

DOCUMENTO
TECNICO

Enrico Vaudano
Maria Carla Cravero
Christos Tsolakis
Cristina Ponte
M.D.C. Pazo Alvarez
Federica Bonello

*CRA - Istituto Sperimentale per
 l'Enologia - Asti*



*Da sinistra:
 M.D.C. Pazo
 Alvarez e
 C. Tsolakis*

LA CROATINA E IL CISTERNA D'ASTI DOC: CARATTERIZZAZIONE E PROVE DI VINIFICAZIONE E AFFINAMENTO

La Croatina è la base ampelografica di una delle ultime Doc del Piemonte, il Cisterna d'Asti Doc. Questa ricerca ha studiato le caratteristiche varietali dell'uva e del vino ottenuto arrivando a tracciarne un profilo chimico e sensoriale. Le prove tecnologiche impostate hanno potuto saggiare l'evoluzione dei vini in diverse condizioni di vinificazione e di affinamento.

Introduzione

Il debutto nella vendemmia 2002 della denominazione d'origine Cisterna d'Asti ha focalizzato l'attenzione su un vitigno autoctono, la Croatina, originario delle regioni nord occidentali del nostro paese e presente in Piemonte da secoli. Sebbene ampiamente diffusa in altre zone viticole quali l'Oltrepò Pavese e il Piacentino, in Piemonte la Croatina è oggi relegata nell'area del nord della regione ed in una piccola zona,

compresa nel nuovo disciplinare, posta tra il Roero e l'Astigiano. La base ampelografica del Cisterna d'Asti è composta dal vitigno Croatina per non meno dell'80% ed è permesso l'uso di altre varietà a bacca rossa non aromatiche per un massimo del 20%.

L'esordio della denominazione d'origine è coinciso con l'avvio di uno studio finanziato dalla Regione Piemonte e condotto dall'Istituto Sperimentale per l'Enologia di Asti (ISEn) e dall'Associa-

zione Vignaioli Cisternesi dal titolo "Caratterizzazione chimico-sensoriale del vino ottenuto dal vitigno Croatina prodotto nella zona di Cisterna d'Asti (Cisterna d'Asti doc) e miglioramento della tecnologia di vinificazione e affinamento".

La ricerca biennale, conclusasi nel 2004 si è proposta due obiettivi principali. Il primo è stato quello di arrivare alla caratterizzazione dell'uva Croatina e del vino che da essa deriva attraverso analisi chimiche e sensoriali.



Tab. 1 - Protocollo delle prove tecnologiche

| Vinificazione 2002 | Affinamenti 2002 | |
|---|------------------|---|
| Tradizionale (TESTE) | T | affinamento tradizionale in acciaio: 4 travasi all'aria |
| | Tmox | affinamento con microossigenazione: 4 mg/l/ mese per 5 mesi |
| | Tbq | affinamento in barrique con 1 travaso all'aria |
| Criomacerazione prefermentativa e estrazione differita (CRIO) | C | affinamento tradizionale in acciaio: 4 travasi all'aria |
| | Cmox | affinamento con microossigenazione: 4 mg/l/ mese per 5 mesi |
| | Cbq | affinamento in barrique con 1 travaso all'aria |
| Vinificazione 2003 | Affinamenti 2003 | |
| Tradizionale (TESTE) | T | affinamento tradizionale in acciaio: 4 travasi all'aria |
| | Tmox | affinamento con microossigenazione 6 mg/l/ mese per 5 mesi |
| | Tf | affinamento sulle fecce con batonnage per 5 mesi |
| Criomacerazione prefermentativa e estrazione differita (CRIO) | C | affinamento tradizionale in acciaio: 4 travasi all'aria |
| | Cmox | affinamento con microossigenazione 6 mg/l/ mese per 5 mesi |
| | Cf | affinamento sulle fecce fini con batonnage per 5 mesi |

Tab. 2 - Determinazione di pH, acidità totale, zuccheri in grado Brix nei tre campionamenti della vendemmia 2002

| I° Camp. vigneti | Acidità totale | | | II° Camp. vigneti | Acidità totale | | | III° Camp. vigneti | Acidità totale | | |
|------------------|----------------|-------|-------|-------------------|----------------|-------|-------|--------------------|----------------|-------|-------|
| | pH | (g/L) | Brix° | | pH | (g/L) | Brix° | | pH | (g/L) | Brix° |
| 1 | 3,22 | 7,6 | 19,6 | 1 | 3,18 | 7,8 | 20,0 | 1 | 3,20 | 6,9 | 20,6 |
| 2 | nd | nd | nd | 2 | 3,22 | 8,2 | 20,2 | 2 | 3,25 | 7,3 | 21,0 |
| 3 | 3,21 | 7,4 | 20,2 | 3 | 3,22 | 6,7 | 21,2 | 3 | 3,23 | 7,3 | 20,0 |
| 4 | 3,18 | 9,6 | 17,0 | 4 | 3,14 | 8,3 | 18,4 | 4 | 3,17 | 8,7 | 19,4 |
| 5 | 3,10 | 10,4 | 18,6 | 5 | 3,17 | 9,6 | 20,0 | 5 | 3,15 | 9,1 | 21,2 |
| 6 | 3,15 | 7,6 | 20,6 | 6 | 3,24 | 7,1 | 21,6 | 6 | 3,16 | 7,5 | 20,6 |
| 7 | 3,10 | 8,6 | 18,4 | 7 | 3,18 | 8,4 | 19,6 | 7 | 3,17 | 7,7 | 20,8 |
| 8 | 3,15 | 8,0 | 19,6 | 8 | 3,21 | 7,9 | 20,6 | 8 | 3,17 | 7,6 | 21,1 |
| media | 3,16 | 8,5 | 19,1 | media | 3,20 | 8,0 | 20,2 | media | 3,19 | 7,8 | 20,6 |
| dev std | 0,05 | 1,14 | 1,23 | dev std | 0,03 | 0,88 | 0,99 | dev std | 0,04 | 0,76 | 0,61 |

Il secondo, conseguente al primo, e di tipo tecnologico, ha mirato invece a sperimentare nuove tecniche di vinificazione e di affinamento con lo scopo di migliorare le caratteristiche sensoriali del prodotto finale ed esaltarne le potenzialità.

Materiali e metodi

La caratterizzazione polifenolica delle uve. La prima fase del progetto è iniziata con la caratterizzazione chimica dell' uva Croatina; l'obiettivo di questa fase è stato quello di identificare le caratteristiche polifenoliche correlate alla varietà.

Sono stati selezionati otto vigneti di Croatina di altrettanti produttori; su questi so-

no state eseguite le analisi sulle uve durante la maturazione nelle annate 2002 e 2003. Accanto ai classici indici di maturazione quali zuccheri (determinati come solidi solubili in gradi Brix), acidità totale e pH è stata determinata anche la concentrazione e l'estraibilità delle diverse classi polifenoliche. I parametri relativi all'estraibilità sono serviti sia per valutare eventuali influenze varietali sui fenomeni di estrazione sia per determinare il momento migliore per la vendemmia e la vinificazione, oggetto delle successive prove tecnologiche.

La caratterizzazione chimico-sensoriale dei vini in commercio. Contemporaneamente allo studio sulle uve è stata svolta una indagine sui

vini prodotti da Croatina nella zona al momento dell'inizio della ricerca.

Allo scopo sono stati individuati, tra i vini del commercio a base Croatina della vendemmia 2001, i prodotti più tipici, utilizzando un panel di degustatori non addestrati, in gran parte produttori, scelti nel territorio di Cisterna d'Asti ed in possesso di conoscenze storiche sui caratteri di questo vino. I prodotti ritenuti più tipici (che sono stati valutati dal panel anche come i migliori dal punto di vista sensoriale) sono stati poi oggetto di analisi chimiche e sensoriali svolte presso l'ISEN.

Successivamente, le informazioni preliminari sono state confermate ed ampliate utilizzando i vini prodotti durante le prove tecnologiche, ef-



Tab. 3 - Determinazione di pH, acidità totale, zuccheri in grado Brix nei tre campionamenti della vendemmia 2003

| I° Camp. vigneti | Acidità totale | | | II° Camp. vigneti | Acidità totale | | | III° Camp. vigneti | Acidità totale | | |
|------------------|----------------|-------|-------|-------------------|----------------|-------|-------|--------------------|----------------|-------|-------|
| | pH | (g/L) | Brix° | | pH | (g/L) | Brix° | | pH | (g/L) | Brix° |
| 1 | 3,32 | 6,8 | 22,0 | 1 | 3,40 | 6,3 | 22,0 | 1 | 3,45 | 6,5 | 23,8 |
| 2 | 3,34 | 6,8 | 23,8 | 2 | 3,37 | 6,8 | 24,6 | 2 | 3,44 | 5,9 | 24,8 |
| 3 | 3,37 | 5,8 | 22,9 | 3 | 3,43 | 5,6 | 23,2 | 3 | 3,48 | 5,4 | 24,2 |
| 4 | 3,37 | 6,8 | 23,2 | 4 | 3,36 | 6,4 | 24,2 | 4 | 3,41 | 6,4 | 24,8 |
| 5 | 3,30 | 7,2 | 23,4 | 5 | 3,30 | 6,5 | 24,0 | 5 | 3,42 | 6,6 | 25,0 |
| 6 | 3,38 | 6,7 | 23,0 | 6 | 3,29 | 7,0 | 24,0 | 6 | 3,51 | 5,6 | 23,4 |
| 7 | 3,35 | 6,9 | 23,4 | 7 | 3,39 | 6,4 | 24,4 | 7 | 3,45 | 5,9 | 25,0 |
| 8 | 3,48 | 7,5 | 23,0 | 8 | 3,49 | 6,4 | 24,1 | 8 | 3,36 | 6,4 | 25,0 |
| media | 3,35 | 6,7 | 23,1 | media | 3,37 | 6,5 | 24,1 | media | 3,46 | 6,0 | 24,5 |
| dev std | 0,05 | 0,50 | 0,53 | dev std | 0,07 | 0,43 | 0,84 | dev std | 0,05 | 0,45 | 0,62 |

Tab. 4 - Acidi idrossicinnamiltartarici delle bucce delle uve al 3° campionamento 2002 (mg/kg uva)

| Vigneti | Acido cis caffeil tartarico | Acido trans caffeil tartarico | Acido cis p-cumaril tartarico | Acido trans p-cumaril tartarico | Acido trans ferulil tartarico | caffeil tartarico/p-cumaril tartarico |
|---------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 1,4 | 29,0 | 5,4 | 25,6 | 0,6 | 0,98 |
| 2 | 1,2 | 31,0 | 6,4 | 27,0 | 0,8 | 0,97 |
| 3 | 1,4 | 34,5 | 6,3 | 29,9 | 0,7 | 0,99 |
| 4 | 1,0 | 32,4 | 6,1 | 29,8 | 1,0 | 0,93 |
| 5 | 1,2 | 26,8 | 5,5 | 23,7 | 0,6 | 0,96 |
| 6 | 1,2 | 31,3 | 5,0 | 27,9 | 0,8 | 0,99 |
| 7 | 1,1 | 30,1 | 4,8 | 24,0 | 0,7 | 1,08 |
| 8 | 0,9 | 29,8 | 4,6 | 22,8 | 0,6 | 1,12 |
| media | 1,2 | 30,6 | 5,5 | 26,3 | 0,7 | 1,0 |
| dev std | 0,2 | 2,3 | 0,7 | 2,7 | 0,1 | 0,1 |

fettuate in condizioni controllate presso la cantina sperimentale dell'Istituto.

Vinificazione e affinamento

Le prove di vinificazione e di affinamento sono state allestite nelle vendemmie 2002 e 2003.

Scopo di questa fase è stato valutare l'impatto di una tecnica di vinificazione innovativa e di diverse modalità di affinamento, sulle caratteristiche chimico-sensoriali prestando particolare attenzione alle sensazioni di amaro e astringenza frequenti nei vini prodotti da uve Croatina.

Alla vendemmia le uve provenienti dagli otto vigneti selezionati sono stati suddivisi in due aliquote ed avviate alla pigiatura. Si sono confrontate una tecnica di fermentazione tradizionale (7 giorni di macerazione con 2 rimontaggi al

giorno) con una tecnica innovativa, che prevedeva una macerazione prefermentativa di 24 ore a freddo (criomacerazione) e l'estrazione differita della componente antocianica. Questa tecnica, già sperimentata con successo in molte altre varietà (Di Stefano *et al.*, 2002), ha lo scopo di stabilizzare il colore evitando eccessivi fenomeni di ossidazione e precipitazione e contemporaneamente aumentare l'estrazione sia dei polifenoli sia di molecole responsabili dell'aroma varietale.

L'impostazione degli affinamenti è stata dettata oltre che dalla necessità di ottenere vini più morbidi ed eleganti, anche dall'esigenza di valutare la tenuta all'invecchiamento in diverse condizioni.

Il protocollo per la vendemmia 2002 ha previsto, per ognuna delle due vinificazioni, tre affinamenti diversi: un affinamento tradizionale in contenitori di acciaio, un affi-

namento con microossigenazione e uno con permanenza del vino in barrique per 6 mesi. Il vino è stato posto in bottiglia 12 mesi dopo l'inizio dell'affinamento.

Nella vendemmia 2003 il protocollo degli affinamenti è stato modificato: è stato eliminato l'affinamento in barrique ed introdotto l'affinamento sulle fecce fini, allo scopo di valutarne gli effetti sulla percezione dell'astringenza e dell'amaro. E' ampiamente riportato in letteratura (ad es. Escot *et al.*, 2001) un effetto di "ammorbidimento", unito ad un aumento globale di volume al gusto, dovuto a questa tecnica di affinamento applicata a vini ottenuti da varietà ricche in tannini.

Anche per il 2003 l'imbottigliamento è avvenuto un anno dopo l'inizio dell'affinamento.

Le condizioni di affinamento sono descritte in modo dettagliato in Tab. 1.



Tab. 5 - Acidi idrossicinnamiltartarici delle bucce delle uve del 3° campionamento 2003 (mg/kg di uva)

| Vigneti | Acido cis caffeil tartarico | Acido trans caffeil tartarico | Acido cis p-cumaril tartarico | Acido trans p-cumaril tartarico | Acido trans ferulil tartarico | caffeil tartarico/ p-cumaril tartarico |
|---------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 1 | 0,7 | 42,5 | 5,9 | 32,0 | 1,4 | 1,14 |
| 2 | 0,6 | 33,0 | 4,1 | 25,1 | 1,1 | 1,15 |
| 3 | 0,6 | 33,7 | 3,6 | 25,0 | 1,1 | 1,20 |
| 4 | 0,6 | 28,8 | 4,5 | 26,1 | 0,8 | 0,96 |
| 5 | 0,7 | 36,0 | 4,6 | 27,4 | 0,9 | 1,15 |
| 6 | 0,4 | 28,7 | 2,6 | 13,0 | 0,0 | 1,87 |
| 7 | 0,6 | 32,8 | 4,2 | 26,5 | 0,9 | 1,09 |
| 8 | 0,6 | 40,4 | 5,1 | 32,1 | 1,2 | 1,10 |
| media | 0,6 | 34,5 | 4,3 | 25,9 | 0,9 | 1,2 |
| dev std | 0,1 | 5,0 | 1,0 | 5,9 | 0,4 | 0,3 |

Tab. 6 - Flavonoli delle bucce delle uve del 3° campionamento 2002 (mg/kg uva)

| Vigneti | miricetina glucoside | quercetina glucuronide | quercetina glucoside | campferolo glucuronide | Campferolo glucoside | quercetina glucoside/ quercetina glucuronide |
|---------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|---|
| 1 | 18,3 | 9,3 | 23,3 | 4,8 | 16,9 | 2,5 |
| 2 | 18,2 | 13,4 | 32,9 | 4,2 | 18,0 | 2,5 |
| 3 | 40,6 | 30,0 | 88,8 | 13,9 | 42,8 | 3,0 |
| 4 | 18,0 | 13,5 | 34,2 | 4,6 | 19,6 | 2,5 |
| 5 | 25,5 | 19,6 | 54,2 | 8,4 | 26,2 | 2,8 |
| 6 | 21,4 | 7,7 | 26,7 | 5,7 | 20,3 | 3,5 |
| 7 | 22,9 | 17,1 | 31,3 | 5,6 | 19,0 | 1,8 |
| 8 | 30,4 | 28,7 | 47,8 | 6,3 | 22,7 | 1,7 |
| media | 24,4 | 17,4 | 42,4 | 6,7 | 23,2 | 2,5 |
| dev std | 7,8 | 8,3 | 21,4 | 3,2 | 8,4 | 0,6 |

Analisi eseguite

Metodi di analisi. Per la determinazione dei polifenoli delle uve sono stati seguiti i metodi messi a punto da Di Stefano e Cravero (1991) e successive modifiche (Di Stefano *et al.*, 2002).

Le analisi dei polifenoli dei vini sono state effettuate come riportato da Di Stefano *et al.*, (1989) e Di Stefano e Cravero (1989) con opportune modifiche (Di Stefano *et al.*, 1997).

Le analisi sensoriali sono state condotte dal gruppo di assaggio dell'ISEN.

Per i test descrittivi si è messa a punto una scheda a ruota con scale astrutturate (62 mm di lunghezza), con descrittori scelti con il metodo della lista pre-determinata sui vini del commercio e verificati sui vini sperimentali. Si

è utilizzata la lista dei descrittori olfattivi di Guinard-Noble, modificata e integrata per i descrittori del colore e del gusto, ampiamente utilizzata in lavori sperimentali precedenti (Ubigli, 2004). I descrittori sono stati scelti in funzione delle frequenze di identificazione, per quelli di secondo livello si è considerata come soglia 39, derivante dal numero degli assaggiatori per il numero dei vini/2, (cioè $(13 \times 6)/2=78/2=39$).

I vini delle prove sperimentali sono stati sottoposti a test discriminanti (duo-trio test) e a test descrittivi. Per i vini 2003 contemporaneamente ad ogni duo-trio test all'assaggiatore si chiedeva di indicare, con un confronto a coppie, quale dei due vini a confronto era più amaro e più astringente. Per i vini in barrique del 2002 nella scheda a ruota è stato inserito il descrittore "Boisée". I vini 2002 sono

stati assaggiati a giugno e dicembre 2003 e a maggio 2004, mentre i vini 2003 a luglio e novembre 2004. I risultati sono stati elaborati con ANOVA e test di Duncan ($p=95\%$). Ad ogni controllo i vini sperimentali sono stati anche sottoposti a test dell'ordinamento per la gradevolezza (elaborazione con test di Friedman, $p=95\%$).

Risultati della ricerca

La caratterizzazione polifenolica delle uve. In Tab. 2 e 3 sono indicati i valori riferiti ai tre campionamenti effettuati negli 8 vigneti, relativi a zuccheri (determinati come solidi solubili in gradi Brix), acidità totale e pH nelle 2 annate prese in esame.

I parametri riferiti alla vendemmia 2002 (i campionamenti sono stati eseguiti in

data 23 e 30 settembre 2002 ed in corrispondenza della vendemmia, l'8 ottobre 2002) mostrano incrementi lineari per quanto riguarda l'accumulo di zuccheri: partendo da una media di 19.1 °Brix si arriva, alla vendemmia, ad una media di 20.6 °Brix.

L'acidità totale decresce in media da 8.50 g/L in acido tartarico, a 7.78 g/L.

Questi dati, sommati all'osservazione del pH, che al terzo campionamento ha un valore medio di 3.19, sono coerenti con il carattere qualitativo medio della vendemmia 2002. Anche per la vendemmia 2003 sono stati effettuati 3 campionamenti sulle uve prima della pigiatura iniziati il 2 settembre e terminati con la vendemmia il 15 settembre 2003. È da ricordare il largo anticipo (circa 20 giorni) della vendemmia e quindi dei campionamenti rispetto alla vendemmia 2002.



Tab. 7 - Flavonoli delle bucce delle uve al 3° campionamento 2003 (mg/kg di uva)

| Vigneti | miricetina glucoside | quercetina glucuronide | quercetina glucoside | campferolo glucuronide | Campferolo glucoside | quercetina glucoside/quercetina glucuronide |
|---------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|---|
| 1 | 18,3 | 9,3 | 23,3 | 4,8 | 16,9 | 2,5 |
| 1 | 22,1 | 22,0 | 26,4 | 0,0 | 16,2 | 1,2 |
| 2 | 33,6 | 37,5 | 49,1 | 1,4 | 22,3 | 1,3 |
| 3 | 23,5 | 28,4 | 30,9 | 0,0 | 20,1 | 1,1 |
| 4 | 41,3 | 42,3 | 65,9 | 0,8 | 30,4 | 1,6 |
| 5 | 23,2 | 21,6 | 30,0 | 0,0 | 17,3 | 1,4 |
| 6 | 17,8 | 33,5 | 40,1 | 0,0 | 17,2 | 1,2 |
| 7 | 37,0 | 47,8 | 55,3 | 0,9 | 23,3 | 1,2 |
| 8 | 35,3 | 37,9 | 44,1 | 0,0 | 20,6 | 1,2 |
| media | 29,2 | 33,9 | 42,7 | 0,4 | 20,9 | 1,3 |
| dev std | 8,6 | 9,4 | 13,7 | 0,5 | 4,6 | 0,2 |

Tab. 8 - Flavani dei semi al 3° campionamento 2002 (mg/kg uva)

| Vigneti | proantocianidina B1 | proantocianidina B3 | (+) - catechina | proantocianidina B4 | proantocianidina B2 | (-) - epicatechina | proantocianidina B2 gallato | (-) - epicatechina gallato | (+) - catechina/(-) - epicatechina |
|---------|---------------------|---------------------|-----------------|---------------------|---------------------|--------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| 1 | 5,1 | 20,7 | 135,1 | 20,0 | 53,6 | 151,9 | 24,9 | 14,4 | 0,9 |
| 2 | 2,7 | 13,0 | 59,4 | 18,3 | 27,6 | 58,8 | 11,4 | 0,0 | 1,0 |
| 3 | 2,8 | 27,8 | 106,6 | 24,6 | 41,5 | 104,0 | 17,8 | 15,0 | 1,0 |
| 4 | 3,5 | 18,9 | 92,0 | 21,8 | 34,5 | 70,2 | 23,8 | 7,5 | 1,3 |
| 5 | 2,5 | 26,3 | 120,0 | 22,6 | 33,3 | 107,7 | 15,5 | 15,0 | 1,1 |
| 6 | 2,6 | 14,7 | 69,3 | 13,1 | 30,3 | 83,4 | 13,7 | 4,8 | 0,8 |
| 7 | 1,9 | 24,1 | 115,6 | 26,7 | 36,9 | 111,2 | 25,5 | 22,6 | 1,0 |
| 8 | 2,2 | 24,1 | 146,9 | 14,1 | 41,7 | 98,5 | 16,2 | 16,5 | 1,5 |
| media | 2,9 | 21,2 | 105,6 | 20,1 | 37,4 | 98,2 | 18,6 | 12,0 | 1,1 |
| dev std | 1,0 | 5,4 | 30,5 | 4,8 | 8,2 | 28,6 | 5,4 | 7,3 | 0,2 |

Il lungo periodo di siccità che ha caratterizzato l'estate 2003 si riflette nei valori analitici di zuccheri, acidità totale e pH rilevati nelle uve campionate (Tab. 3)

Sono stati registrati valori superiori per quanto riguarda l'accumulo degli zuccheri rispetto alla vendemmia 2002 con valori medi degli otto appezzamenti che hanno raggiunto valori di 24,5 °Brix al terzo campionamento. L'acidità totale passa da una media di 6,80 g/L a 6,08 g/L rimanendo comunque entro valori accettabili; il pH, di conseguenza risulta più elevato rispetto all'annata 2002 con valori medi al terzo campionamento di 3,46.

L'analisi della componente polifenolica totale ed estraibile nei 3 campionamenti permette di trarre spunti interessanti di tipo tecnologico e di caratterizzazione varietale.

Per quanto riguarda la ven-

demmia 2002 (Fig.1) sono stati determinati, al 3° campionamento (vendemmia) valori di antociani totali, oscillanti da un minimo di 875 ad un massimo di 1612 mg/Kg con una media degli 8 appezzamenti intorno a 1100 mg/Kg.

Alla vendemmia il valore medio in flavonoidi totali delle bucce è di 3400 mg/Kg mentre la sola componente tannica, indicata come indice di proantocianidine, arriva a 2800 mg/Kg. Il valore del rapporto tra i dati dei polifenoli totali determinati alla vendemmia (circa 1800 mg/Kg) e delle proantocianidine riscontrato nei polifenoli delle bucce è inferiore a 1, similmente a Nebbiolo e Freisa e diversamente da vitigni quali il Barbera.

Nei semi è stato rilevato un contenuto in flavonoidi totali medio di circa 2000 mg/Kg alla pigiatura.

Considerato l'andamento climatico non favorevole dell'estate 2002, questi valori caratterizzano la Croatina, coltivata nel territorio di Cisterna d'Asti, come una varietà con potenziale polifenolico elevato.

L'analisi della componente polifenolica nei 3 campionamenti 2003 ne conferma l'ottima concentrazione già rilevata nell'annata 2002. La Fig. 2 mostra che il tenore in flavonoidi totali delle bucce alla pigiatura (3° campionamento) raggiunge il valore medio di 4500 mg/Kg, quello delle proantocianidine 4000 mg/Kg. Nei semi è stato rilevato alla pigiatura un contenuto medio di flavonoidi di circa 4600 mg/Kg.

Il parametro associato al colore, cioè il tenore in antociani totali determinato nelle bucce, risulta simile a quello rilevato negli stessi appezzamenti nella vendemmia pre-

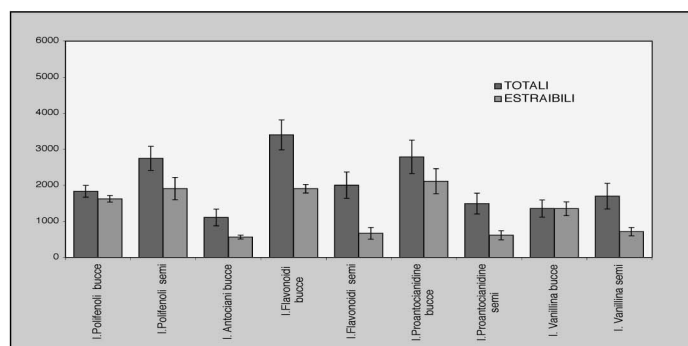
cedente, a fronte di tenori in flavonoidi e proantocianidine molto superiore nella vendemmia 2003. Questo dato, che è stato riscontrato anche in altre varietà, indica come le temperature eccezionali dell'estate 2003, unite ad una condizione di siccità permanente, abbiano, da una parte bloccato parzialmente la sintesi dei polifenoli e, dall'altra, causato, con la disidratazione dell'acino, una concentrazione degli stessi, determinando così un inconsueto rapporto tra le concentrazioni di antociani e flavani.

Un dato interessante si deduce dalla ripartizione delle proantocianidine: esse risultano maggiormente distribuite nelle bucce, diversamente da altre varietà piemontesi ricche in tannini quali il Nebbiolo. Il rapporto medio tra la concentrazione delle proantocianidine delle bucce e quelle dei semi è, nel 2002, di circa 1,8.



Tab. 9 - Flavani dei semi al 3° campionamento 2003 (mg/kg di uva)

| Vigneti | proantocianidina B1 | proantocianidina B3 | (+) - catechina | proantocianidina B4 | proantocianidina B2 | (-) - epicatechina | proantocianidina B2 gallato | (-) - epicatechina gallato | (+) - catechina/(-) - epicatechina |
|---------|---------------------|---------------------|-----------------|---------------------|---------------------|--------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| 1 | 9,5 | 29,8 | 189,3 | 20,0 | 23,4 | 177,6 | 33,7 | 20,8 | 1,1 |
| 2 | 14,3 | 34,0 | 223,3 | 31,3 | 63,0 | 232,5 | 40,4 | N.D. | 1,0 |
| 3 | 13,7 | 27,9 | 122,0 | N.D. | 29,1 | 154,4 | 16,8 | 29,1 | 0,8 |
| 4 | 18,9 | 30,4 | 150,5 | 33,6 | 19,4 | 183,4 | 37,0 | 11,5 | 0,8 |
| 5 | 14,2 | 42,5 | 196,2 | 29,1 | 50,5 | 203,7 | 36,9 | 23,1 | 1,0 |
| 6 | 16,5 | 45,8 | 159,6 | 17,5 | 49,4 | 187,8 | 29,0 | 7,1 | 0,9 |
| 7 | 13,6 | 44,5 | 192,6 | 19,1 | 42,6 | 185,6 | 34,1 | 24,0 | 1,0 |
| 8 | 15,5 | 45,6 | 233,5 | 24,0 | 44,3 | 191,2 | 32,3 | 7,2 | 1,2 |
| media | 14,5 | 37,6 | 183,4 | 24,9 | 40,2 | 189,5 | 32,5 | 17,5 | 1,0 |
| dev std | 2,7 | 7,8 | 37,4 | 6,4 | 15,0 | 22,3 | 7,2 | 8,8 | 0,1 |

Fig. 1 - Determinazione di alcune classi polifenoliche totali ed estraibili al 3° campionamento della vendemmia 2002 (mg/kg di uva)

Anche nell'annata 2003 è confermata la prevalenza delle proantocianidine della buccia rispetto a quelle dei semi con un rapporto di circa 1.5 (4000 mg/Kg circa delle bucce rispetto a 2800 mg/Kg dei semi). La ripartizione delle proantocianidine può essere considerata quindi una caratteristica varietale.

Per le due annate in esame, nei tre campionamenti sono stati, inoltre, determinati i tenori in flavani monomeri delle bucce con il metodo della reattività alla vanillina (dati non riportati). Rapportando questo valore con quello delle proantocianidine, è stata osservata una costante diminuzione (mediamente da 0.54 a 0.49 per il 2002 e da 0.42 a 0.39 per il 2003). Il decremento delle forme monomere è una conseguenza delle polimerizzazioni che avvengono già a livello della buccia durante la maturazione; queste possono avere anche una conseguenza sensoriale, dimi-

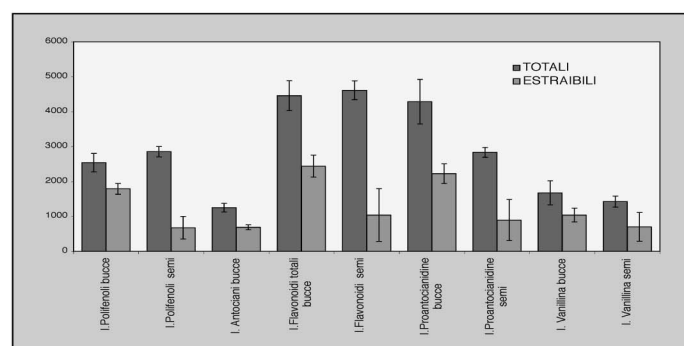
nuendo le sensazioni di astringenza e di amaro.

È, inoltre da sottolineare come, nella vendemmia 2003, questo rapporto sia sensibilmente inferiore a quello riscontrato nell'annata 2002 (alla vendemmia 0.39 rispetto a 0.49), mostrando l'influenza climatica, ed in particolare l'effetto degli stress termici e idrici, sui fenomeni di polimerizzazione.

Estraibilità dei polifenoli

Parallelamente alla quantificazione delle varie classi di polifenoli presenti nell'uva, sono stati determinati gli stessi composti derivati da un'estrazione che simula ciò che avviene durante la macerazione.

I dati, messi in rapporto con i valori ottenuti con estrazione totale, permettono di ottenere un indice di estraibilità delle varie classi di

Fig. 2 - Determinazione di alcune classi polifenoliche totali ed estraibili al 3° campionamento della vendemmia 2003 (mg/kg di uva)

composti fenolici.

Durante i campionamenti della vendemmia 2002 (Fig. 3) si è osservata un'estraibilità crescente per quanto riguarda l'indice di antociani; mediamente si è passati dal 43% del primo campionamento al 52% della pigiatura (Fig. 2). Tale valore è risultato coerente con quanto ottenuto poi con la vinificazione vera e propria.

L'estraibilità dei flavonoidi delle bucce è passata da 38% al 57%, mentre quella dei semi non è stata lineare e alla vendemmia si è ottenuto un valore medio del 34%; anche il valore determinato alla svinatura è coerente con le previsioni di estraibilità.

Per quanto riguarda i campionamenti della vendemmia 2003 (Fig. 4), si è osservata un'estraibilità sostanzialmente stabile degli antociani: alla pigiatura si sono ottenuti valori medi del 54%, leggermente superiori all'annata 2002. Questo valore è risulta-

to leggermente inferiore rispetto a quanto ottenuto, in seguito, con la vinificazione vera e propria.

L'estraibilità dei flavonoidi delle bucce è rimasta anch'essa stabile intorno al 53%, inferiore al 2002, mentre per quanto riguarda l'estraibilità dei flavonoidi dei semi alla vendemmia si è ottenuto un valore medio del 27% con un'omogeneità tra gli appezzamenti inferiore al 2002.

Il valore dei flavonoidi determinato nei vini alla svinatura è coerente con tali previsioni di estraibilità.

Particolare interesse rivelano i valori di estraibilità delle proantocianidine alla pigiatura che risultano molto più elevati nelle bucce rispetto ai semi. Questo fenomeno, sommato alla minor concentrazione di queste molecole nei vinaccioli, determina la bassa percentuale dei tannini provenienti dai semi sul totale dei tannini estratti dal tampone che simula il vino, con un



Fig. 3 - Percentuale di estraibilità dei flavonoidi dei semi e delle bucce e degli antociani delle bucce nei tre campionamenti della vendemmia 2002

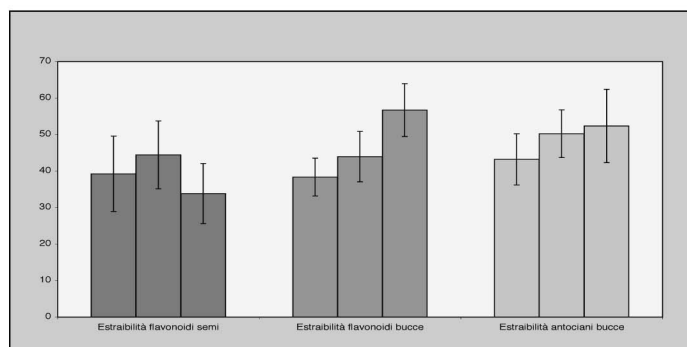


Fig. 4 - Percentuale di estraibilità dei flavonoidi dei semi e delle bucce e degli antociani delle bucce nei tre campionamenti della vendemmia 2003

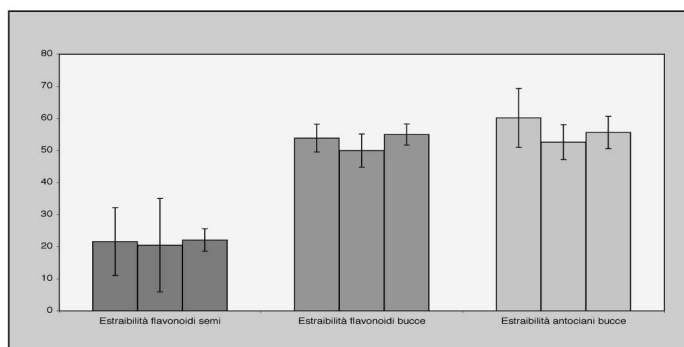


Fig. 5 - Profilo percentuale degli antociani monomeri determinati negli otto vigneti al 3° campionamento della vendemmia 2002

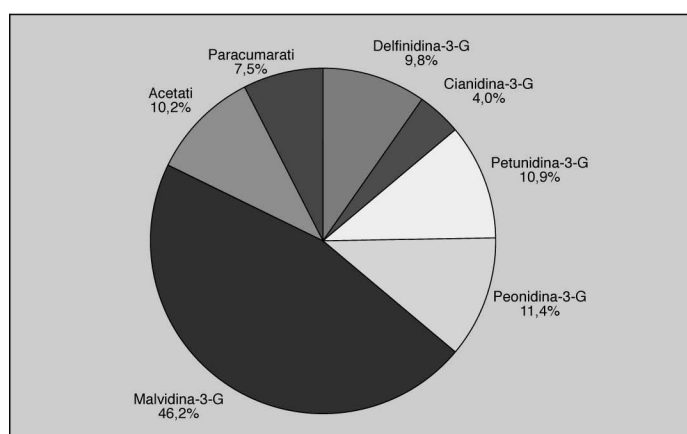
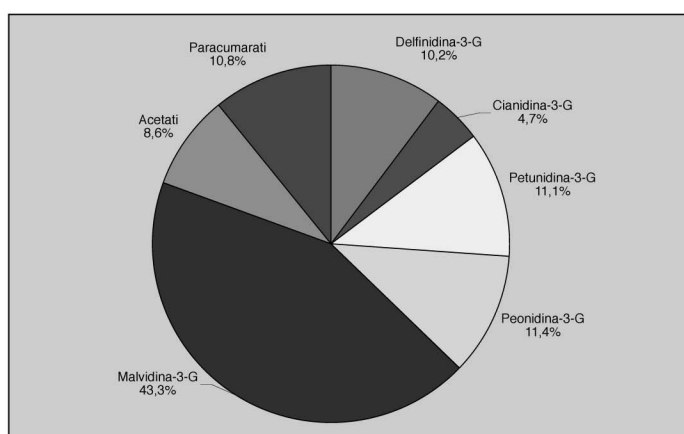


Fig. 6 - Profilo percentuale degli antociani monomeri determinati negli otto vigneti al 3° campionamento della vendemmia 2003



contributo pari al 25-30 % nelle 2 vendemmie. Queste considerazioni sono confermate osservando l'estraibilità dei flavonoidi nelle bucce e nei vinaccioli.

Il maggiore accumulo e la maggiore estraibilità di proantocianidine nelle bucce porta a comprendere come siano importanti le reazioni di polimerizzazione a carico dei flavani messe in evidenza precedentemente. Durante la maturazione, infatti, il grado di polimerizzazione dei tannini delle bucce, che sono la parte preponderante dei tannini estraibili dall'uva Croatina, tende ad aumentare. Il risultato è l'estrazione durante la vinificazione di tannini "più morbidi" e presumibilmente l'ottenimento di un vino che inizia la fase di affinamento con caratteristiche di eleganza superiori.

Il profilo degli antociani monomeri (Figg. 5 e 6), ese-

guito al 3° campionamento nelle due annate risulta simile. Esso mostra una maggioranza di composti trisostituiti nell'anello laterale con prevalenza della malvidina-3-glucoside; la delfinidina-3-glucoside appare, mediamente, meno rappresentata della petunidina-3-glucoside mentre la peonidina-3-glucoside e la petunidina-3-glucoside si equivalgono. La cianidina-3-glucoside è in tutti i campioni l'antociano presente in percentuali minori.

L'analisi degli antociani monomeri, discriminante sotto il profilo varietale, è interessante anche da un punto di vista tecnologico. Essa rivela, infatti, che la Croatina, ricca in antociani trisostituiti, quali la malvidina-3-glucoside, possiede un colore che, durante la fase di pigiatura e vinificazione, risulta più stabile e meno suscettibile alle ossidazioni rispetto ad altre va-

rietà quali il Nebbiolo.

Il profilo degli acidi idrossicinnamici legati all'acido tartarico delle bucce può dare altre indicazioni sulle caratteristiche varietali del vitigno. Nella presente esperienza, tuttavia, si sono ottenuti dati leggermente discordanti. Come si può osservare in Tab. 4, nel 2002 il rapporto fra i contenuti degli acidi caffeil tartarico e p-cumaril tartarico (CTA/p-CuTA) è minore di 1, tranne nei campioni derivanti dai vigneti 7 e 8 in cui si osserva invece una leggera prevalenza del caffeiltartarico.

Nella vendemmia 2003, l'analisi degli acidi idrossicinnamici legati all'acido tartarico delle bucce (Tab. 5) rivela che il rapporto fra i contenuti degli acidi caffeiltartarico e p-cumariltartarico (CTA/p-CuTA) si discosta rispetto alla vendemmia 2002 a causa di un maggior accumulo di acido trans-caffeiltartarico.

Tra i flavonoli determinati alla vendemmia 2002 (Tab. 6) il tenore di miricetina-3-glucoside è compreso tra il 19 e il 25% del totale di queste molecole. In tutti i campioni la concentrazione di miricetina-3-glucoside è minore di quella della quercetina totale (quercetina glucoside + quercetina glucuronide). Il rapporto tra le due forme di quercetina è, in media, di 2.5.

Nella vendemmia 2003 (Tab. 7) il tenore di miricetina-3-glucoside è compreso tra il 16 e il 26% dei flavonoli totali, simile perciò all'annata precedente. Anche nel 2003 la concentrazione di miricetina-3-glucoside è minore di quella della quercetina totale. Il campferolo è presente in bassissima concentrazione rispetto al 2002 ed il rapporto tra le due forme di quercetina è inferiore (in media 1.3), rivelando così l'influenza dell'annata.



Tab. 10 - Valori analitici dei vini selezionati in commercio

| | Azienda 1 | Azienda 2 | Azienda 3 | Azienda 4 | Azienda 5 | Azienda 6 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Alcool% | 12,36 | 13,00 | 12,98 | 12,84 | 12,73 | 13,18 |
| Estratto g/L | 31,0 | 31,8 | 26,1 | 27,6 | 25,5 | 25,3 |
| AC.totale g/L | 5,03 | 6,15 | 5,78 | 5,4 | 5,1 | 5,4 |
| AC.volatile g/L | 0,58 | 0,41 | 0,32 | 0,52 | 0,54 | 0,53 |
| pH | 3,56 | 3,63 | 3,32 | 3,42 | 3,62 | 3,45 |
| SO ₂ libera (mg/L) | 10 | tracce | 12 | 6 | tracce | 4 |
| SO ₂ totale (mg/L) | 41 | 16 | 41 | 53 | 16 | 19 |
| I. Proantocianidine (mg/L) | 2134 | 2500 | 2706 | 2109 | 2765 | 2862 |
| I. Vanillina (mg/L) | 912 | 1218 | 1356 | 1052 | 1560 | 1558 |
| V/P | 0,43 | 0,49 | 0,50 | 0,50 | 0,56 | 0,54 |
| I. Polifenoli totali (mg/L) | 1627 | 2031 | 2056 | 1630 | 2083 | 2063 |
| I. Flavonoidi totali (mg/L) | 1341 | 1699 | 1848 | 1413 | 1861 | 1852 |
| I. Antociani totali (mg/L) | 170 | 239 | 296 | 138 | 188 | 228 |
| I. Antociani monomeri (mg/L) | 102 | 99 | 155 | 63 | 110 | 103 |
| Delfinidina-3-G | 7% | 11% | 8% | 8% | 8% | 7% |
| Cianidina-3-G | 1% | 2% | 1% | 1% | 1% | 1% |
| Petunidina-3-G | 9% | 10% | 9% | 9% | 8% | 8% |
| Peonidina-3-G | 6% | 9% | 5% | 5% | 6% | 7% |
| Malvidina-3-G | 58% | 53% | 60% | 59% | 58% | 57% |
| Acetati | 14% | 11% | 11% | 14% | 15% | 15% |
| Paracumarati | 4% | 4% | 6% | 4% | 4% | 5% |
| E ₄₂₀ +E ₅₂₀ | 0,59 | 1,06 | 0,97 | 0,59 | 0,89 | 0,92 |
| E ₄₂₀ /E ₅₂₀ | 0,67 | 0,70 | 0,59 | 0,70 | 0,70 | 0,63 |
| (E ₄₂₀ -E ₅₂₀)/E ₄₂₀ | -0,49 | -0,42 | -0,70 | -0,43 | -0,43 | -0,60 |

Osservando il profilo dei flavani dei semi (Tabb. 8 e 9), si può notare una certa similitudine tra i valori delle 2 annate. Il rapporto catechina/epicatechina, nel caso della Croatina, si mantiene intorno a 1 mentre per quanto riguarda i dimeri, la proantocianidina B2 risulta la più abbondante seguita dalle proantocianidine B3, B4 e B1.

La composizione flavanica dei semi è caratterizzata dalla presenza di gallati, il cui tenore normalmente aumenta con l'aumentare del grado di polimerizzazione. Come risulta dai dati nelle tabelle il gallato della proantocianidina B2 si trova in maggior quantità rispetto al gallato dell'epicatechina.

Caratterizzazione chimico-sensoriale

La caratterizzazione chimico-sensoriale dei vini in commercio. Un gruppo di 6 vini del commercio dell'annata 2001 scelti come precedentemente descritto, sono stati proposti al gruppo di assaggio

dell'Istituto Sperimentale per l'Enologia, con 13 assaggiatori addestrati, cui è stato richiesto di descriverli utilizzando una scheda per la raccolta dei descrittori olfattivi di Guinard-Noble.

Per quanto riguarda il colore i due descrittori scelti sono stati rosso rubino e riflessi violacei. Per gli aspetti olfattivi i descrittori di secondo livello scelti sono stati fiorale, speziato, frutti di bosco, drupe, caramellizzato. Sono presenti anche sentori di vegetale, ma dispersi sul vegetale fresco, secco, e nessuno raggiunge la soglia limite (39).

Sono stati scelti i descrittori: Fiorale, con viola, che è il descrittore di terzo livello più rappresentato; Speziato, con chiodi di garofano, pepe; Frutti di bosco; ciliegia; e Confettura/marmellata per il Caramellizzato.

Tra gli aspetti gustativi sono stati scelti i descrittori acidità, amaro, astringenza, struttura.

I descrittori scelti sono stati rappresentati nel diagramma a ruota di Fig. 7.

Il risultato di questa analisi

sensoriale è stato confrontato successivamente con la degustazione dei vini sperimentali prodotti presso l'Istituto nei due anni di studio; questi hanno confermato la scelta dei descrittori.

Parallelamente all'analisi sensoriale sono state eseguite analisi chimiche sui 6 campioni selezionati dal commercio, riportati in Tab.10.

Sebbene le tecniche di vinificazione e soprattutto di affinamento varino da un produttore all'altro, si possono notare alcune caratteristiche costanti. I tenori polifenolici mostrano mediamente vini di buona e in alcuni casi ottima struttura; buona parte della componente polifenolica è rappresentata dalle proantocianidine, presenti con valori sempre superiori a 2000 mg/L.

Questa caratteristica è confermata dalla scelta, da parte dei degustatori durante l'analisi sensoriale, dei descrittori struttura, astringenza e amaro, tipicamente legati al tenore di tannini del vino.

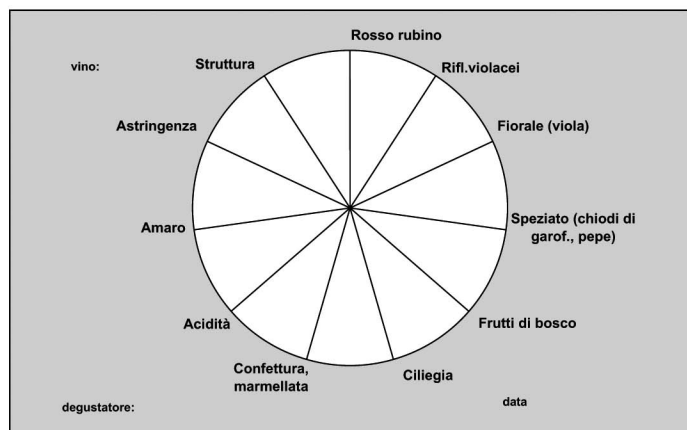
Altra caratteristica peculiare di questi vini è l'intensità

colorante elevata; la somma E₄₂₀+E₅₂₀ risulta mediamente intorno a 0.80. Anche questi valori sono tipicamente correlati con quanto osservato dai degustatori dell'Istituto e soprattutto da quanto riportato dalla degustazione fatta dai produttori durante la prima fase del progetto; questi, basandosi sulle loro conoscenze tradizionali e storiche del vino, hanno indicato come caratteristica tipica un'intensità di colore elevata riservando la loro preferenza verso vini di colore rosso cupo. Il valore degli antociani totali appare ben correlato con quanto detto sopra.

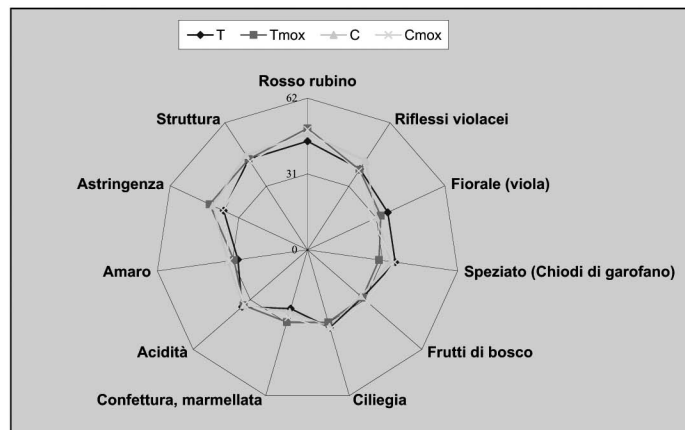
Nei vini analizzati, il profilo degli antociani monomeri mostra la prevalenza di antociani trisostituiti, rappresentati per la quasi totalità da malvidina-3-glucoside, ed una buona percentuale di antociani acilati.

Si deve infine segnalare che, a differenza di quanto si osserva nel Barbera e similmente al Nebbiolo, il rapporto fra gli indici di polifenoli totali e di proantocianidine è minore di uno.

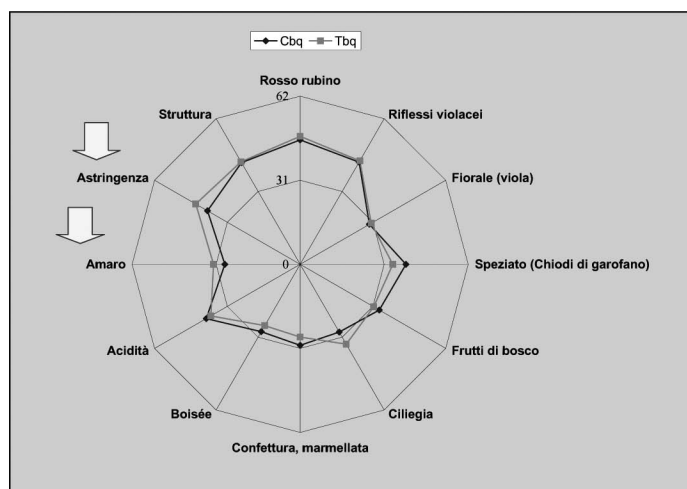


Fig. 7 - Scheda a ruota del Cisterna d'Asti DOC

I descrittori del colore, dell'olfatto e del gusto

Fig. 8 - Profili sensoriali medi dei 4 vini 2002

1° assaggio giugno 2003

Fig. 9 - Profili sensoriali dei vini in barrique 2002

2° assaggio dicembre 2003

La freccia indica differenze significative all'ANOVA e al test di Duncan ($p=95\%$)

Prove tecnologiche le vinificazioni

I risultati ottenuti con la tecnica innovativa (macerazione prefermentativa ed estrazione differita) sono stati differenti nelle due annate prese in esame. Nel 2002 (Tab.11) questa tecnica ha permesso di ottenere vini che all'inizio dell'affinamento si mostravano più strutturati. Il vino, inoltre, risultava avere un pH più alto e una acidità totale più bassa.

Nell'anno 2003 (Tab. 12) le due prove, tradizionale e alternativa, hanno dato risultati simili per quanto riguarda i parametri di acidità e l'estrazione degli antociani, mentre l'estrazione delle altre classi di polifenoli è stata di poco superiore nella vinificazione tradizionale.

In base ai dati ottenuti al termine della vinificazione, si può ipotizzare che in annate non favorevoli la tecnica adottata influisca maggiormente sulla qualità del vino ottenuto: in particolare, la tecnica innovativa sembra offrire vantaggi permettendo la produzione di vini con maggiore struttura e minore acidità (in annate in cui di solito l'acidità può essere un problema). In buone e ottime annate le differenze tra le due tecniche tendono a diminuire.

Affinamenti vendemmia 2002

Gli affinamenti della vendemmia 2002 stati seguiti con campionamenti periodici protratti per tutto il 2003; è interessante confrontare i dati riferiti all'ultimo campionamento prima dell'imbottigliamento, dopo undici mesi di affinamento (Tab. 13).

Il valore di intensità colorante, intesa come somma delle assorbanze a 420 e 520 nm su un percorso ottico di 1 mm, mostra differenze tra le vinificazioni ma non tra i differenti affinamenti. In particolare, le tesi derivate dalla vinificazione tradizionale risultano mediamente più colorate. Questa differenza è stata riscontrata dopo la fermentazione malolattica e si è mantenuta durante tutto l'affinamento.

Dal confronto tra le tesi affinate in acciaio delle due diverse vinificazioni (denominate T e C) si arriva alla con-

clusione che la vinificazione tradizionale, dal punto di vista analitico, sembra avere prodotto risultati leggermente migliori.

Oltre ai valori di intensità colorante superiore, la tonalità colorante di T, (E_{420}/E_{520}) evidenzia la minore influenza delle tinte giallo aranciate; i valori di intensità a 520 nm sono più elevati pur avendo un indice di antociani totali simile.

Un altro parametro utile per evidenziare l'evoluzione polifenolica è la scomposizione dell'assorbanza a 520 nm in tre frazioni distinte in base alla loro diversa reattività nei confronti dell'anidride solforosa.

È infatti possibile, utilizzando il metodo di Glories modificato da Di Stefano e Cravero (1989), determinare il contributo percentuale al colore rosso dei pigmenti monomeri (dAL), dei pigmenti polimeri sensibili alla SO_2 (dAT) e dei pigmenti polimeri non sensibili alla SO_2 (dTAT).

Anche in questo caso la tesi vinificata tradizionalmente ha una percentuale di dTAT, cioè dei pigmenti polimeri più stabili, maggiore rispetto alla tesi vinificata con la tecnologia innovativa. Stesse considerazioni possono essere fatte scomponendo l'assorbanza a 520 nm a pH= 0.

Per quanto riguarda i valori riferibili alla struttura polifenolica, si rileva in tutte le tesi una diminuzione dell'indice di flavonoidi totali rispetto ai valori riscontrati alla svinatura.



Tab. 11 - Valori analitici alla fine della fermentazione malolattica: vendemmia 2002

| | Teste | Crio |
|-------------------------------------|--------|--------|
| Densità vino | 0,9950 | 0,9950 |
| Alcol % | 12,49 | 12,59 |
| Estratto (g/L) | 30,0 | 29,4 |
| SO ₂ libera(mg/L) | 6 | 9 |
| SO ₂ totale (mg/L) | 22 | 27 |
| pH | 3,53 | 3,54 |
| Acidità totale (g/L) | 6,0 | 5,8 |
| Acidità volatile (g/L) | 0,35 | 0,34 |
| I. Antociani totali (mg/L) | 433 | 426 |
| λ_{\max} ant tot. | 541 | 541 |
| I. Antociani monomeri (mg/L) | 345 | 394 |
| λ_{\max} ant. monomeri | 539 | 540 |
| λ_{\max} tal quale | 528 | 529 |
| E ₄₂₀ 1mm | 0,35 | 0,29 |
| E ₅₂₀ 1mm | 0,77 | 0,54 |
| E ₄₂₀ + E ₅₂₀ | 1,12 | 0,83 |
| E ₄₂₀ /E ₅₂₀ | 0,45 | 0,54 |
| pH vino | | |
| dAL% | 30 | 40 |
| dAT% | 51 | 45 |
| dTAT% | 19 | 15 |
| pH=0 | | |
| dAL% | 88 | 75 |
| dAT% | 7 | 21 |
| dTAT% | 5 | 4 |
| I. Flavonoidi totali (mg/L) | 2416 | 2507 |
| I. Polifenoli Totali (mg/L) | 2270 | 2337 |
| I. Proantocianidine (mg/L) | 3827 | 3820 |
| I. Vanillina (mg/L) | 1907 | 1979 |
| I. Proantocianidine/I. Vanillina | 0,50 | 0,52 |
| Delfinidina-3-G | 9% | 8% |
| Cianidina-3-G | 1% | 1% |
| Petunidina-3-G | 10% | 10% |
| Peonidina-3-G | 7% | 7% |
| Malvidina-3-G | 55% | 56% |
| Acetati | 12% | 12% |
| Paracumarati | 6% | 7% |

Tab. 12 - Valori analitici alla fine della fermentazione malolattica: vendemmia 2003

| | Teste | Crio |
|------------------------------------|--------|--------|
| Densità vino | 0,9950 | 0,9940 |
| Alcol % | 13,75 | 13,93 |
| Estratto (g/l) | 32,7 | 31,8 |
| SO ₂ libera (mg/L) | 10 | 8 |
| SO ₂ totale (mg/L) | 17 | 14 |
| pH | 3,70 | 3,64 |
| Acidità totale (g/L) | 5,3 | 5,3 |
| Acidità volatile (g/L) | 0,40 | 0,32 |
| I. Antociani totali (mg/L) | 444 | 434 |
| λ_{\max} ant tot. | 541 | 541 |
| I. Antociani monomeri (mg/L) | 404 | 355 |
| λ_{\max} ant. monomeri | 540 | 540 |
| λ_{\max} tal quale | 529 | 529 |
| E ₄₂₀ 1mm | 0,44 | 0,40 |
| E ₅₂₀ 1mm | 0,78 | 0,71 |
| E ₄₂₀ +E ₅₂₀ | 1,22 | 1,11 |
| E ₄₂₀ /E ₅₂₀ | 0,56 | 0,56 |
| pH vino | | |
| dAl % | 18 | 17 |
| dAT % | 48 | 47 |
| dTAT % | 34 | 36 |
| pH=0 | | |
| dAL% | 49 | 45 |
| dAT% | 40 | 41 |
| dTAT% | 12 | 13 |
| I. Flavonoidi totali (mg/L) | 3221 | 3221 |
| I. Polifenoli Totali (mg/L) | 3077 | 2948 |
| I. Proantocianidine (mg/L) | 5191 | 4860 |
| I. Vanillina (mg/L) | 2561 | 2307 |
| I. Proantocianidine/I. Vanillina | 0,49 | 0,47 |
| Delfinidina-3-G | 7% | 7% |
| Cianidina-3-G | 1% | 1% |
| Petunidina-3-G | 9% | 10% |
| Peonidina-3-G | 8% | 8% |
| Malvidina-3-G | 54% | 55% |
| Acetati | 10% | 10% |
| p-Cumarati | 11% | 10% |

ra, dovuto alle inevitabili precipitazioni. Le proantocianidine rimangono stabili ad eccezione della sottotesi Tbq affinata in barrique.

Nel complesso, i dati relativi agli affinamenti indicano la Croatina, in un'annata non certo eccezionale come il 2002, come un vitigno in grado di produrre vini che hanno manifestato ottima capacità di invecchiamento. Tutte le prove hanno evidenziato una sostanziale tenuta del colore su livelli di intensità colorante mai inferiori a 0,75 e tonalità colorante mai superiori a 0,80, anche dopo 6 mesi di

bottiglia. Il vino appare, quindi, rosso rubino intenso senza tonalità aranciate, sintomo di precoce invecchiamento.

Analisi sensoriale. Dal punto di vista sensoriale i 4 vini sperimentali 2002 ottenuti con tecnica tradizionale (T) e alternativa (C) e microssigenati (Tmox e Cmox) sono stati confrontati tutti tra loro con test discriminanti, mentre i 2 vini in barrique (Tbq e Cbq) solo tra di loro. Pochi confronti sono risultati statisticamente significativi: al 1° ed al 2° assaggio tra C-

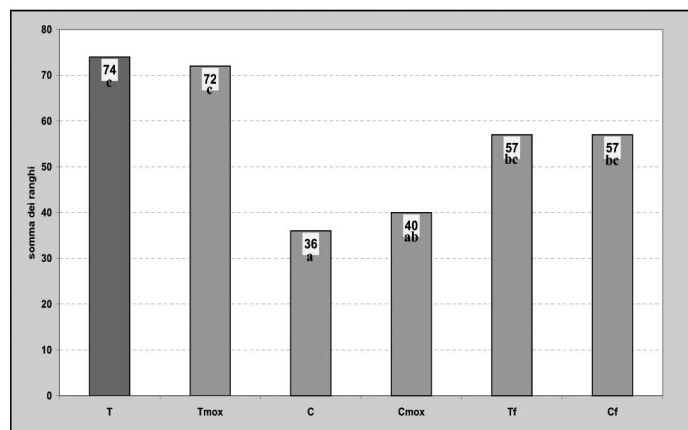
Cmox, al 2° assaggio tra Tbq-Cbq.

Nel terzo assaggio si conferma quest'ultimo confronto, mentre i due vini C e Cmox sono riconoscibili solo rispetto al Tmox. Nessun test di preferenza ha dato risultati statisticamente significativi ed in nessuno dei test dell'ordinamento per la gradevolezza sono emerse differenze statisticamente significative tra i 6 vini. Dai risultati di questi test e dalla descrizione dei vini eseguita con scheda a ruota, risulta evidente che nessuna tecnica ha modificato in maniera rilevante le ca-

ratteristiche dei vini, a parte l'affinamento in legno. Al 1° assaggio, i profili sensoriali dei 4 vini non affinati in legno (Fig. 8) sono, infatti, molto simili tra loro. Si sono osservate al 2° assaggio (dicembre 2003) differenze significative solo per "Speziato", meno evidente nel T e "Frutti di bosco" più intenso nelle prove T e Tmox, ma dopo 6 mesi i profili dei 4 vini erano molto simili tra loro.

Nella Fig. 9 si riportano i profili sensoriali dei 2 vini in barrique al 2° assaggio, con differenze statisticamente significative per l'amaro e



Fig. 10 - Vini 2003 - Test dell'ordinamento per la gradevolezza

1° assaggio giugno 2004
Test significativo (Friedman, $p=95\%$)

l'astringenza, più intensi nel Tbq. Per quest'ultimo descrittore si era già osservata al primo assaggio una differenza significativa tra i due vini, mentre nell'ultimo assaggio (maggio 2003) non si sono rilevate differenze significative, anche se la tendenza nella valutazione di Tbq come il più amaro ed astringente è stata confermata. Inoltre, per tutte le tesi si è evidenziata un'ottima conservazione del colore nel tempo: infatti, i vini dopo 1 anno dal 1° assaggio presentavano ancora un colore rosso rubino intenso con riflessi violacei.

Affinamenti vendemmia 2003

Anche per gli affinamenti della vendemmia 2003 sono stati determinati periodicamente i parametri chimici, in particolare gli indici polifenolici, per monitorarne l'evoluzione ed eventualmente modificare o interrompere i trattamenti.

Anche in questo caso è interessante confrontare i dati riferiti alle ultime determinazioni (Tab. 14).

Globalmente, tra le due vinificazioni non si notano differenze per quanto riguarda i valori riferibili al colore; i valori di antociani totali e monomeri sono simili e le intensità coloranti sono comprese tra valori di 1.18 e 1.30. I vini microossigenati Tmox e Cmax hanno valori

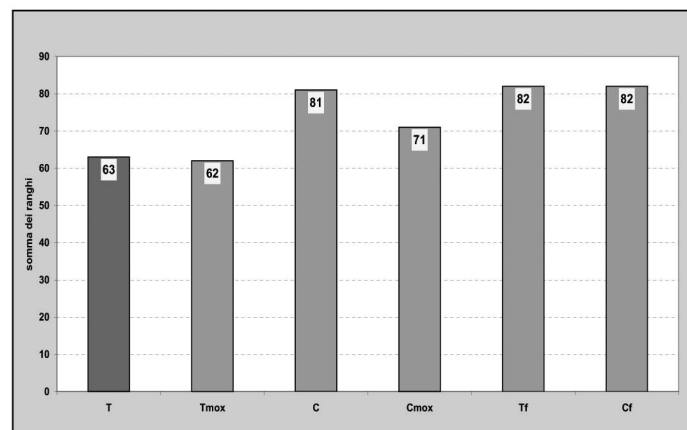
leggermente inferiori rispetto ai vini omologhi sottoposti a diversi affinamenti.

Negli affinamenti della vinificazione tradizionale le tonalità coloranti sono leggermente superiori nell'affinamento microossigenato (0.72), soprattutto rispetto all'affinamento in acciaio (0.68). Questo è giustificato dall'azione dell'ossigeno che provoca un'evoluzione dei pigmenti anche verso forme polimere di colore più bruno. Il fenomeno si nota anche osservando la lunghezza d'onda al massimo di assorbanza del vino tal quale che, nel Tmox è di poco inferiore rispetto ai vini omologhi diversamente affinati. Nell'ambito degli affinamenti della vinificazione innovativa questa differente evoluzione non si nota se si osserva la tonalità colorante, mentre anche in questo caso la lunghezza d'onda al massimo di assorbanza del vino tal quale è inferiore nel vino microossigenato.

La scomposizione dei pigmenti rossi a pH vino, mostra valori percentuali dei pigmenti più stabili (dTAT), leggermente superiori nei due vini sottoposti a microossigenazione.

Queste differenze, come già osservato in altri vitigni potrebbero aumentare con il tempo, addirittura nei vini in bottiglia.

Per quanto riguarda i parametri relativi alla struttura tannica, osservando global-

Fig. 11 - Vini 2003 - Test dell'ordinamento per la gradevolezza

2° assaggio novembre 2004
Test non significativo (Friedman, $p=95\%$)

mente i tre affinamenti della vinificazione tradizionale rispetto ai tre della vinificazione innovativa, si nota che le differenze rilevate alla fine della fermentazione malolattica si sono sostanzialmente mantenute, con valori degli indici di flavonoidi totali, polifenoli totali e proantocianidine superiori nei vini T, Tmox e Tf rispetto agli affinamenti della vinificazione innovativa (C, Cmax e Cf).

Nell'ambito della vinificazione innovativa, fra i tre affinamenti non si riscontrano differenze significative.

Tra gli affinamenti della vinificazione tradizionale si notano, con l'eccezione dei polifenoli totali, valori inferiori nel vino affinato sulle fecce. Si osservano, inoltre, fenomeni di polimerizzazione dei flavani in misura maggiore, come si deduce dal rapporto V/P (rapporto tra indice di vanillina e indice di proantocianidine) inferiore.

Analisi sensoriale. Per quanto riguarda l'analisi sensoriale dei vini della vendemmia 2003, alcuni test discriminanti eseguiti a luglio 2004 sono risultati statisticamente significativi: C riconoscibile da T e Tmox e Cmax dai vini affinati su fecce fini (Tf e Tmox), ma nessun test di preferenza ha dato risultati statisticamente significativi. Al 2° assaggio solo 2 confronti sono rimasti statisticamente significativi (T-C e

Cmax-Tf), inoltre, Cf è stato distinto significativamente da C e Tmox. Al 1° assaggio, l'astringenza è risultata significativamente più evidente nel Tmox rispetto al C, e nel C rispetto a Cf, nonostante il duo-trio test non sia risultato statisticamente significativo. Soltanto Tf è risultato significativamente più amaro di Cmax. Al 2° assaggio si è confermata la differenza significativa di astringenza tra Tmox e C, ma non si sono osservate altre differenze, neppure per l'amaro.

Per quanto concerne il test dell'ordinamento per la gradevolezza, al 1° assaggio (Fig. 10) si sono evidenziate alcune differenze statisticamente significative, con maggiore gradevolezza per le 2 prove ottenute con la tecnica tradizionale con o senza microossigenazione, rispetto alle 2 ottenute con macerazione e estrazione differita, mentre le tesi fin erano in una situazione intermedia. A novembre, lo stesso test non ha rilevato differenze statisticamente significative (Fig. 11).

I 6 vini sperimentali, descritti con la scheda a ruota utilizzata nel 2002, hanno mostrato profili sensoriali molto simili per gli aspetti visivi (colore) e le caratteristiche gustative, tranne l'amaro che presenta la tendenza ad essere più intenso nel vino Tf. Maggiori differenze si notano negli aspetti olfattivi, anche se solo per il



Tab. 13 - Confronto tra le 6 sottotesi dopo 11 mesi di affinamento. Vendemmia 2002

| | T | Tmox | Tbq | C | Cmox | Cbq |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| pH | 3,54 | 3,53 | 3,44 | 3,61 | 3,60 | 3,53 |
| SO ₂ libera mg/L | - | - | - | 3 | 7 | 13 |
| I. antociani totali mg/L | 249 | 248 | 245 | 252 | 252 | 261 |
| A.banda antociani totali | 85,0 | 89,3 | 85,0 | 80,8 | 85,0 | 85,0 |
| λ_{\max} antociani totali | 538 | 538 | 539 | 539 | 539 | 540 |
| I. antociani monomeri mg/L | 99 | 96 | 98 | 106 | 105 | 122 |
| A.banda antociani monomeri | 93,5 | 76,5 | 76,5 | 72,3 | 74,4 | 76,5 |
| λ_{\max} ant. monomeri | 537 | 537 | 537 | 538 | 537 | 537 |
| Ant mon/ant tot | 0,40 | 0,39 | 0,40 | 0,42 | 0,42 | 0,47 |
| λ_{\max} tal quale | 523 | 523 | 525 | 523 | 524 | 526 |
| E ₅₂₀ , 1mm t.q. | 0,59 | 0,59 | 0,61 | 0,54 | 0,52 | 0,48 |
| E _{420/520} t.q. | 0,67 | 0,66 | 0,65 | 0,70 | 0,69 | 0,70 |
| E ₄₂₀₊₅₂₀ t.q. | 0,99 | 0,98 | 1,01 | 0,92 | 0,90 | 0,82 |
| pH vino: | | | | | | |
| dAl (%) | 11 | 11 | 12 | 10 | 8 | 9 |
| dAT (%) | 39 | 44 | 46 | 44 | 49 | 50 |
| dTAT (%) | 50 | 46 | 43 | 47 | 42 | 42 |
| pH 0: | | | | | | |
| dAl (%) | 33 | 31 | 32 | 35 | 35 | 38 |
| dAT (%) | 51 | 48 | 52 | 51 | 51 | 52 |
| dTAT (%) | 17 | 21 | 16 | 14 | 14 | 10 |
| I. flavonoidi totali mg/L | 2030 | 2131 | 2109 | 2171 | 2191 | 2238 |
| I. proantocianidine mg/L | 3809 | 3814 | 3499 | 3766 | 3805 | 4057 |
| I. polifenoli totali mg/L | 2457 | 2422 | 2470 | 2466 | 2415 | 2488 |
| I. vanillina mg/L | 1521 | 1708 | 2139 | 1746 | 1738 | 1772 |
| V/P | 0,40 | 0,45 | 0,61 | 0,46 | 0,46 | 0,44 |

Tab. 14 - Confronto tra le 6 sottotesi dopo 11 mesi di affinamento. Vendemmia 2003

| | T | Tmox | Tf | C | Cmox | Cf |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| pH | 3,72 | 3,72 | 3,71 | 3,71 | 3,69 | 3,70 |
| SO ₂ libera mg/L | 18 | 23 | 17 | 16 | 25 | 10 |
| I. antociani totali mg/L | 314 | 321 | 307 | 298 | 307 | 306 |
| A.banda antociani totali | 91,4 | 89,3 | 89,3 | 89,3 | 93,5 | 89,3 |
| λ_{\max} antociani totali | 537 | 538 | 538 | 538 | 537 | 538 |
| I. antociani monomeri mg/L | 129 | 148 | 140 | 130 | 127 | 132 |
| A.banda antociani monomeri | 76,0 | 76,5 | 76,5 | 76,5 | 76,5 | 72,3 |
| λ_{\max} ant. monomeri | 538 | 539 | 539 | 539 | 539 | 539 |
| Ant mon/ant tot | 0,41 | 0,46 | 0,46 | 0,44 | 0,41 | 0,43 |
| λ_{\max} tal quale | 524 | 523 | 525 | 524 | 521 | 524 |
| E ₅₂₀ , 1mm t.q. | 0,77 | 0,69 | 0,73 | 0,77 | 0,74 | 0,74 |
| E _{420/520} t.q. | 0,68 | 0,72 | 0,71 | 0,70 | 0,70 | 0,70 |
| E ₄₂₀₊₅₂₀ t.q. | 1,30 | 1,18 | 1,25 | 1,30 | 1,25 | 1,27 |
| pH vino: | | | | | | |
| dAl (%) | 4 | 5 | 5 | 5 | 4 | 6 |
| dAT (%) | 45 | 43 | 45 | 47 | 46 | 44 |
| dTAT (%) | 51 | 52 | 50 | 49 | 50 | 49 |
| pH 0: | | | | | | |
| dAl (%) | 33 | 36 | 34 | 34 | 31 | 34 |
| dAT (%) | 40 | 41 | 43 | 40 | 42 | 42 |
| dTAT (%) | 27 | 23 | 23 | 26 | 27 | 24 |
| I. flavonoidi totali mg/L | 2985 | 2875 | 2804 | 2566 | 2589 | 2654 |
| I. proantocianidine mg/L | 5360 | 5227 | 5189 | 4898 | 5139 | 4909 |
| I. polifenoli totali mg/L | 3228 | 3214 | 3318 | 3064 | 3070 | 3043 |
| I. vanillina mg/L | 2126 | 2104 | 1971 | 1874 | 1784 | 1949 |
| V/P | 0,40 | 0,40 | 0,38 | 0,38 | 0,35 | 0,40 |

descrittore "Florale (viola)" si sono evidenziate differenze statisticamente significative, con intensità medie significativamente più intense per i vini T e Tmox rispetto al vino Cmox.

Dopo 6 mesi (Fig. 12) queste differenze non sono più evidenti e i profili sensoriali sono più simili tra loro anche a livello olfattivo: ci sono differenze statisticamente significative solo per il descrittore olfattivo "Frutti di bosco" e per la percezione dell'amaro, significativamente più intenso nel vino Tf; tendenza che si presentava già a luglio, pur non essendoci differenze significative all'ANOVA. Per i "Frutti di bosco" la situazione si è modificata rispetto al 1° assaggio, in cui però non vi erano differenze statisticamente significative.

Nei primi 2 assaggi, i vini ottenuti con la tecnica tradizionale risultano tendenzialmente più fiorali e fruttati di quelli ottenuti con la estrazione differita-criomacerazione, come si era evidenziato in maniera meno evidente nel 2002. Infatti, come abbiamo già detto, anche a livello di gradevolezza, a differenza del primo anno, e solo per il primo assaggio, si sono evidenziate differenze significative a favore dei vini ottenuti con la tecnica tradizionale.

Considerazioni conclusive

I due anni di sperimentazione sul vitigno Croatina hanno permesso innanzitutto di ottenere un quadro completo di caratterizzazione dal punto di vista polifenolico.

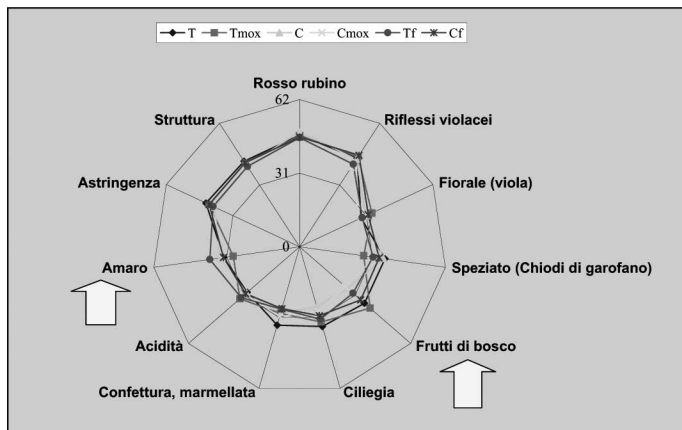
Lo studio di questi metaboliti secondari, della loro concentrazione assoluta e relativa e della loro distribuzione nell'acino, ha permesso di individuare alcune caratteristiche peculiari che sono riassunte nella Tab. 15.

Le analisi sulle uve delle due vendemmie hanno confermato e ampliato le prime informazioni ottenute dai vini del commercio, analizzati



Tab. 15 - Caratteristiche polifenoliche dell'uva Croatina

| Indici utilizzabili per la discriminazione varietale (uve alla vendemmia) | Caratteristiche della croatina |
|---|---|
| Concentrazione polifenolica | - alta |
| Rapporto indice di polifenoli/indice di proantocianidine nelle bucce | <1 |
| Ripartizione delle proantocianidine | - Prevalenza delle proantocianidine delle bucce |
| Profilo degli antociani monomeri | - Prevalenza di antocianidine trisostituite (malvidine-3-glucoside > 40% delle antocianidine monomere) |
| Profilo degli acidi idrossicinnamiltartarici nelle bucce | - Rapporto CTA/p-CuTA intorno a 1 |
| Profilo dei flavonoli | - miricetina-3-glucoside è compreso tra il 15 e il 26% dei flavonoli totali. - Quercetina glucoside/ quercetina glucuronide >1 - miricetina-3-glucoside < quercetina totale |
| Profilo delle catechine | - rapporto catechina/epicatechina intorno a 1 |

Fig. 12 - Profili sensoriali dei vini 2003

2° assaggio novembre 2004 - Le frecce indicano differenze significative all'ANOVA e la test di Duncan ($p=95\%$)

nella prima fase dello studio.

Dal punto di vista tecnologico le analisi nei due anni hanno mostrato come la prevalenza dei tannini che vengono estratti e che sono presenti nel vino, siano originati dalle bucce.

Per ottenere vini con caratteristiche di astringenza e di amaro meno intensi, la tecnica della sottrazione dei vinaccioli, adottata per altre varietà quali Nebbiolo avrebbe, quindi, un effetto limitato sulla Croatina.

Per questo vitigno è invece fondamentale un'ottima maturazione fenolica che permetta di ottenere un certo grado di polimerizzazione con conseguente ammorbidimento dei tannini presenti nelle bucce. Ritardare il periodo di vendemmia, inoltre, ridurrebbe ulteriormente

l'estraibilità dei tannini derivati dai semi.

Le prove di vinificazione e di affinamento, nelle due vendemmie, hanno permesso di ottenere vini che, seppur differenti a causa del diverso andamento climatico, si sono rivelati sicuramente adatti all'invecchiamento. I vini, infatti, hanno sopportato molto bene i diversi affinamenti senza deviazioni di colore o difetti dovuti a fenomeni ossidativi.

Dal punto di vista analitico le due vinificazioni hanno prodotto vini differenti mentre gli affinamenti sembrano influire in maniera limitata, almeno in base alle analisi fatte fino ad ora. Questa conclusione è stata confermata dalle analisi sensoriali.

Anche i parametri relativi alle sensazioni di astringenza e di amaro, che con l'analisi chimica si possono solo parzialmente descrivere utilizzando gli indici di vanillina, di proantocianidine e il loro rapporto, mostrano differenze soprattutto tra le vinificazioni.

In base a queste esperienze, per ottenere un vino con determinate caratteristiche, ed in particolare per ridurre o migliorare le sensazioni di tannicità, unica "debolezza" tra le molte qualità del vitigno Croatina, è importante arrivare all'affinamento con un vino che già le possiede, intervenendo in vinificazione e, soprattutto, nel vigneto. ■

Bibliografia

Di Stefano R., Cravero M.C., Gentilini N. (1989). Metodi per lo studio dei polifenoli dei vini. L'Enotecnico, (XXV, 5): 83-89.

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

Di Stefano R., Cravero M.C. (1991). Metodi per lo studio dei polifenoli dell'uva. Riv. Vitic. Enol., (XLIV, 2): 37-45.

Di Stefano R., Ummarino I., Gentilini N. (1997). Alcuni aspetti del controllo di qualità nel campo enologico. Lo stato di combinazione degli antociani. Ann. Istit. Sperim. Enol. Asti: 105-121.

Di Stefano R., Bosso A., Panero L., Follis R., (2002). Nuove tecniche di vinificazione mirate alla stabilizzazione del colore dei vini rossi. L'Enologo, (XXXVII, 11): 105-112.

Di Stefano R., Borsa D., Ummarino I., Gentilini N., Follis R. (2002). Evoluzione della componente polifenolica di uve da cultivar diverse durante la maturazione. L'Enologo, (XXXVII, 10): 81-96.

Escot S., Feuillat M., Dulau L., Charpentier C., (2001) Release of polysaccharides by yeasts and the influence of released polysaccharides on colour stability and wine astringency. Austr. J. Grape Wine Res., 7, 153-159.

Ubigli M., (2004) I profili del vino. Edagricole.