



**UNIVERSITÀ
DI TRENTO**



**FONDAZIONE
EDMUND
MACH ■■■**



C3A
**CENTRO
AGRICOLTURA
ALIMENTI
AMBIENTE**

Corso di Laurea in Viticultura ed Enologia

Elaborato finale

Determinazione della concentrazione di rotundone nei vini Syrah italiani

Supervisore:

Prof. Fulvio Mattivi

Dott.ssa Silvia Carlin

Laureando:

Stefano Tiefenthaler

matr. 197096

Anno Accademico 2018/2019

Sommario

INDICE DELLE TABELLE:	II
INDICE DELLE FIGURE:	II
INDICE DEI GRAFICI:	II
RIASSUNTO:	IV
ABSTRACT:	VI
1. INTRODUZIONE	1
1.1 LO SHIRAZ	1
1.1.1 <i>Cenni storici e diffusione</i>	1
1.1.2 <i>Scheda ampelografica</i>	2
1.1.3 <i>Produzione, vinificazione e caratteristiche enologiche</i>	4
1.1.4 <i>Analisi di mercato</i>	7
1.2 IL ROTUNDONE:	9
1.2.1 <i>I monoterpeni e i sesquiterpeni:</i>	9
1.2.2 <i>Caratteristiche organolettiche:</i>	10
1.2.3 <i>Come viene valutato lo speziato dai consumatori:</i>	11
1.2.4 <i>Caratteristiche chimiche:</i>	13
1.2.5 <i>Sintesi all'interno della bacca:</i>	13
1.2.6 <i>Variabilità del Rotundone all'interno del vigneto e del grappolo:</i>	15
2. PREMESSA: OBIETTIVO E ORGANIZZAZIONE DELLA TESI:	18
3. MATERIALI E METODI:	20
3.1 MATERIALI:	20
3.2 PROCEDIMENTO:	20
3.3 ZONE DI PROVENIENZA DEI CAMPIONI:	23
3.3.1 <i>Cortona:</i>	23
3.3.2 <i>Latina:</i>	23
3.3.3 <i>Valle Isarco:</i>	23
3.3.4 <i>Saint-Christophe:</i>	24
3.3.5 <i>San Martino sulla Marrucina (Chieti):</i>	24
3.3.6 <i>Salento:</i>	25
3.4 CAMPIONI:	25
4. RISULTATI E DISCUSSIONE:	28
4.1 CORTONA:	28
4.1.1 <i>Dati Climatici:</i>	28
4.1.2 <i>Concentrazione di rotundone nei campioni di Cortona:</i>	33
4.1.3 <i>Verticali di alcune cantine:</i>	35
4.2 ALTRI VINI NAZIONALI:	38
4.2.1 <i>Analisi di alcune regioni:</i>	39
5. CONCLUSIONE:	45
BIBLIOGRAFIA:	47

Indice delle tabelle:

tabella 1: Tabella evoluzione superficie vitata della Syrah secondo l'ISTAT. . 2
tabella 2: Descrittori dello Shiraz a seguito di un panel test effettuato in Australia secondo Mayr C. M. et al. (2014). 5
tabella 3: DOC Syrah italiani Pecile M. et al., (2020) 8
tabella 4: IGT Shiraz italiani Pecile M. et al., (2020). 8
tabella 5: Campioni raccolti per la fase sperimentale. 25

Indice delle figure:

Figura 1. Foglia di Syrah (Registro nazionale della varietà di vite) 3
Figura 2. Grappolo di Syrah (Registro nazionale della varietà di vite) 3
Figura 3. Sintesi del Rotundone..... 14
Figura 4. Suddivisione del vigneto nello studio condotto da Zang P. et al. (2015)..... 15
Figura 5. Suddivisione in 4 parti del grappolo per studiare le concentrazioni di Rotundone (Zang P. et al. 2015)..... 16
Figura 6. Fase di estrazione del Rotundone attraverso filtrazione su resine. 20
Figura 7. Fase di concentrazione dell'estratto prima di essere analizzato in GC_MS_MS per la determinazione della concentrazione di rotundone..... 21
Figura 8. Preparazione dei campioni per costruire la curva di calibrazione. 22

Indice dei grafici:

Grafico 1: temperature massime Cortona 1° Aprile - 10 Ottobre. 29
Grafico 2: temperature minime Cortona 1° Aprile - 10 Ottobre..... 29
Grafico 3: temperature medie Cortona 1° Aprile - 10 Ottobre. 30
Grafico 4: precipitazioni Cortona 1° Aprile - 10 Ottobre. 30
Grafico 5: Concentrazione rotundone nei campioni di Cortona. 33
Grafico 6: Concentrazione di rotundone nei vini della cantina "E" in diverse annate..... 35
Grafico 7:Concentrazione Rotundone nei vini della cantina "L" in diverse annate..... 36
Grafico 8:Concentrazione Rotundone nei vini della cantina "M" in diverse annate..... 37

Grafico 9: Concentrazione di rotundone nei vini di alcune regioni italiane.	38
Grafico 10: Precipitazioni e temperature medie Saint Christophe.....	39
Grafico 11: Concentrazione di rotundone nei vini della cantina "Y" in Valle d'Aosta.	40
Grafico 12: Precipitazioni e temperature medie presso la provincia di Pisa.	41
Grafico 13: Concentrazione di rotundone nei vini della cantina "Q" in provincia di Pisa.	42
Grafico 14: Precipitazioni e temperature medie in provincia di Latina.	43
Grafico 15: Concentrazione Rotundone nei vini della cantina "T" in provincia di Latina.	44

Riassunto:

Lo Syrah sta diventando sempre più una varietà di tipo internazionale; al giorno d'oggi lo troviamo dall'Australia alla Francia, dall'America all'Italia e in altri stati in cui il settore vitivinicolo risulta essere sviluppato. Il profilo aromatico di questa varietà risulta essere complesso, e principalmente con sentori di frutta rossa, frutta scura, cioccolato, verde e speziato (Mayr C. M. et al. 2014). Quest'ultimo viene conferito da una classe di composti: i sesquiterpeni e in particolar modo il rotundone, associato all'aroma di pepe. Tale molecola risulta avere una bassa soglia sensoriale: 8 ng/L in acqua e 16 ng/L nel vino (Wood, C. et al., 2008) e ciò che ne influenza la concentrazione nell'uva sono gli aspetti climatici e le tecniche agronomiche adottate, in particolare la sfogliatura, dove una maggior esposizione al sole e temperature più elevate causano la degradazione del rotundone nell'acino (Zang P. et al. 2015). Essendo una molecola idrofobica è stato osservato che anche la vinificazione risulta essere fondamentale in quanto macerazioni più lunghe portano ad ottenere una solubilità maggiore grazie anche all'effetto solvente dell'alcol che va aumentando durante i giorni (Caputi, L. et al., 2011).

Resta da comprendere se anche negli Syrah italiani si possono trovare concentrazioni di rotundone tali da avere un impatto sensoriale.

Pertanto, nel presente lavoro, si è proceduto ad effettuare un campionamento in alcune regioni italiane (Toscana, Alto Adige, Lazio, Puglia, Abruzzo, Valle D'Aosta e Sicilia). Tuttavia, maggior attenzione è stata riposta alla zona di Cortona, in cui sono stati raccolti 43 dei 61 campioni complessivi. I vini sono stati analizzati in triplicato mediante GC-MS/MS e il metodo ha mostrato sufficiente ripetibilità per permettere di comparare i diversi vini. A seguito dell'analisi condotta è emerso che la quantità misurata nei vini risulta variare in funzione dell'annata e quindi del clima, con valori più elevati nelle annate e zone più fredde. Nello specifico, prendendo in considerazione una singola annata di una regione piuttosto circoscritta, è stato anche evidenziato

che i livelli di rotundone non sono uguali. Da ciò si può dedurre la fondamentale importanza rivestita anche dall'esposizione dei vigneti e dalle tecniche agronomiche ed enologiche adottate.

Complessivamente, dai campioni analizzati si può notare che anche nei vini italiani si possono riscontrare concentrazioni di rotundone che vanno da qualche ng/L nelle regioni più calde, fino ad oltre i 120 ng/L per i vini Syrah prodotti nelle zone più fresche.

Abstract:

Syrah is becoming more and more a kind of international variety; nowadays you can find it from Australia to France, from America to Italy and in other countries where the wine-growing sector appears to be developed.

The aromatic profile of this variety is complex, with hints of red fruit, dark fruit, chocolate, green and spicy (Mayr C. M. et oth., 2014). This last one is given by a class of compounds: the sesquiterpenes and in particular the rotundone, associated to the peppery taste. This molecule turns out to have a low sensory threshold: 8 ng/L in water and 16 ng/L in wine (Wood, C. et oth., 2008). What influences his concentration in the grape are climatic aspects and the agronomic practices adopted, in particular the leaf removal, where a major sun exposure and higher temperatures cause the degradation of the rotundone in the berry (Zang P. et oth., 2015). Being a hydrophobic molecule, it has been observed that vinification also is fundamental, in fact longer maceration lead to a higher solubility also thanks to the solvent effect of alcohol that increases day by day (Caputi, L. et oth., 2011).

It remains to understand whether in Italian Syrah is also possible to find such concentrations of rotundone able to have a sensory impact.

Therefore, in this work, a sampling in different Italian regions was carried out (Tuscany, Alto Adige, Lazio, Apulia, Abruzzi, Aosta Valley, Sicily). However, greater focus was given to the Cortona zone, in which 43 out of 61 samples has been collected. Wines have been analyzed in triplicate through GC-MS/MS and the method has shown sufficient repeatability to allow to compare the different wines. As a result of the analysis it emerged that the amount measured in the wines varies according to the year and therefore to the climate, with higher values in colder years and areas. Specifically, considering one single year in a rather limited region, it has been highlighted that rotundone levels are not the same. From this we may deduce the fundamental

importance of the exposure of the vineyards and of the agronomic and oenological practices adopted.

Altogether, from the samples analyzed we may notice that also in Italian wines you can find concentrations of rotundone which vary from few ng/L in warmer regions up to more than 120 ng/L for Syrah wines produced in cooler areas.

1. Introduzione

1.1 Lo Shiraz

1.1.1 Cenni storici e diffusione

Lo Shiraz, varietà a bacca rossa, è un vitigno originario delle colline dell'Hermitage facente parte della Valle del Rodano Settentrionale dove venne citato per la prima volta con il nome di "Sira" nel 1871 e che venne poi convertito in Syrah o Shiraz all'italiana. (Robinson, J. et al., 2013). Questo nome deriva dal fatto che la giusta maturazione della bacca risulta essere tardiva, infatti "Ser" significa lungo periodo e quindi maturazione tardiva. (André, J. et al., 1964)

Per quanto riguarda la vera origine di provenienza fa discutere ancora, ma a quanto pare, a seguito di analisi genetiche, si è notato che lo Shiraz derivi da un incrocio spontaneo tra Mondeuse blanc e Dureza, i quali un tempo erano coltivati nella parte Sud-Est della Francia (Browsers J.E. et al., 2000) e di conseguenza è anche imparentato con i Pinot, il Vionier e il Teroldego. (Vouillamoz J.F. et al., 2006)

Nonostante le prove genetiche vi sono molte altre ipotesi sull'origine di questa varietà, c'è chi lo colloca in Iran, chi sostiene che sia originario della Sicilia e altre zone dove al giorno d'oggi questa varietà risulta essere coltivata. (Robinson, J. et al., 2013)

In questi ultimi anni, la Syrah sta prendendo sempre più piede nel settore vitivinicolo infatti, andando ad analizzare molto velocemente i mercati a livello italiano, si nota che questo risulta essere un prodotto che suscita sempre più interesse nei confronti dei produttori, ma nonostante questo la commercializzazione a livello nazionale è ancora bassa. (Seccia, A. et al., 2008) (D'Onofrio C. et al., 2015)

Da quanto riportano studi effettuati nel 2015, la Syrah occupa una superficie vitata di circa 200.000 Ha, suddivisi a sua volta in circa 70.000 Ha in Francia, in Australia circa 45.000 Ha, in Spagna circa 17.000 Ha, in Argentina 13.000 Ha, in Sud Africa 10.000 Ha, in California 8.000 Ha e altre regioni più ridotte nel resto del mondo. (Robinson, J. et al., 2013) Per quel che riguarda l'Italia la Syrah ricopre circa 6.000 Ha, ripartiti per il 90 % in Sicilia, seguita poi da Toscana, Piemonte, Puglia, Lazio e Sardegna. (D'Onofrio C. et al., 2015)

Per quanto riporta l'ISTAT (*tabella 1*) in Italia la coltivazione della Syrah cominciò tra gli anni 60-70, avendo solamente un notevole incremento a partire con gli anni 2000 ed essendo ancora oggi in continuo aumento.

tabella 1: Tabella evoluzione superficie vitata della Syrah secondo l'ISTAT.

Anno	1970	1982	1990	2000	2010
Ettari Ha	176	52	102	1039	6739

1.1.2 Scheda ampelografica

Lo Shiraz o la Syrah è una varietà a bacca rossa la quale può essere riconosciuta dal punto di vista morfologico, attraverso quindi un'attenta analisi della vegetazione.

Quando il germoglio risulta essere di dimensioni comprese tra i 10 cm e i 20 cm presenta un apice medio o globoso, cotonoso, bianco con orlo carminato, le foglioline apicali (dalla 1^a alla 3^a) in genere piegate a gronda di color bianco con orlo lievemente carminato; cotonose, mentre le foglioline basali (dalla 4^a in poi) risultano essere spiegate, di color bianco con leggere sfumature rossastre in genere con residuo cotonoso od aracnoideo. L'asse del germoglio invece è curvo ma talvolta anche eretto.

Al momento della fioritura l'apice risulta essere espanso con una colorazione bianco verdastra, le foglioline apicali sono leggermente piegate a coppa o spiegate di color bianco, mentre le foglie basali di

forma tri-pentalobata si presentano ben spiegate, vellutate e di colore bianco nella pagina inferiore, mentre nella pagina superiore la colorazione varia tra verde-giallo-biancastro.

Da un'analisi più attenta della foglia (*Figura 1*) si nota che le dimensioni di questa è di tipo medio-grande, trilobata o quinquelobata con angoli acuti ed un seno peziolare ad U. Il lembo si presenta piano, spesso, a superficie liscia o lievemente ondulato di colore verde attraversato da nervature con una colorazione più biancastra. Il picciolo invece è di dimensioni medio lunghe, grosso, di colore verde, sprovvisto di peli; infine quest'ultimo in alcuni casi può presentare delle scanalature.



Figura 1. Foglia di Syrah (Registro nazionale della varietà di vite)

Il grappolo (*Figura 2*) si presenta a maturazione con una dimensione di media grandezza (15-20 cm) di aspetto semi-spargolo, allungato, di forma cilindrica ma irregolare. L'acino, di dimensioni ovali medio-piccole, è ricoperto da una



Figura 2. Grappolo di Syrah (Registro nazionale della varietà di vite)

buccia, seppur avente molta pruina, tenera di colore blu che racchiude una polpa succosa con succo incolore o leggermente rosellino con sapore dolce e gradevole; immersi nella polpa si trovano in media 2 vinaccioli con colorazione bruna quando si arriva ad un buon livello di maturazione. La caratteristica del grappolo di non avere una forma compatta sommata ad una buccia molto pruinosa, gli consente di presentare una buona resistenza per quel che riguarda il marciume, consentendo quindi maturazioni più prolungate senza incorrere a problemi microbiologici e sanitari. (Pecile M. et al., 2020)

Il corso evolutivo vegetativo dello Shiraz in Italia è influenzato, come anche per le altre varietà, dalla zona che si va ad analizzare in quanto la pianta risponde alle condizioni climatiche in cui si trova. Nonostante questo, il MIPAAF (Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali) con l'aiuto di prove effettuate sul territorio nazionale, è arrivato a definire in linea generale che: il germogliamento cade a fine aprile, la fioritura è collocata tra la prima e la seconda settimana di giugno, l'invasatura si ha verso la fine di agosto arrivando alla maturazione all'ultima decade di settembre. (Pecile M. et al., 2020)

1.1.3 Produzione, vinificazione e caratteristiche enologiche

Come ci ha sempre insegnato la natura e più in particolare l'enologia a seguito di numerose ricerche, ciò che si ottiene dalla lavorazione delle uve dipende, prima, dalle attività condotte in campo e, poi, dalle tecniche di vinificazione adottate.

Questi due fattori sono la chiave fondamentale per quel che riguarda le diverse caratteristiche che si possono riscontrare nei diversi vini, in particolare da quanto emerso da studi sempre più approfonditi, si è osservato che il clima e le diverse operazioni effettuate per il trattamento delle uve Shiraz determinano un incremento o meno intenso di una nota speziata derivante da una molecola, il rotundone. (Zhang, P. et al., 2015) Ciò che incuriosì Pangzhen Zhang et al. (2015) fu la variabilità aromatica speziata all'interno di una ridotta zona vitivinicola. Questo spinse i ricercatori a suddividere il blocco di vigneti in varie sotto parti aventi quest'ultime delle caratteristiche definite in termini di esposizione del vigneto e tipo di terreno; anche i grappoli presenti vennero suddivisi in più o meno ombreggiati.

Andando poi a campionare separatamente le diverse tesi ed analizzandole, quello che appariva subito chiaro era che l'aroma speziato risultava essere maggiormente presente nelle bacche situate in zone più fredde con minor esposizione solare. (Zhang, P. et al., 2015)

Questa scoperta risultò quindi di fondamentale importanza per la giusta collocazione della varietà all'interno di un territorio qualora si volesse ottenere un vino rosso fragrante e dalle note speziate. Da quanto riporta Parker, analizzando vini Shiraz prodotti in regioni più calde e soleggiate come l'Australia, tali vini tendono a produrre aromi di prugna, liquirizia, sigaro, mora e cioccolato con gusto più pieno, mentre in zone più fredde ed umide la nota pepata risulta essere più marcata anche se tutto poi è influenzato notevolmente anche dall'annata. (Antalick, G. et al., 2015) (Parker, M. et al., 2007)

tabella 2: Descrittori dello Shiraz a seguito di un panel test effettuato in Australia secondo Mayr C. M. et al. (2014).

Attributo
Frutto complessivo
Frutta rossa
Frutto scuro
Legnoso
Fumoso / pancetta
Cioccolato
Pepe
Verdura cotta
Plastica
Verde
Spezie
Acetone
Geranio

Anche la tecnica di vinificazione, in modo particolare per i vini a bacca rossa che solitamente seguono una vinificazione con macerazione, e quindi un continuo contatto tra la parte liquida e la parte solida durante la fermentazione alcolica, si è rivelata di fondamentale importanza per quel che riguarda l'estrazione di alcuni aromi. I composti volatili derivano da centinaia di molecole presenti nel vino, ma solamente alcune risultano essere di fondamentale importanza per quel che riguarda il profumo finale del vino in quanto dipende sempre dalla loro quantità e dal raggiungimento della loro soglia olfattiva. Come già affermato in precedenza, l'aroma pepato è una caratteristica che contraddistingue i vini Shiraz, ma da attente analisi si è potuto notare

che durante il processo di vinificazione se ne riusciva ad estrarre circa il 10 % rispetto alla concentrazione iniziale presente nelle uve, arrivando all'imbottigliamento con percentuali comprese tra il 5 e il 7 %. Le perdite erano causate dalla idrofobicità del rotundone, che veniva in gran parte perso con l'allontanamento della parte solida e con le operazioni di filtrazione. (Caputi, L. et al., 2011)

Questi risultati fanno capire che molti sono i fattori che possono determinare le caratteristiche sensoriali ed organolettiche di un vino, partendo dal territorio e arrivando fino alle fasi finali di filtrazione passando però dalla vinificazione caratterizzata da innumerevoli sfaccettature.

Anche per i vini Shiraz, come per tutti i vini italiani salvo eccezioni, si devono rispettare le caratteristiche stabilite dall' allegato VII, Parte II, reg 1308/2013 che riguardano i valori analitici quali: grado alcolico, acidità e gradazione minima zuccherina delle uve.

Da quanto riporta il disciplinare di produzione del consorzio di Cortona, lo Syrah prodotto in questa zona deve rispettare determinate caratteristiche quali:

- Colore: da rosso rubino a granato;
- Odore: caratteristico, elegante;
- Sapore: secco ed armonico;
- Titolo alcolometrico volumico totale minimo: 12,00% vol.
- Titolo alcolometrico volumico totale minimo: 12,50% vol. per la Riserva;
- Acidità totale minima: 4,5 g/l;
- Estratto non riduttore minimo: 25,0 g/l e minimo 28,0 g/l per la Riserva.

Infine il vino per essere riconosciuto come Syrah deve essere prodotto con un minimo dell'85% da uve di questa varietà; possono inoltre

concorrere alla produzione di detto vino le uve provenienti da alti vitigni a bacca di colore analogo, non aromatiche, idonei alla coltivazione nella regione fino ad un massimo del 15%.

1.1.4 Analisi di mercato

I vini Shiraz a livello mondiale occupano una posizione di mercato sempre più consolidata, mentre a livello nazionale, seppur l'interesse è sempre più elevato, è ancora molto bassa. Questo dato, probabilmente, è frutto di due fattori: da una parte la scarsa conoscenza e diffusione del prodotto e dall'altra il consumatore che tende a sbilanciarsi sempre meno ponendo la fiducia qualitativa per i vini di tipo internazionale. Per quel che riguarda lo Shiraz a livello di mercato, è stato fatto uno studio andando a valutare ciò che spingerebbe il consumatore a scegliere questa varietà. Dai dati ottenuti si è capito che il consumo di tale varietà dipende principalmente dal rapporto qualità-prezzo avendo un'elasticità al prezzo molto ridotta rispetto agli altri grandi vini rossi italiani; viene forse da dire che lo Shiraz, pur essendo un grande vino, rimane ancora un prodotto spesso incompreso. Quindi il consumo di questo prodotto è riservato ad una nicchia nazionale, soddisfatta fino ad oggi da pochi produttori e altrettante poche etichette, mentre la restante parte prodotta occupa fasce di mercato internazionali. (Seccia, A. et al., 2008)

Nonostante questo mercato ancora un po' frenato, i produttori manifestano sempre più interesse nei confronti di questa varietà, non sempre per produrlo in purezza ma per donare eleganza e maggior complessità ai loro prodotti. Infatti, da quanto riporta il MIPAAF nel registro nazionale delle varietà di vite sono numerose le zone che riconoscono lo Shiraz come DOC (*tabella 3*) o IGT (*tabella 4*) arrivando a contare per il primo caso ben 26 denominazioni, mentre per il secondo si arriva fino a 94 diverse denominazioni qui sotto riportate.

tabella 3: DOC Syrah italiani Pecile M. et al., (2020)

1. Alcamo	14. Piemonte
2. Antia	15. Riesi
3. Bolgheri	16. Roma
4. Colline Lucchesi	17. Salaparuta
5. Contessa Entellina	18. Sambuca di Sicilia
6. Cortona	19. San Gimignano
7. Delia Nivolelli	20. Sicilia
8. Erice	21. Siracusa
9. Maremma Toscana	22. Terratico di Bibbona
10. Menfi	23. Terre di Pisa
11. Menreale	24. Val d'arno di sopra o Valdarno di sopra
12. Montecarlo	25. Valdichiana Toscana
13. Montereale di Massa Marittima	26. Valle d'aosta

tabella 4: IGT Shiraz italiani Pecile M. et al., (2020).

1. Alleronia	25. Colline Savonesi	49. Nurra	73. Tarantino
2. Alta valle del Greve	26. Colline Teatine	50. Ogliastra	74. Alpi Retiche
3. Alto Levenza	27. Conselvano	51. Osco o Terre degli Osci	75. Terre Aquilane o Terre de l'Aquila
4. Alto Mincio	28. Costa Etrusco Romana	52. Palizzi	76. Terre di Chieti
5. Arghilla	29. Costa Toscana	53. Pateolla	77. Terre Lariane
6. Avola	30. Costa Viola	54. Pellaro	78. Terre Siciliane
7. Barbagia	31. Daunia	55. Planargia	79. Tharros
8. Basilicata	32. Del Vastese o Histonium	56. Provincia di Mantova	80. Toscano o Toscana
9. Bergamasca	33. Trevenezie	57. Provincia di Nuoro	81. Texenta
10. Bettona	34. Emilia o dell'Emilia	58. Provincia di Pavia	82. Umbria
11. Calabria	35. Forli	59. Puglia	83. Val di Magra
12. Camarro	36. Frusinate o del Frusinate	60. Quistello	84. Val di Neto
13. Cannara	37. Isola dei Nuraghi	61. Ravenna	85. Valdamato

14. Civitella d'Agliano	38. Lazio	62. Romangia	86. Vallagarina
15. Colli Aprutini	39. Liguria di Levante	63. Ronchi Veresini	87. Valle Belice
16. Colli Cimini	40. Lipuda	64. Rotae	88. Valle d'Itria
17. Colli del Limbara	41. Locride	65. Rubicone	89. Valle del Tirso
18. Colli del Sangro	42. Marca Trevigiana	66. Sabbioneta	90. Valli di Porto Pino
19. Colli della Toscana centrale	43. Marche	67. Salento	91. Veneto
20. Colli Trevigiani	44. Marmilla	68. Salina	92. Veneto Orientale
21. Collina del Milanese	45. Mitterberg	69. Scilla	93. Verono o provincia di Verona o Veronese
22. Colline del Genovesato	46. Montecastelli	70. Sebino	94. Vigneti delle Dolomiti (Weinberg Dolomiten)
23. Colline Frentane	47. Murgia	71. Sibiola	
24. Colline Pescaresi	48. Narni	72. Spello	

1.2 Il Rotundone:

1.2.1 I monoterpeni e i sesquiterpeni:

La continua evoluzione della tecnologia, sommata alle conoscenze e alla voglia di arrivare a nuove scoperte, ha fatto nascere, in molti ricercatori, la voglia di sapere cosa realmente determina l'aroma dei diversi prodotti che andiamo a consumare, come per appunto il vino, riuscendo quindi con gli anni a classificare le molecole e a suddividerle a loro volta in vari gruppi.

Nel corso del diciannovesimo secolo vennero scoperte, a seguito di analisi su oli essenziali, una classe di composti che presentavano una stessa formula bruta ($C_{10}H_{16}$): i terpeni, dove gli stessi e le loro forme ossigenate, risultavano essere d'impatto sensoriale per uve, mosti e vini. (Black, C.A et al., 2015)

In funzione della loro quantità queste molecole con sentori floreali vennero poi utilizzate, come emerge dagli studi di Versini, per identificare non solo la varietà, tra le quali troviamo Moscato, Malvasia, Gewürztraminer e Riesling, ma anche per definirne il clone. (Versini G. et al., 1990) I terpenoidi, però, risultano essere anche degli importanti fattori di sopravvivenza nel regno vegetale in quanto svolgono diverse funzioni, inclusa la difesa contro insetti e microbi o l'attrazione degli impollinatori. (Paré, P. W. et al., 1999) (Martin, DM. et al., 2009)

Nel 2008 da parte di un gruppo di ricercatori australiani vennero identificate alcune molecole con 15 atomi di carbonio, che contribuivano alle note aromatiche che andavano però verso una direzione dello speziato ricordando i chiodi di garofano, il pepe, il legno e molti altri ancora. Si identificò, per la prima volta nel vino, il rotundone, un sesquiterpene che da solo riesce a dare una chiara nota speziata. (Wood, C. et al., 2008) A seguito di questa scoperta, l'interesse per questo composto andò in crescendo attivando la ricerca di numerosi studiosi mondiali arrivando a dedurre che il rotundone risultava essere un composto determinante per quel che riguarda aromi di certe varietà tra le quali troviamo lo Shiraz, il Grüner Veltliner, lo Schioppettino, la Vespolina, la Corvina, il Corvinone e molte altre ancora. (Caputi, L. et al., 2011) (Wood, C. et al., 2008)

1.2.2 Caratteristiche organolettiche:

Il pepe e le sue caratteristiche organolettiche hanno sempre affascinato l'essere umano, infatti, fin dai tempi più remoti questa spezia occupava un'importante posizione del mercato del XV secolo ed è ancora oggi utilizzato nell'arte culinaria a causa del suo inconfondibile e marcato profumo.

Come già accennato solo nel 2008 ci fu una svolta che permise di capire la nota di pepe del vino.

Fino a quel momento si pensava che l'aroma del pepe fosse il frutto di più molecole che con un fenomeno di sinergismo restituivano tale

sensazione, ma quando si scoprì che tale teoria era falsa vennero analizzate diverse matrici, scoprendo appunto che il rotundone non era presente solamente nei vini, ma anche in una vasta gamma di erbe e spezie comuni tra le quali troviamo la maggiorana, l'origano, il geranio, la noce, il rosmarino, il basilico, il timo e ovviamente anche nel pepe bianco e pepe nero. (Menon, A. N. et al., 2000) Ciò che incuriosì maggiormente fu che queste note venivano trovate anche nei vini prodotti partendo da *Vitis Vinifera*.

Questa molecola odorosa venne anche studiata, attraverso un panel test, la soglia olfattiva e la percezione utilizzando degli "sniff detector". A seguito di questi studi si è osservato che circa l'80 % delle persone riusciva a riconoscere il sentore di pepe con una soglia sensoriale di 8 ng/L in acqua e di 16 ng/L in vino; il restante 20 % non riusciva a riconoscere tale aroma in acqua nemmeno a concentrazioni di ben 500 volte la soglia sensoriale (4000 ng/L). Si può quindi concludere che l'esperienza sensoriale di due consumatori che si godono lo stesso bicchiere di Shiraz potrà essere tra loro differente. (Wood, C. et al., 2008)

1.2.3 Come viene valutato lo speziato dai consumatori:

I gusti e le preferenze di tutti noi risultano essere completamente diverse gli uni dagli altri, infatti anche per quel che riguarda lo speziato c'è chi lo apprezza e chi invece preferisce aromi più fruttati e meno piccanti. Nel 2018 venne condotto uno studio (Geffroy, O. et al., 2018) per investigare a chi veramente piacesse il sentore da pepe nei vini in funzione dell'età del degustatore e dell'esperienza sotto un punto di vista viti-enologico. Il panel era appunto composto da 49 consumatori di vino e 13 professionisti del vino suddiviso a sua volta in cinque categorie: 18-24 anni, 25-34 anni, 35-44 anni, 35-54 anni e oltre i 55 anni dove erano compresi sia degustatori di sesso maschile che di sesso femminile. Questi vennero sottoposti ad una degustazione di vino rosso Duras il quale a sua volta veniva presentato in quanto tale con una

concentrazione di 9 ng/L, quindi sotto soglia sensoriale, e con diverse addizioni ben definite di rotundone pari a 25, 50, 100, 200 o 400 ng / L.

Da quanto emerso il 31% degli intervistati (n.19) risultavano essere anosmici e di conseguenza rimanevano solo 43 pannellisti da cui ricavare informazioni utili. Da questi ultimi è risultato che la fascia di assaggiatori più giovani preferivano significativamente i vini con una moderata concentrazione di rotundone inferiore a 46 ng/L rifiutando quelli con concentrazioni molto elevate in quanto preferivano aromi più freschi e fruttati. Per quel che riguarda i pannellisti con un'età inferiore ai 35 anni è emerso che preferivano il vino non arricchito, tranne quando la concentrazione di rotundone supera i 275 ng/L dove in questo caso lo speziato veniva inteso come eleganza e complessità. Infine i degustatori aventi principalmente un'età sopra i 35 anni preferiscono i vini pepati quando la concentrazione di rotundone supera i 94 ng/L e molti di questi hanno affermato che amano gli aromi piccanti.

Esaminando i dati in funzione del tipo di pannellisti (esperto o meno) si è notato che gli esperti rifiutano il vino addizionato alla concentrazione più bassa suggerendo che il rotundone potrebbe indurre una sensazione trigeminale ed essere coinvolto in meccanismi molecolari di riduzione del sapore. Per gli altri partecipanti al panel, non siamo stati in grado di determinare alcuna soglia di rifiuto del consumatore. Va osservato che i consumatori più giovani hanno spesso una maggiore capacità di spesa e sono disponibili ad acquistare più facilmente prodotti con un maggiore costo unitario. (Geffroy, O. et al., 2018)

L'aroma speziato quindi non è un marker qualitativo di alcuni vini, ma una caratteristica presente in determinati prodotti che può essere apprezzata o meno dai consumatori in funzione del livello di preparazione dell'assaggiatore, dei gusti di questo e nell'ambito in cui queste tipologie di vini vengono consumati.

1.2.4 Caratteristiche chimiche:

Il rotundone è una molecola sesquiterpenica ossigenata di tipo idrofobico, $\text{Log } K_{ow} = 4.98$ ($\text{Log } K_{ow}$ è il coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua), formata da 15 atomi di carbonio, 22 atomi di idrogeno e 1 atomo di ossigeno ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$) e quindi che presenta una massa monoisotopica di 218,167065 con un punto di ebollizione previsto superiore a 300 °C. (Mattivi, F. et al., 2011) Secondo studi e prove di laboratorio il precursore diretto del rotundone è l' α -guaiene in quanto nelle estrazioni di olii da diverse piante risultavano essere presenti entrambi. Infatti, al termine di questa esperienza si era concluso che la formazione del rotundone deriva da un'ossidazione diretta o enzimatica da parte dell' α -guaiene; tale processo durava all'incirca qualche settimana a temperatura ambiente, ma poteva essere accelerato se la temperatura veniva portata attorno a 40-50°C. (Drew, D. P. et al., 2015) (Huang, A. C. et al., 2014)

1.2.5 Sintesi all'interno della bacca:

Non molti anni fa è stato scoperto che il rotundone aumenta durante la maturazione accumulandosi principalmente nelle bucce e più di preciso nell'esocarpo, quindi, durante il processo della vinificazione, la macerazione risulta essere un tassello chiave per la regolazione dell'estrazione del composto. (Caputi, L. et al., 2011) Inoltre a seguito di prove di micro-vinificazione è emerso che la presenza di materiale verde durante la fermentazione alcolica, come foglie e steli, può aumentare considerevolmente la concentrazione di rotundone in un vino finito. (Capone, D. L. et al., 2012)

Huang An Cheng et al. nel 2014 decisero di verificare se veramente la formazione di rotundone derivava dall'ossidazione dell' α -guaiene (*Figura 3*) in quanto fino a quel momento tale teoria era basata su delle ipotesi paragonando le strutture dei due composti. Questa sperimentazione vedeva in primo luogo un'estrazione dell'ipotetico precursore partendo da determinate matrici vegetali in cui questo era presente arrivando poi alla preparazione seguendo le procedure

descritte da Huang An Cheng et al. (2014). Una volta ottenuto il preparato venne messo su diversi filtri carta, in modo da creare un ambiente simile ad una zona vegetale,

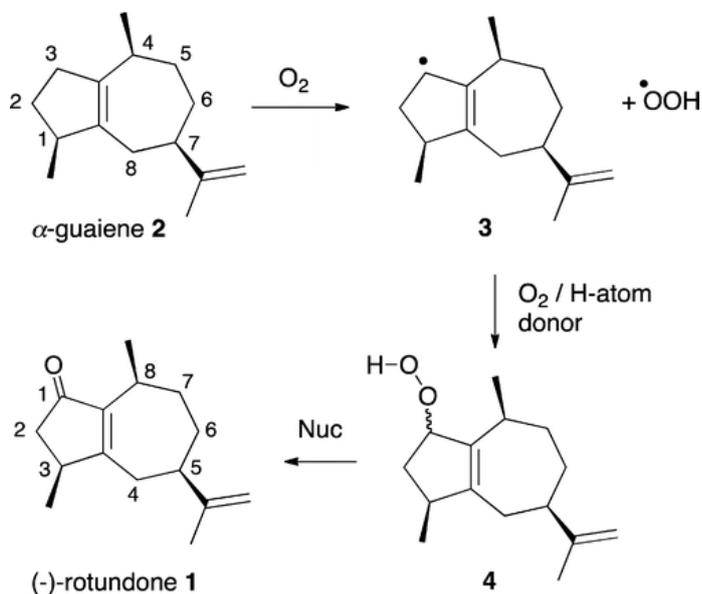


Figura 3. Sintesi del Rotundone

e mantenuti a temperature diverse gli uni dagli altri. Ciò che si voleva creare era un ambiente ossidativo in modo da capire se realmente si andava a formare il rotundone. Ogni giorno si andava a campionare, e attraverso analisi strumentali (gascromatografia-spettrometria di massa) sulla superficie del filtro si osservò che partendo dal quarto giorno si formava il rotundone e alcuni suoi isomeri, arrivando al ventinovesimo giorno dove la quantità di α -guaiene era praticamente azzerata mentre era evidente la formazione della molecola speziata.

Nonostante questa scoperta, Damian Paul Drew et al. nel 2015, cercarono di capire chi fosse il vero responsabile per la sintesi del rotundone nelle piante, da un punto di vista genetico, in quanto fino a quel momento furono fatte solamente delle ipotesi. Queste sostenevano che il composto aromatico derivava dall' α -guaiene dove quest'ultimo andava incontro ad una trasformazione per via della terpene sintasi (TPS) passando dal farnesil pirofosfato (FPP). (Kumeta, Y. et al., 2010) Quello che fecero questi ricercatori, attraverso tecniche ben precise di ingegneria genetica, fu di andare a riconoscere il gene responsabile per

la sintesi dell' α -guaiene, isolarlo e amplificarlo, studiandone quindi il comportamento. Si osservò che nelle piante dove erano presenti questi caratteri genetici esaminati, si andavano a formare diversi composti ma non il tanto ricercato rotundone, in quanto questo, come venne dimostrato da molti studi, si formava da un'ossidazione naturale o da parte di un enzima come la laccasi fungina. (Schilling, B. et al., 2014) (Huang, A. C. et al., 2014) Damian Paul Drew et al. (2015) riuscì quindi a dedurre che la quantità dell'aroma presente nelle bacche era regolato si da un'ossidazione, ma il tutto dipendeva dalla quantità di precursore presente dove quest'ultimo è frutto dell'espressione genetica dell'allele TPS24.

1.2.6 Variabilità del Rotundone all'interno del vigneto e del grappolo:

Da uno studio condotto in Australia, da Zang P. et al. (2015), è stato possibile capire la variabilità della quantità di rotundone all'interno di uno stesso vigneto ma con ancor più precisione all'interno dello stesso grappolo. Questa

Questa sperimentazione voleva però anche sottolineare l'influenza dell'annata, infatti lo studio venne effettuato sia nella stagione 2011-2012 che 2012-2013.

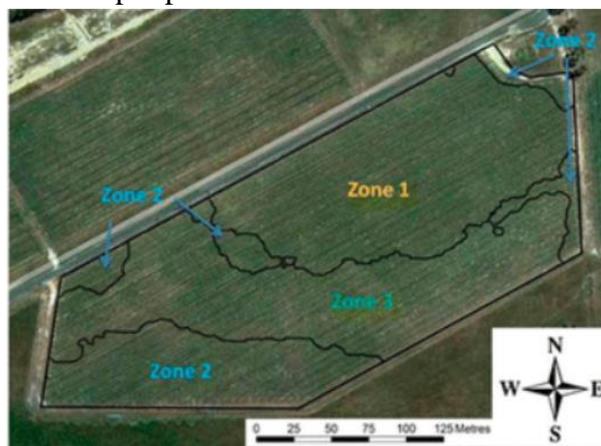


Figura 4. Suddivisione del vigneto nello studio condotto da Zang P. et al. (2015)

Inizialmente venne identificato un vigneto di Shiraz, esattamente: “The Old Block, Mount Langi Ghiran”, 37.31 ° S, 143.15 ° situato nella regione vinicola dei Grampians a Victoria in Australia, e suddiviso, come in figura 4, in ben tre zone andando ad identificare queste in funzione della conducibilità del terreno, della pendenza e quindi

dall'esposizione solare. Questa suddivisione permette di differenziare i siti del vigneto attraverso due importanti caratteristiche: la vigoria della vite e il microclima di questa. Nonostante questa ripartizione, venne anche deciso di andare a modificare l'ombreggiamento in alcune parti di queste zone in modo da capire se anche questo potesse avere delle interferenze con il risultato finale. Come ultimo campionamento vennero anche raccolti dei grappoli e suddivisi in quattro zone, come in figura 5, identificandole in funzione della temperatura e dell'irraggiamento: settore anteriore superiore (TF), settore posteriore

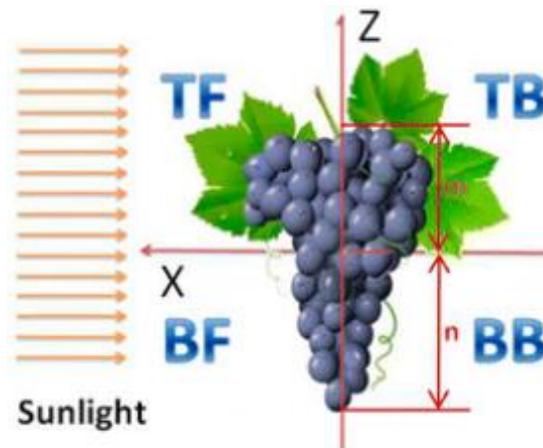


Figura 5. Suddivisione in 4 parti del grappolo per studiare le concentrazioni di Rotundone (Zang P. et al. 2015).

superiore (TB), settore anteriore inferiore (BF) e settore posteriore inferiore (BB).

A seguito di queste attente suddivisioni e registrazione dei dati meteorologici nel corso della stagione, in prossimità della vendemmia vennero fatti i campionamenti delle uve nei vari blocchi tenendoli separati e preparati per l'estrazione del rotundone secondo il protocollo descritto da Sibert et al. (2008). Quest'ultima fase, in breve, consisteva nell'andare a diraspate e frullare 100 g di uva, centrifugare in modo da dividere il solido dal liquido e infine la parte solida veniva aggiunta di 30 mL di acqua, 30 mL di etanolo e 100 μ L di *d*-5-rotundone e tenuta sotto agitazione per 24 ore a 22°C prima dell'ultima filtrazione e aggiunta di 200 ml di acqua deionizzata. In questa parte veniva preso solamente la parte solida in quanto, come già accennato nei paragrafi soprastanti, il rotundone si accumula dopo l'invasatura nell'esocarpo

della bacca. (May, B. et al., 2013) Una volta terminati questi passaggi il prodotto ottenuto veniva analizzato attraverso un'analisi gascromatografica accoppiata con uno spettrometro di massa e determinati i valori di rotundone all'interno dei campioni.

Dai risultati ottenuti, nella stagione 2011-2012 che presentava una maggior differenziazione nei tre blocchi a livello climatico, si è appunto osservato che le zone in cui si aveva un ombreggiamento maggiore per via della vigoria della pianta o per orientamento dei filari, la quantità di rotundone risultava essere maggiore. Lo stesso non si può dire per la stagione 2012-2013, che essendo più calda e secca non presentava livelli di vigoria delle piante diversi con la conseguenza di concentrazioni di rotundone simili. Per quel che riguarda la variabilità dell'aroma all'interno del grappolo si è osservato che anche in questo caso la concentrazione maggiore si aveva nella zona più ombreggiata (TB) e quindi con un microclima più fresco. A seguito di questo possiamo appunto dire che se vogliamo ottenere uno Shiraz dalle caratteristiche speziate intense risulta più opportuno produrre le uve in ambienti più freschi e con minor esposizione solare.

Il rotundone, come già accennato in precedenza, è un composto che non si trova solamente negli Shiraz ma anche in varietà come Corvina e Corvinone. Roberto Ferrarini et al. (2015) condussero degli studi su tali varietà principi della Valpolicella per capire come il composto aromatico possa modificarsi durante le fasi dell'appassimento. Al termine di queste sperimentazioni, si osservò che la disidratazione della bacca non portava né a degradazione né a nuova sintesi del rotundone. Ciò che si notava era un aumento della concentrazione a causa della perdita di peso dell'acino. (Ferrarini, R. et al., 2015)

2. Premessa: obiettivo e organizzazione della tesi:

A tutti noi è capitato più di una volta di portare un bicchiere di vino al naso e addentrarci in questo cercando di capire le sue sfaccettature e cosa si nasconde dietro al suo profumo. Ebbene la risposta non è del tutto semplice in quanto bisogna sapere che tale aroma è dato da moltissime sostanze principalmente con note fruttate, floreali, speziate e molto altro ancora.

Nel corso degli anni, come riporta la letteratura, si sono classificati numerosi vini andando a identificare e successivamente ad esaminare i composti aromatici di molti vini. Ciò che differenzia una varietà da un'altra è la classe delle molecole che caratterizzano il prodotto; per quel che riguarda l'aroma pepato nei vini in questi ultimi due decenni si sono fatte numerose ricerche vedendo che tale nota era fondamentale in varietà a bacca rossa come in Schioppettino, Vespolina, Corvina, Corvinone e nella varietà a bacca bianca come il Grüner Veltliner. (Caputi, L. et al., 2011) (Wood, C. et al., 2008)

Sugli Shiraz, fino ad oggi, erano stati condotti degli studi che non interessavano le diverse zone di produzione italiane, ma grazie alla collaborazione con il Consorzio di Cortona ed altri piccoli produttori è nata l'idea di analizzare tale aroma nei vini Shiraz di diverse annate provenienti principalmente da Cortona, in Toscana, ma anche da altre regioni italiane, quali: Abruzzo, Alto Adige, Lazio, Puglia, Valle d'Aosta e Sicilia, per capire la risposta della varietà in funzione delle diverse caratteristiche pedoclimatiche. Inoltre, i dati ottenuti verranno poi paragonati con le soglie sensoriali del rotundone in modo da capire se questo risulta essere determinante dal punto di vista olfattivo per i prodotti analizzati.

Sono quindi stati raccolti 61 campioni grazie alla collaborazione delle cantine che si sono offerte per permettere tale studio, al personale di ricerca che si è attivato nel contattare le diverse aziende raccogliendo

poi i diversi vini e ad altre persone esterne che ci hanno aiutato nel campionamento.

Questa sperimentazione è volta quindi a capire se il misterioso rotundone è presente anche negli Shiraz della nostra tanto amata e invidiata, sotto molti punti di vista, penisola, e quindi se l'aroma speziato caratterizza il 'flavour' complesso dell'incompreso, fino al giorno d'oggi, Shiraz.

3. Materiali e Metodi:

3.1 Materiali:

I materiali utilizzati sono: cartucce con resine Bond Elut – PPL 200 mg, (Agilent Technologies), solventi di purezza analitica e diversa vetreria di laboratorio. Per accelerare la fase di estrazione è stata utilizzata una pompa per il vuoto Vacuum Pump V-700 + Vacuum Controller V-850 Buchi.

3.2 Procedimento:

L'intera procedura è stata svolta in triplicato su ciascun vino in modo da determinare anche la bontà del dato ottenuto. Il rotundone è stato estratto dal vino utilizzando la tecnica di estrazione in fase solida con cartuccia e quantificato con un'analisi GC-MS-MS applicando una variazione del metodo proposto da Culleré, Ontañón, Escudero, e Ferreira (2016) per analizzare i lattoni alifatici del vino. Il metodo prevedeva di aggiungere a 50 mL di vino 20 μ L di soluzione standard interno (rotundone d5 10 mg/L).

Prima di procedere con l'estrazione, le cartucce devono essere sottoposte ad una fase di condizionamento la quale viene eseguita aggiungendo nel seguente ordine i diversi solventi: 4 mL di diclorometano, 4 mL di metanolo e 4 mL di una soluzione idroalcolica contenente il 12 % (v/v) di etanolo. Dopo questo passaggio viene



Figura 6. Fase di estrazione del Rotundone attraverso filtrazione su resine.

caricato il vino e si attende fino a quando questo non è passato del tutto attraverso la cartuccia. Successivamente si procede con la fase di lavaggio che permette di eliminare le impurità che non ci servono e conservare il composto odoroso che vogliamo analizzare. Questo lavaggio vede una prima aggiunta di 5 mL di acqua e poi 20 mL di una soluzione acquosa contenente metanolo [70% (v/v)] e 1 % di NaHCO_3 ; quest'ultimo permette principalmente di eliminare molte molecole interferenti. Una volta che tutta la soluzione di lavaggio è passata, si procede con la fase di essiccamento con una durata all'incirca di 10-20 minuti aiutandosi anche con una leggera depressione di 850 mbar. Si eluisce quindi il rotundone presente nella cartuccia con 3 mL di soluzione di esano contenente il 25 % (v/v) di etere etilico che viene raccolta in appositi tubi di vetro.

Successivamente questo estratto incolore viene concentrato (*Figura 7*) a 200 μL mediante un leggero flusso di azoto stando però attenti che il solvente non evapori del tutto. Per quel che riguarda il rotundone, a patto di rispettare esattamente il protocollo, non dovrebbe volatilizzarsi per via del suo elevato punto di ebollizione. Una volta concentrato l'estratto viene trasferito in apposite vials pronte per essere analizzate.



Figura 7. Fase di concentrazione dell'estratto prima di essere analizzato in GC_MS_MS per la determinazione della concentrazione di rotundone.

L'analisi strumentale dell'estratto è stata effettuata utilizzando un gascromatografo Trace GC Ultra, abbinato ad uno spettrometro di massa TSQ Quantum XLS (Thermo Electron Corporation, Waltham,

MA) e con un autocampionatore (Thermo Electron Corporation, Waltham, MA). La colonna cromatografica utilizzata è stata una VF-WAXms (Varian, Inc.; USA), delle dimensioni 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm di spessore del film. L'iniezione avviene con un iniettore a 250 °C in modalità splitless con Surge, iniettando 1 μL di estratto. Si utilizza elio (purezza 5.5) come carrier gas con un flusso pari a 1.20 mL/min, mantenendolo costante durante tutta la durata dell'analisi. Programma di temperatura del forno: 4 minuti a 80 °C, 8°C/min a 220 °C, 1 minuto e 15 °C/min fino a 250 °C per 10 minuti; durata complessiva per ogni campione è di 30 minuti. Temperatura della transfer line: 250 °C.

Lo spettrometro di massa è stato utilizzato con una sorgente EI riscaldata a 250 °C, acquisendo in modalità massa-massa. Le transizioni acquisite sono state 218>161, 218>163 per il rotundone e 222>165 e 223>166 per il rotundone deuterato. I dati acquisiti e le analisi sono stati ottenuti usando il software Xcalibur Workstation.

Prima di cominciare le analisi dei diversi vini è stato necessario costruire una curva di calibrazione (*Figura 8*) per la determinazione della concentrazione del composto. Questa fase consisteva nel preparare una soluzione simil-vino (soluzione idroalcolica al 12% v/v di etanolo addizionata di 5 g/L di acido tartarico), distribuirli in 7 matracci da 50 mL e aggiungere a questi una concentrazione nota di rotundone. Nel nostro caso in un matraccio non è stata aggiunta nessuna quantità identificando questo come bianco o valore 0. I restanti sei sono



Figura 8. Preparazione dei campioni per costruire la curva di calibrazione.

stati portati ad una concentrazione pari a 5 ng/L, 10 ng/L, 25 ng/L, 50 ng/L, 75 ng/L e 100 ng/L. Una volta preparate le soluzioni si è operato come fosse un campione di vino normale. Questo ci è servito per creare una curva di calibrazione all'interno del software Xcalibur Workstation la quale a sua volta ci ha permesso di determinare la concentrazione di rotundone nei nostri campioni.

3.3 Zone di provenienza dei campioni:

3.3.1 Cortona:

Cortona è un comune italiano in provincia di Arezzo, a quasi 500 m di altitudine s.l.m. Questa regione gode di un clima delle zone sub-mediterranee, caratterizzato quindi da una piovosità minima nei mesi estivi e massima in quelli autunno-invernali con precipitazioni annue comprese tra i 500 mm e i 1500 mm. Le temperature massime nella fase di invaiatura e maturazione della bacca superano i 30°C.

3.3.2 Latina:

Latina è un comune italiano capoluogo dell'omonima provincia nel Lazio sorgendo ad un'altitudine di 21 m s.l.m. Questa zona fa parte dell'Agro Pontino, un territorio in larga parte pianeggiante. Per quel che riguarda il clima questo rientra nella fascia temperato caldo mediterraneo a siccità estiva protetta dai monti Lepini. Per quel che riguarda la temperatura si hanno delle estati molto calde dove le massime arrivano a sfiorare i 40 °C con delle temperature medie, nella fase di maturazione, comprese tra i 26 e i 30 °C.

3.3.3 Valle Isarco:

La Valle Isarco è una delle principali valli dell'Alto Adige che si estende da dove nasce il fiume Isarco fino a Bolzano. Dal punto di vista orografico la valle separa le Alpi Retiche orientali dalle Alpi dei Tauri occidentali e dalle Dolomiti. L'altitudine varia tra i 450 fino a oltre 3000 m s.l.m, ma i vigneti presi in considerazione si ergono ad un'altezza di

quasi 600 m s.l.m. Il clima è caratterizzato da inverni freddi ed estati fresche dove le precipitazioni sono abbastanza contenute grazie all'influenza delle montagne circostanti. Durante la fase di maturazione la temperatura media si aggira attorno ai 25 °C e con picchi che possono raggiungere i 36°C.

3.3.4 Saint-Christophe:

Il caratteristico comune di Saint-Christophe (614 s.l.m) è situato in posizione panoramica alle porte est della città di Aosta. Dalle alture soprastanti al paese, la vista spazia su alcune delle cime più belle della Valle d'Aosta, tra cui spiccano il ghiacciaio del Rutor, la Grivola, la Becca di Nona, l'Emilius, e le Dames de Challant. Il terreno in parte collinare è posto in posizione soleggiata e risulta pertanto particolarmente adatto alla coltivazione di alcuni rinomati vitigni tra cui la Syrah. Per quel che riguarda la temperatura si hanno delle estati abbastanza fresche dove le massime si aggirano attorno ai 29 °C con delle temperature medie, nella fase di maturazione, comprese tra i 21 e i 24 °C.

3.3.5 San Martino sulla Marrucina (Chieti):

San Martino è una delle cittadine più antiche della provincia di Chieti in Abruzzo e si erge ad un'altitudine di circa 460 m s.l.m il territorio ospita anche buona parte del massiccio della Majella, la seconda montagna più alta della catena degli Appennini dopo il Gran Sasso d'Italia. Dai rilievi calcarei si passa poi ai dolci dossi collinari del subappennino, dove il paesaggio è caratterizzato da fenomeni straordinari come gli imponenti calanchi.

Il clima è tipicamente mediterraneo, e beneficia degli influssi di origine marina, ma al contempo risente dell'influenza della Majella, da cui dista pochi Km. Le temperature non sono né eccessivamente elevate, né troppo rigide, e le escursioni termiche tra il giorno e la notte si presentano decisamente contenute, come solo in alcune località abruzzesi della costa.

Nel mese di gennaio (quello più freddo) si ha in media una temperatura di 6-7 °C, con le minime di 4-5 °C e le massime di 9-10 °C. Nel mese più caldo (luglio) la temperatura minima si aggira sui 20-21 °C, con picchi attorno ai 30-31 °C.

3.3.6 Salento:

Il Salento, noto anche come penisola salentina, è una subregione della Puglia meridionale, tra il mar Ionio a ovest e il mar Adriatico a est. Figurativamente costituisce il tacco dello stivale italiano. La costa occidentale è caratterizzata da un terreno sabbioso, mentre quella orientale presenta un terreno più roccioso.

Per quel che riguarda il clima risulta essere tipicamente mediterraneo caratterizzato da inverni molto dolci ed estati lunghe, calde e secche. Nell'estate 2019 si sono registrate temperature medie di oltre 30°C con picchi che arrivano a sfiorare i 40 °C.

3.4 Campioni:

La raccolta dei campioni (*tabella 5*) è stata possibile grazie alla disponibilità di alcune aziende che hanno messo a disposizione vini di diverse annate al fine di studiare come l'effetto dell'annata e della variabilità climatica annessa possa incidere sulla concentrazione di rotundone.

Per i campioni relativi al 2019 e anche gran parte del 2018, il campionamento è stato eseguito prelevando il prodotto direttamente dai serbatoi. Al contrario, per le annate meno recenti sono state fornite bottiglie confezionate pronte al consumo.

tabella 5: Campioni raccolti per la fase sperimentale.

Tipologia	Annata	Nome identificativo Cantina	Regione
Syrah	2017	Cantina "A"	Cortona

Syrah	2019		Cortona
Syrah	2015	Cantina "B"	Cortona
Syrah	2019		Cortona
Syrah	2016	Cantina "C"	Cortona
Syrah	2017		Cortona
Syrah	2015	Cantina "D"	Cortona
Syrah	2019		Cortona
Syrah	2013	Cantina "E"	Cortona
Syrah	2014		Cortona
Syrah	2015		Cortona
Syrah	2016		Cortona
Syrah	2018		Cortona
Syrah	2019		Cortona
Syrah	2013	Cantina "F"	Cortona
Syrah	2014		Cortona
Syrah	2015		Cortona
Syrah	2016		Cortona
Syrah	2017		Cortona
Syrah	2018	Cantina "G"	Cortona
Syrah	2018	Cantina "H"	Cortona
Syrah	2019		Cortona
Syrah	2012	Cantina "I"	Cortona
Syrah	2013		Cortona
Syrah	2015		Cortona
Syrah	2016		Cortona
Syrah	2019		Cortona
Syrah	2014	Cantina "L"	Cortona
Syrah	2015		Cortona
Syrah	2016		Cortona
Syrah	2017		Cortona
Syrah	2019		Cortona
Syrah	2014	Cantina "M"	Cortona
Syrah	2015		Cortona
Syrah	2016		Cortona
Syrah	2017		Cortona
Syrah	2018		Cortona
Syrah	2019		Cortona
Syrah	2013	Cantina "N"	Cortona
Syrah	2016		Cortona
Syrah	2017		Cortona

Syrah	2018		Cortona
Syrah	2019		Cortona
Syrah	2018	Cantina "O"	Toscana
Syrah	2019		Toscana
Syrah	2019	Cantina "P"	Toscana
Syrah	2018	Cantina "Q"	Toscana
Syrah	2019		Toscana
Syrah	2018	Cantina "R"	Toscana
Syrah	2019		Toscana
Syrah	2018	Cantina "S"	Toscana
Syrah	2019		Toscana
Syrah	2019	Cantina "T"	Lazio
Syrah	2019		Lazio
Syrah	2019	Cantina "U"	Alto Adige
Syrah	2019	Cantina "V"	Puglia
Syrah	2019	Cantina "W"	Puglia
Syrah	2019	Cantina "X"	Abruzzo
Syrah	2018	Cantina "Y"	Valle D'Aosta
Syrah	2019		Valle D'Aosta
Syrah	2019	Cantina "Z"	Sicilia

4. Risultati e Discussione:

Come già accennato in precedenza l'analisi è stata svolta in triplicato su ciascun vino e quindi il dato finale ottenuto è la media tra i tre valori. Successivamente, per valutare la bontà dell'analisi eseguita, sono stati calcolati la deviazione standard ed il coefficiente di variazione percentuale. Il valore di mediana di quest'ultimo è pari a 17,3 il che è accettabile per un analita presente in ultratracce (ng/l).

4.1 Cortona:

4.1.1 Dati Climatici:

Prima di focalizzarci sui risultati è opportuno analizzare i dati meteorologici, principalmente temperature e piovosità, per quel che riguarda la zona di Cortona. Questi risultano essere di fondamentale importanza in quanto, come già spiegato nell'introduzione, sono dei fattori chiave nella sintesi e nell'accumulo di rotundone nella bacca dove poi però la concentrazione nei vini risulta anche essere regolata da altri fattori quali le diverse tecniche enologiche adottate.

Grazie al SIR (settore idrologico e Geologico Regionale) è stato possibile recuperare i dati meteo storici delle annate prese in considerazione ovvero dalla 2012 fino alla 2019 della zona di Cortona. Come ben sappiamo in questi ultimi anni stiamo affrontando dei cambiamenti climatici che causano una maggiore diversità tra le annate rispetto a decenni fa. Infatti questo può appunto essere verificato andando ad analizzare i grafici qui sotto riportati. Ciò che però a noi interessa è il periodo vegetativo partendo dal germogliamento arrivando fino alla raccolta in quanto Olivier Geffroy et al. (2018) [29] hanno osservato che la quantità di rotundone viene influenzata dal clima di tutta la stagione vegetativa. Essendo però molto difficile recuperare i

dati dei vari periodi fenologici, è stato deciso di prendere in considerazione il periodo che va dal 1° aprile fino al 10 ottobre.

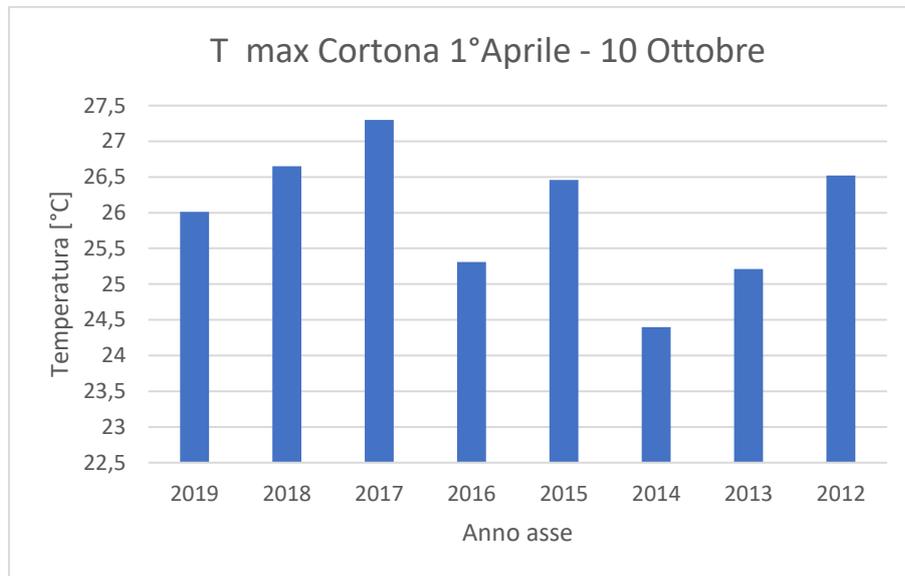


Grafico 1: temperature massime Cortona 1° Aprile - 10 Ottobre.

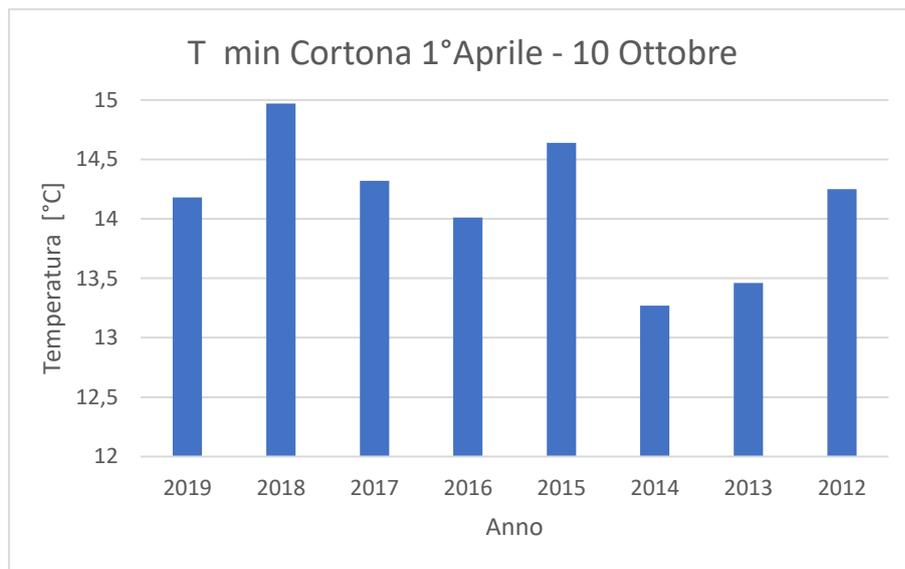


Grafico 2: temperature minime Cortona 1° Aprile - 10 Ottobre.

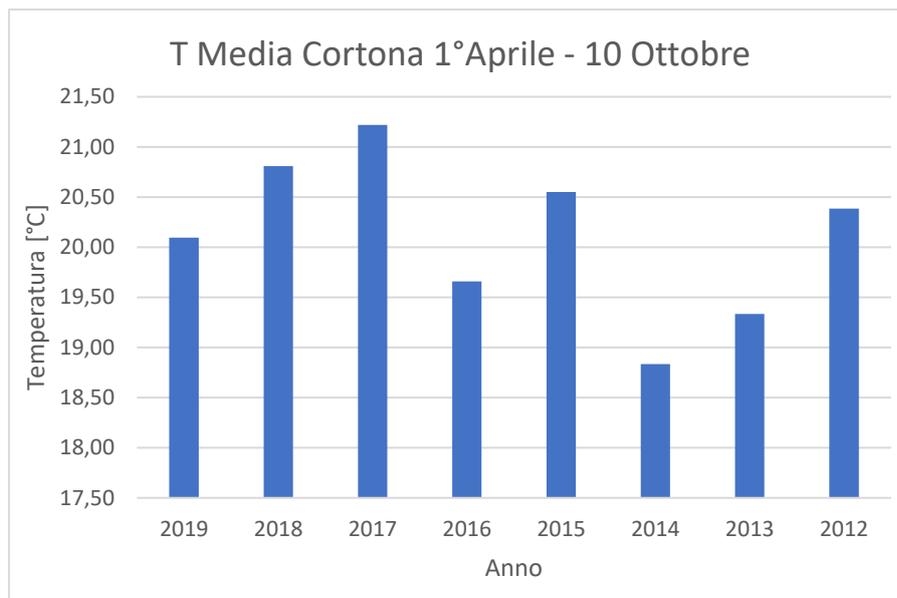


Grafico 3: temperature medie Cortona 1° Aprile - 10 Ottobre.

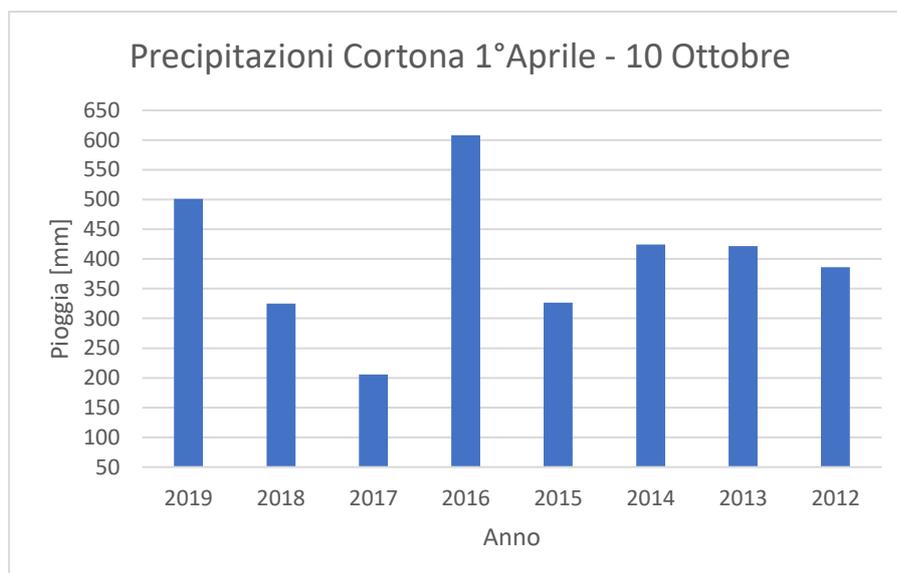


Grafico 4: precipitazioni Cortona 1° Aprile - 10 Ottobre.

Cominciando dall'annata 2012 possiamo notare che le temperature massime ad inizio aprile toccavano già i 20 °C arrivando al mese di luglio, e quindi in fase di pre-chiusura del grappolo, a valori di quasi 38°C. Nel mese di agosto, periodo che comprende l'invasatura e la maturazione delle uve, le temperature massime variano tra i 34 e i 38 gradi nelle ore diurne. A settembre fino ad ottobre invece si assiste ad un calo delle temperature restando sempre sotto i 30°C. La media calcolata durante il ciclo vegetativo è di 20,4°C (Grafico 3). Per quel che riguarda le precipitazioni invece, si può notare un periodo

particolarmente piovoso tra aprile e metà giugno dove si arrivano ad accumulare oltre 200 mm di pioggia. La fase di maturazione è caratterizzata da un periodo più asciutto avendo qualche rovescio i primi di settembre. Considerando il periodo 1° aprile – 10 ottobre si possono contare ben 386 mm di pioggia. (*Grafico 4*)

Analizzando anche l'annata 2013, come fatto per la 2012, possiamo subito notare delle differenze sia in termini di temperatura che di precipitazioni, infatti la temperatura media del 2013 è di 19,3°C, confrontandola con la 2012 si osserva che è più bassa di oltre 1°C (*Grafico 3*). Per quel che riguarda le precipitazioni invece si può notare che la 2013 è stata particolarmente piovosa accumulando nel periodo interessato 421 mm di pioggia soprattutto nel periodo tra aprile e inizio di agosto (*Grafico 4*).

L'annata 2014 è stata la più fresca di quelle prese in considerazione dove anche nei mesi più caldi non si sono mai superati i 34 °C mentre in tutti gli altri casi si arrivava sempre a sfiorare il tetto dei 40 °C. Infatti la temperatura media calcolata è di 18,8°C (*Grafico 3*). Per quanto riguarda le precipitazioni si può notare una somiglianza con la 2013 arrivando ad accumulare nel solito periodo, 424 mm di pioggia (*Grafico 4*).

Per la 2015, in termini di temperatura ci avviciniamo molto alla 2012 con massime di 38°C nel mese di luglio ed una temperatura media nel periodo aprile - ottobre di 20,6°C (*Grafico 3*). Per le precipitazioni invece si arrivano a contare 327 mm di pioggia (*Grafico 4*).

L'annata 2016 risulta la seconda annata più fresca dopo la 2014, dove però andando ad analizzare i dati e a confrontarli con la 2013 possiamo notare una somiglianza in termini di temperatura, infatti la 2016 presenta una T media di 19,7°C (*Grafico 3*) e di fatto superiore di 0,3°C rispetto alla 2013. Ciò che differenzia la 2016 come più fresca tra le due, sono le abbondanti piogge cadute nel periodo interessato arrivando a 608 mm (*Grafico 4*), caratterizzandola quindi come annata con maggiori precipitazioni.

L'anno 2017, sono in tanti a ricordarselo, e anche gli esperti lo classificano al primo posto in termini di calore e siccità. Infatti la temperatura media è di oltre i 21°C (*Grafico 3*) con temperature massime di 41°C nel mese di luglio. In tutta questa annata sono caduti solo 370 mm di pioggia dei quali solo 206 mm sono di nostro interesse (*Grafico 4*).

Anche l'annata 2018 è stata abbastanza calda e siccitosa ma non come la 2017, infatti la temperatura media registrata è di 20,8°C (*Grafico 3*) con picchi massimi di 36 °C. Anche in quest'annata la piovosità non è stata notevole accumulando 325 mm di pioggia dove la quasi totalità è compresa tra aprile e metà giugno (*Grafico 4*).

Infine per l'ultima annata, la 2019 si notano temperature più fresche rispetto alla 2018 richiamando quasi la 2012. La media registrata nel periodo interessato è di 20,1°C (*Grafico 3*) con massime di oltre i 37°C. Per quanto riguardano le piogge invece notiamo delle forti precipitazioni nel periodo aprile-giugno e settembre-ottobre andando ad accumulare ben 501 mm (*Grafico 4*).

4.1.2 Concentrazione di rotundone nei campioni di Cortona:

Come già spiegato nell'introduzione, grazie a diverse ricerche condotte in numerose zone di produzione dello Syrah, la concentrazione del rotundone è il frutto di molti fattori tra i quali troviamo i dati climatici e l'esposizione per quel che riguarda la sintesi e l'accumulo della molecola nella bacca. Invece sull'estrazione del composto durante la fase di vinificazione incidono soprattutto il tempo e la temperatura di macerazione, il grado alcolico sviluppato nella massa, lo stato sanitario delle uve, in quanto Olivier Geffroy (2018) ha notato che la presenza di botrite determina una degradazione del rotundone.

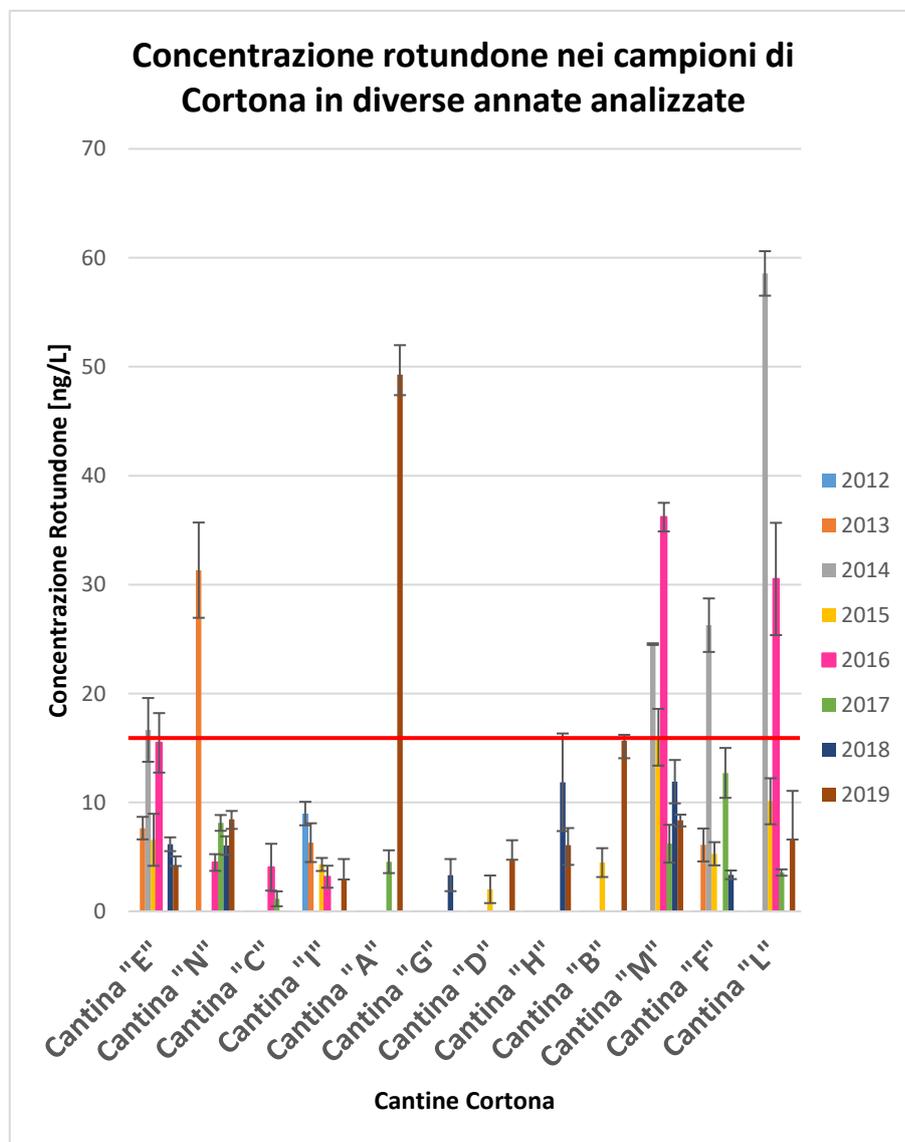


Grafico 5: Concentrazione rotundone nei campioni di Cortona.

Grazie alla disponibilità di numerose cantine della zona, ci è stato possibile raccogliere complessivamente 43 campioni. Al fine di svolgere l'analisi comparativa oggetto del presente lavoro di ricerca, ciascuna azienda ci ha fornito diverse annate dello stesso prodotto. Inoltre, per una stessa azienda, sono stati selezionati campioni derivanti da uve provenienti dallo stesso vigneto e quindi sottoposte ad esposizioni e pratiche vitivinicole ed enologiche pressoché analoghe nelle diverse annate comparate. Ciò ci ha permesso di escludere, almeno in parte, la possibile influenza di tali fattori nella concentrazione del rotundone consentendoci, pertanto, di focalizzare l'attenzione sull'effetto dell'annata ovvero sulla variabile climatica stagionale.

I dati ottenuti sono stati calcolati effettuando tre repliche dell'intero processo analico per ogni campione, calcolando poi la media e la deviazione standard, in modo da rendere più preciso e sicuro il dato ottenuto.

Analizzando i risultati della ricerca riguardante i campioni di Cortona (*Grafico 5*), si può notare che la concentrazione della maggior parte dei vini prodotti nelle diverse annate è sotto soglia sensoriale (16 ng/L linea rossa). Solamente in circa 9 casi l'aroma di pepe poteva raggiungere concentrazioni sopra soglia, tali da poter essere percepito da parte del consumatore. Come però già detto in precedenza diversi sono i tasselli che determinano la concentrazione finale di tale aroma e questo spiega i valori più bassi nel grafico per alcune cantine, ovvero in quest'ultime può essere che l'enologo abbia voluto esprimere maggiormente l'aroma fruttato rispetto a quello speziato operando quindi con macerazioni più corte e non lasciando il tempo necessario alla molecola di solubilizzarsi nella massa. Un altro possibile fattore è che si sia intervenuti in campagna con la sfogliatura esponendo maggiormente i grappoli alla luce solare e determinando quindi un minor accumulo del sesquiterpene.

4.1.3 Verticali di alcune cantine:

Per alcune cantine della zona di Cortona avevamo vini da diverse annate su cui è stato possibile eseguire l'analisi. Questo è risultato molto utile per osservare l'effetto annata, ovvero come questa può incidere sulla concentrazione finale di rotundone.

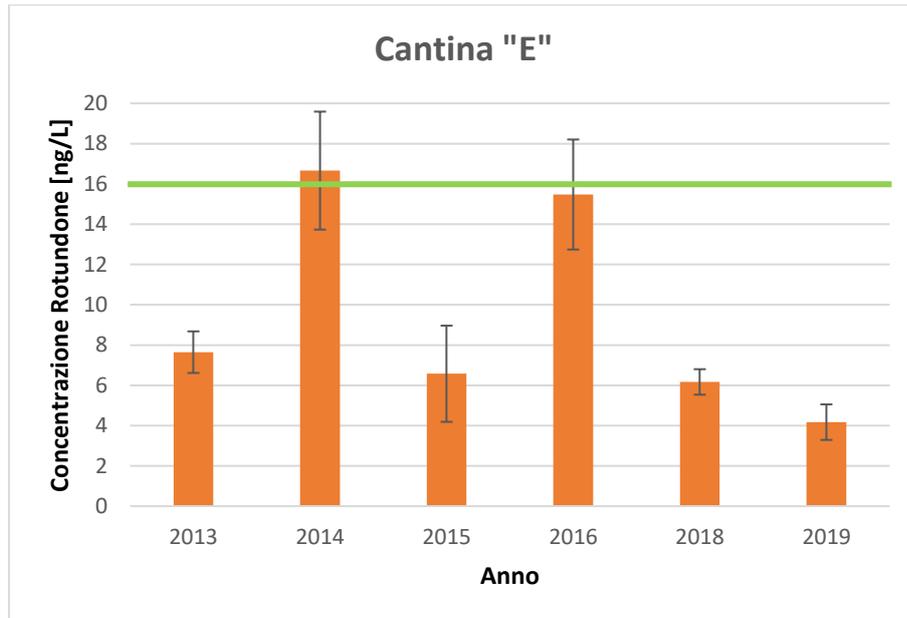


Grafico 6: Concentrazione di rotundone nei vini della cantina "E" in diverse annate.

Partendo da questa cantina "E" (Grafico 6) possiamo notare che solamente nell'annata 2014 e sulle repliche della 2016, considerando la deviazione standard, si possono trovare delle note speziate seppur la concentrazione sia molto vicina alla soglia olfattiva. Andando infatti ad analizzare i dati meteo prima descritti, possiamo appunto notare che l'annata 2016 e soprattutto la 2014 sono riconosciute come le più fresche di quelle prese in considerazione e questo, probabilmente, determina anche una maggior sintesi ed accumulo di rotundone. Per le altre quattro annate troviamo dei valori simili tra loro e compresi tra i 4,1 ng/L e i 7,6 ng/L e quindi sotto soglia sensoriale. Analizzando l'annata 2013, che osservando i dati climatici si piazza al secondo posto in termini di temperatura media più bassa, possiamo notare che la concentrazione di rotundone è inferiore rispetto alla 2016 dove in quest'ultima le temperature medie erano più elevate. Ciò che giustifica

il dato ottenuto sono le precipitazioni nel corso della stagione vegetativa infatti la 2013 conta circa 200 mm di pioggia in meno rispetto alla 2016. Le annate 2015 e 2018 presentano un andamento climatico quasi sovrapponibile, anche in termini di precipitazioni, infatti la quantità di rotundone nei vini risulta essere equiparabile: 6,57 ng/L nella prima e 6,17 ng/L nella seconda.

Anche la cantina "L", (*Grafico 7*) come per quella sopra descritta, si nota subito che le annate 2014 e 2016 presentano delle concentrazioni nettamente sopra la soglia sensoriale. Il primo campione ha una concentrazione di 58,6 ng/L la quale risulta essere quasi 3,5 volte la soglia olfattiva. Se anche in questo caso analizziamo i dati climatici vediamo che la 2014 risulta essere l'annata più fresca e lo conferma

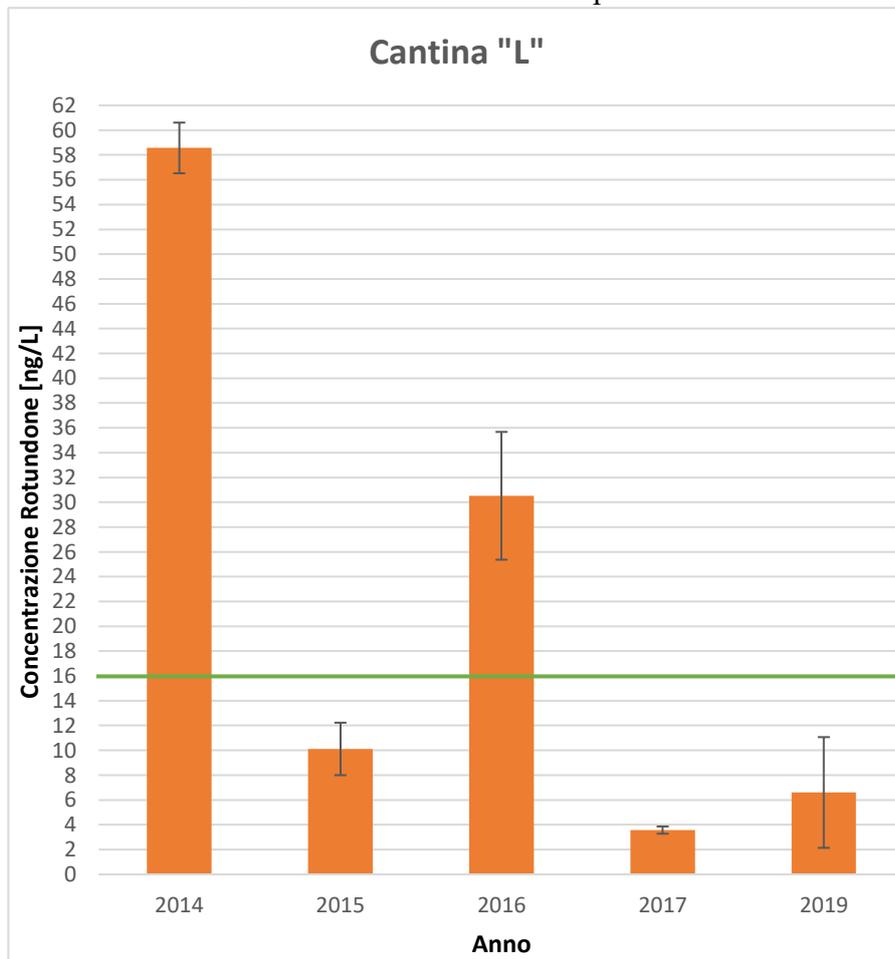


Grafico 7: Concentrazione Rotundone nei vini della cantina "L" in diverse annate.

anche la concentrazione di rotundone. La 2016, come valeva anche per l'altra cantina, appare la seconda annata in termini di quantità del sesquiterpene con una quantità di 30,5 ng/L e quindi quasi 2 volte la

soglia sensoriale. I dati delle annate 2015 e 2019 sono sotto soglia sensoriale differendo di circa 2 ng/L a favore della prima anche se i dati climatici sono pressoché simili. Nell'annata 2017, ricordata come la più siccitosa e arida dell'ultimo secolo, si nota una concentrazione molto bassa pari a 3,6 ng/L dovuta appunto al clima torrido che l'ha contraddistinta.

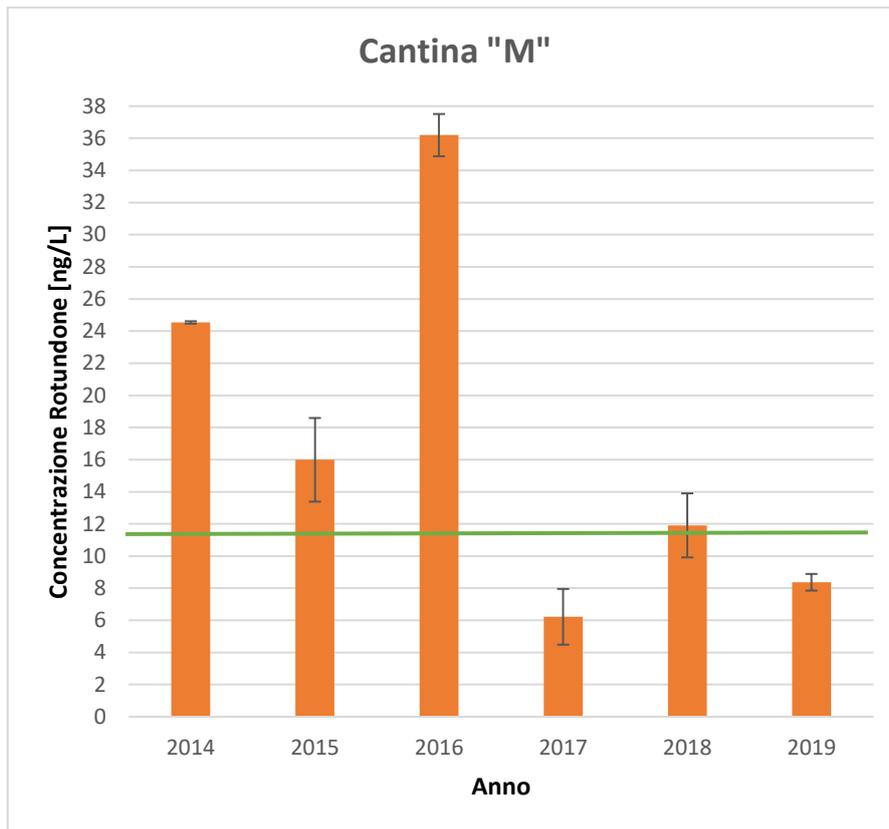


Grafico 8: Concentrazione Rotundone nei vini della cantina "M" in diverse annate.

A differenza delle altre aziende, nella cantina "M" (Grafico 8) è l'annata 2016 che presenta una concentrazione maggiore di rotundone con 36,2 ng/L mentre la 2014 si ferma a 24,5 ng/L. In entrambi i casi i valori sono sopra soglia

sensoriale, ma ciò che potrebbe spiegare la differenza rispetto alle altre cantine sopra analizzate sono le tecniche di vinificazione o le pratiche agronomiche adottate nel corso delle due annate. Un altro dato differente rispetto a quelli precedenti è per l'annata 2015 dove il campione analizzato raggiunge la soglia olfattiva con una concentrazione di 15,9 ng/L. Anche in questo caso il campione del 2017

presenta concentrazioni inferiori rispetto agli altri, 6,2 ng/L, sempre a causa del clima torrido registrato durante quella stagione vegetativa. Infine per i vini dell'annata 2018 e 2019 troviamo delle concentrazioni inferiori alla soglia olfattiva, 11,9 ng/L per la prima e 8,4 ng/L per la seconda, dove le temperature medie registrate nell'arco della stagione vegetativa erano molto simili.

4.2 Altri vini Nazionali:

Durante questa sperimentazione è emersa la curiosità di capire anche i livelli della concentrazione di rotundone negli Syrah di diverse regioni italiane come Valle d'Aosta, Alto Adige, Toscana, Lazio, Abruzzo, Puglia e Sicilia le quali presentano climi completamente diversi le une dalle altre (*Grafico 9*). Grazie quindi alla collaborazione di diverse cantine situate in tali regioni è stato possibile raccogliere diversi vini concentrandosi principalmente su due annate recenti: la 2018 e la 2019.

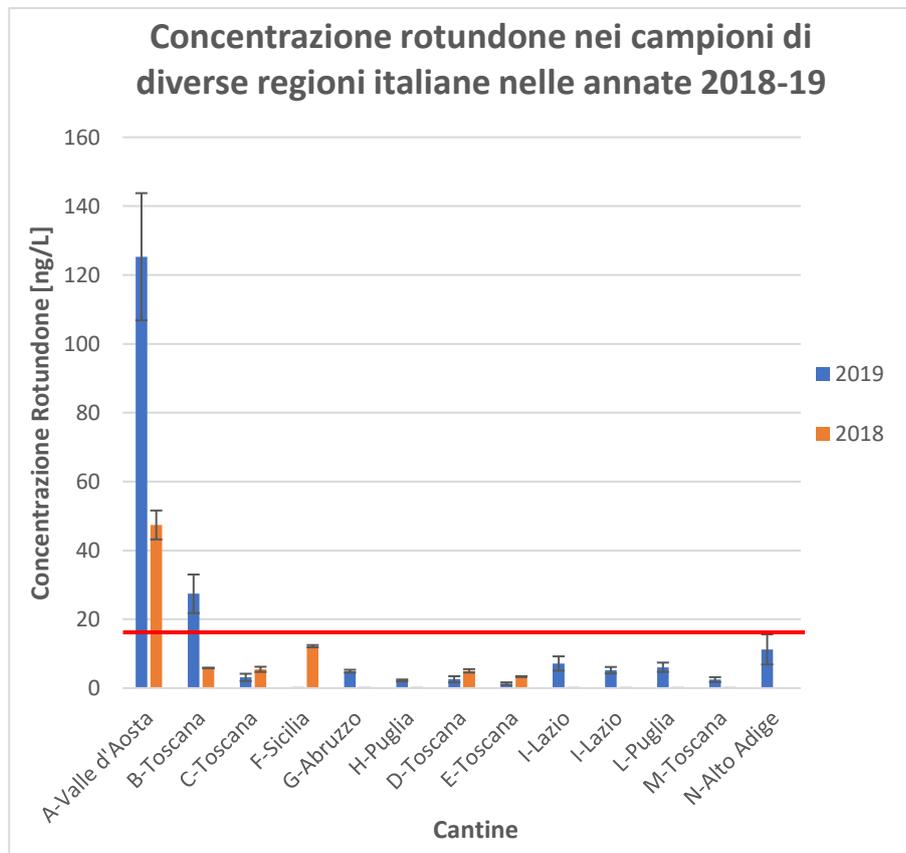


Grafico 9: Concentrazione di rotundone nei vini di alcune regioni italiane.

In tutti i campioni analizzati è stata riscontrata la presenza di rotundone, ma solamente in pochi la quantità del composto superava la soglia sensoriale. Bisogna però sottolineare che la concentrazione del sesquiterpene non determina la qualità dei vini in quanto la maggior o minor quantità è data da numerosi fattori, infatti come possiamo notare anche dal grafico si possono riscontrare differenze significative anche all'interno della stessa regione magari per le differenze nella vinificazione o nella conduzione agricola.

4.2.1 Analisi di alcune regioni:

Valle d'Aosta:

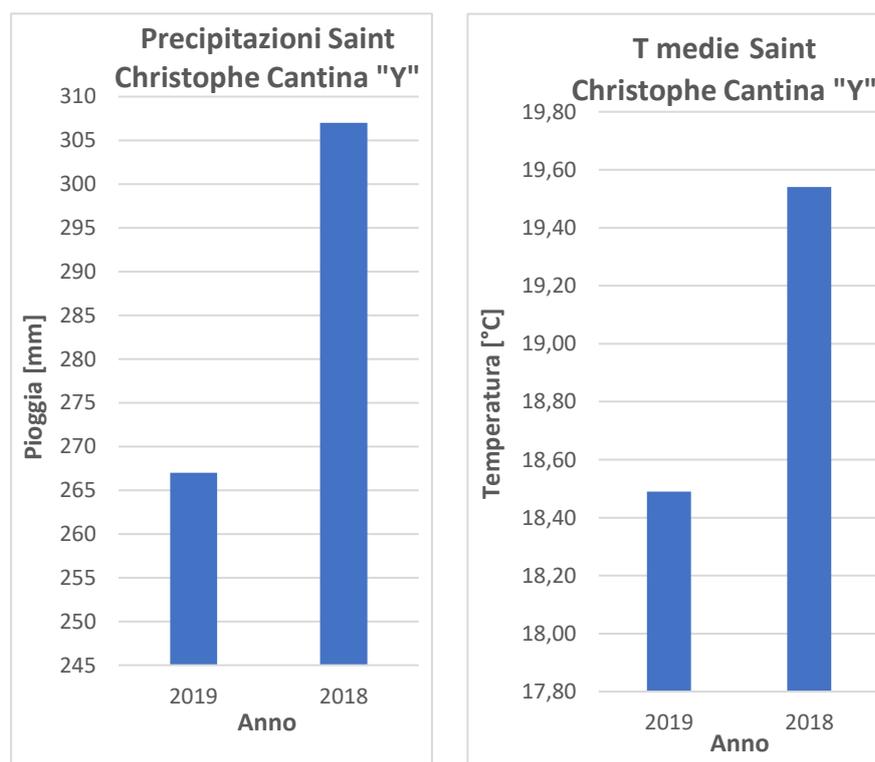


Grafico 10: Precipitazioni e temperature medie Saint Christophe.

La Valle d'Aosta è una regione italiana caratterizzata da un territorio prevalentemente collinare e montano il quale risente di un clima particolarmente fresco, data anche la stretta vicinanza con le Alpi Occidentali. Infatti, analizzando i dati climatici della zona di Saint-

Christophe, dalla quale sono stati raccolti due campioni per la nostra sperimentazione, notiamo delle temperature medie, tra il 1° aprile – 10 ottobre, piuttosto basse esattamente di 19,54°C per la 2018 e di 18,49°C per la 2019 (*Grafico 10*). Andando poi a considerare le precipitazioni relative sempre allo stesso periodo, si può notare una maggior piovosità per l'anno 2018: 307 mm di pioggia contro i 267 mm del 2019 (*Grafico 10*).

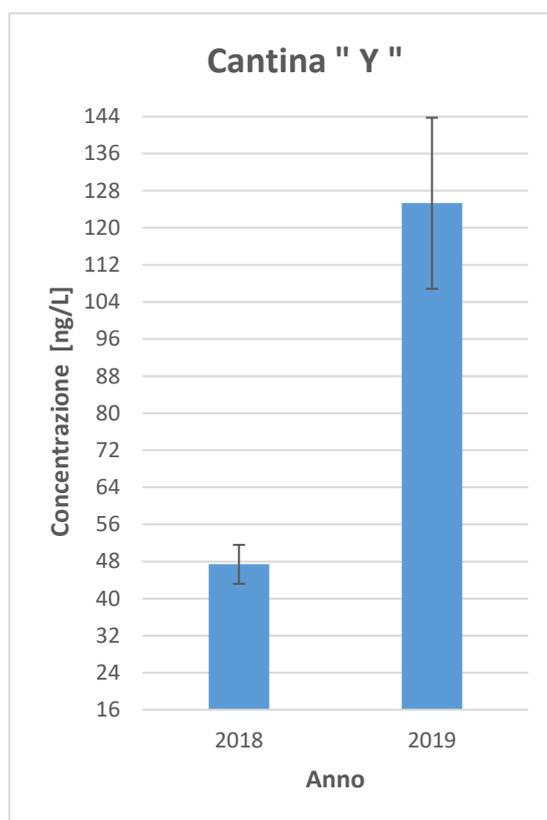


Grafico 11: Concentrazione di rotundone nei vini della cantina "Y" in Valle d'Aosta.

Dal grafico si può notare che la Cantina “Y” (*Grafico 11*) ha messo a disposizione in totale due campioni, entrambi campionati direttamente dalle vasche, relativi all'annata 2018 e alla 2019, le quali come visto in precedenza presentano situazioni metereologiche completamente differenti. In entrambi i campioni vi è un'elevata presenza di rotundone dove nell'annata più recente si trova una concentrazione di oltre 7 volte la soglia sensoriale misurando quasi 127 ng/L. Questo valore risulta inoltre essere il dato più alto registrato nel corso della presente tesi. Per il campione dell'anno 2018 si nota una concentrazione di circa 48 ng/L

e quindi anche in questo caso l'aroma pepato è rilevante per questo vino. L'elevata concentrazione della molecola può essere il frutto di un clima più favorevole per la sintesi e l'accumulo, infatti se confrontiamo questi dati con quelli di Cortona possiamo appunto notare che la regione Toscana è caratterizzata da un clima più caldo e di conseguenza nei vini si trova una minor quantità di rotundone. Se invece si confrontano i campioni della Valle d'Aosta si evidenzia che anche in questo caso la concentrazione è maggiore nell'annata 2019 la quale è circa 1°C più fresca rispetto alla 2018.

Toscana:

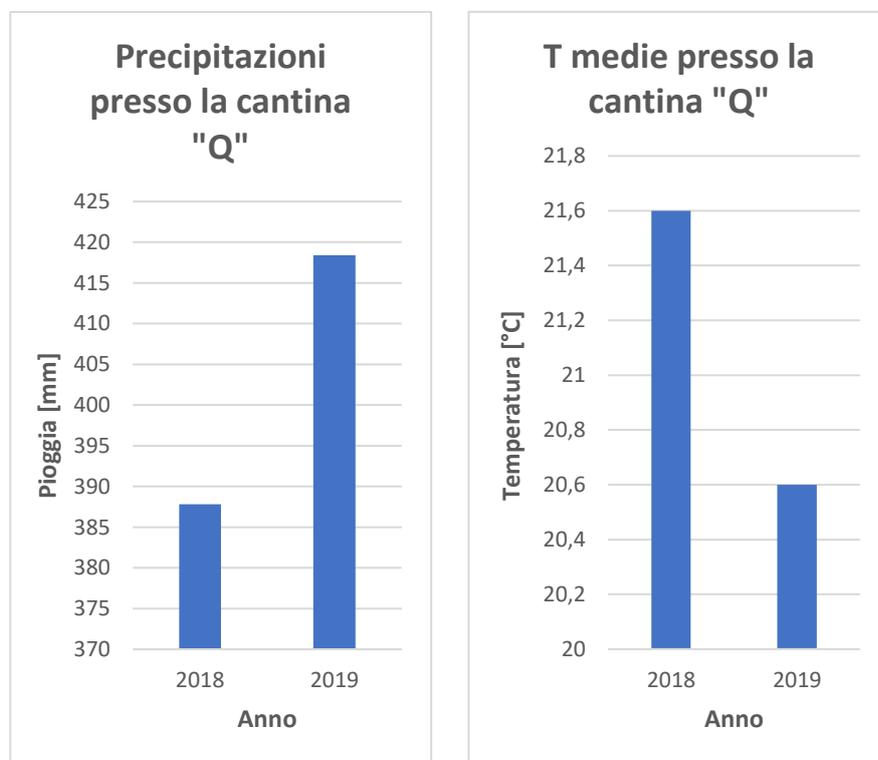


Grafico 12: Precipitazioni e temperature medie presso la provincia di Pisa.

La regione Toscana, può essere considerata una nicchia per quel che riguarda l'enologia italiana grazie alla sua ampia diversificazione dovuta a numerose colline presentanti a loro volta diverse tipologie di terreni, esposizioni e caratteristiche climatiche. A differenza delle altre aziende toscane analizzate in precedenza nell'areale di Cortona, la cantina "Q" è localizzata in provincia di Pisa. In quest'ultima zona l'annata 2019 risulta essere nettamente più fresca rispetto alla 2018 sia in termini di temperatura, 1°C in meno, che di precipitazioni contando

una differenza di poco più di 30 mm a favore di quella più recente (Grafico 12).

Come si poteva già ipotizzare, paragonando questi dati meteorologici con quelli relativi alla zona di Cortona possiamo notare che la provincia di Pisa, nel corso delle due annate analizzate, presenta in entrambi gli anni un clima leggermente più caldo e con una minor quantità di precipitazioni.

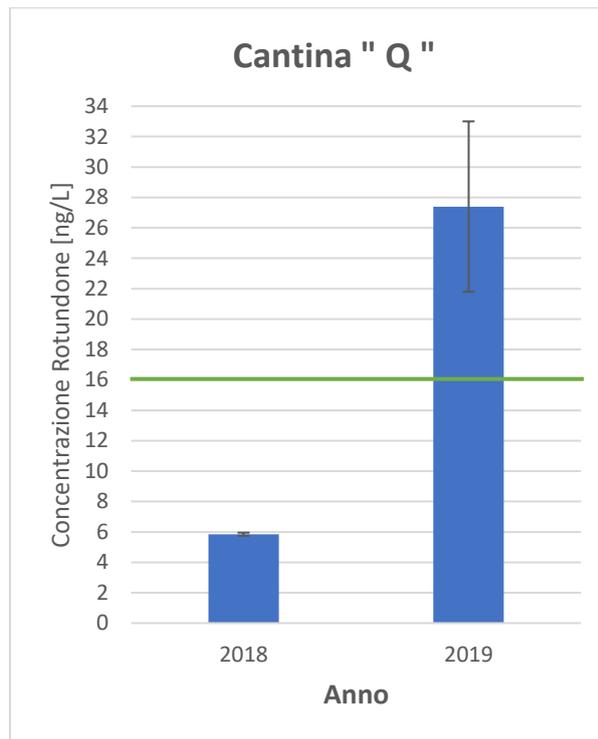


Grafico 13: Concentrazione di rotundone nei vini della cantina "Q" in provincia di Pisa.

Analizzando il grafico 13 si nota che solamente nel campione dell'annata 2019 risulta esserci una concentrazione di rotundone tale da essere percipita dal consumatore. Differentemente nel vino del 2018 la concentrazione sfiora i 6 ng/L.

Andando sempre a considerare i dati climatici possiamo appunto dedurre che anche in questo caso l'effetto annata risulta essere di fondamentale importanza in quanto la differenza di alcuni gradi termici e di pochi mm di pioggia causano evidenti differenze nei livelli di concentrazione di rotundone nei diversi vini.

Paragonando i dati ottenuti dall'analisi della cantina "Q" con quelli delle cantine di Cortona si può notare che anche nella provincia di Pisa non si hanno sempre delle concentrazioni importanti di rotundone spiegando quindi che per la nota speziata negli Syrah toscani è di fondamentale importanza il clima nel periodo vegetativo oltre che ai soliti fattori agronomici ed enologici.

Lazio:

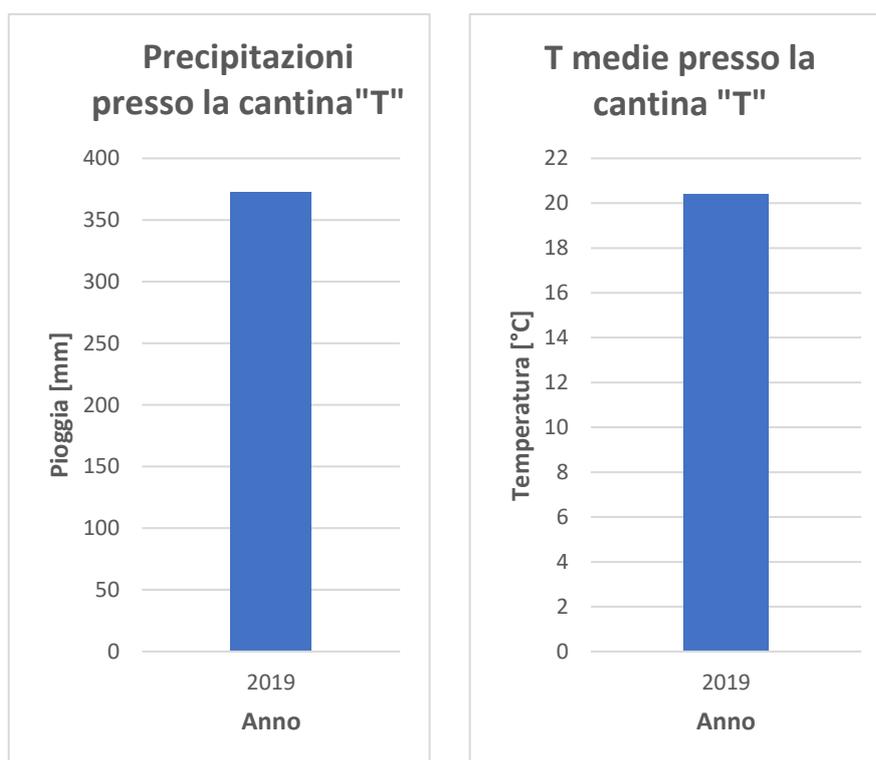


Grafico 14: Precipitazioni e temperature medie in provincia di Latina.

Un'altra regione presa in considerazione è il Lazio esattamente nell'agro pontino. Questa zona, un tempo paludosa, venne poi bonificata grazie a numerosi interventi di disboscamento e realizzazione di sistemi di pompaggio per controllare il livello delle acque. Al giorno d'oggi questo areale è riconosciuto come una nicchia per quel che riguarda la produzione orto-frutticola europea grazie ad un clima mite influenzato dalla vicinanza del Mar Tirreno e dei Monti Lepini. L'annata 2019 è stata caratterizzata da abbondanti piogge nel mese di aprile e maggio accumulando durante la stagione vegetativa ben 373 mm di pioggia. Per quel che riguarda la temperatura media si superano i 20,5 °C con picchi per alcuni giorni di oltre i 37 °C nei mesi

estivi. Rispetto alle altre zone fin qui analizzate, questa risulta essere la regione dove nel 2019 si è avuto un clima più caldo (*Grafico 14*).

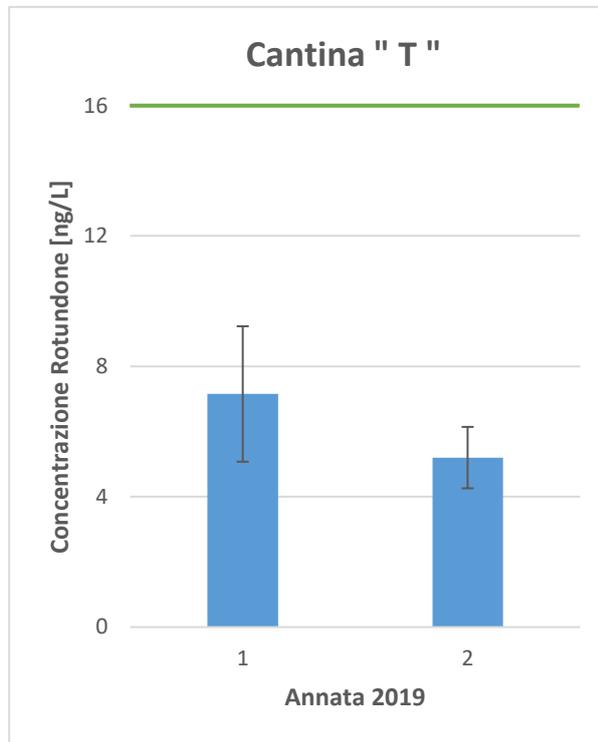


Grafico 15: Concentrazione Rotundone nei vini della cantina "T" in provincia di Latina.

La Cantina “T” (*Grafico 15*) ha messo a disposizione due tipi di Syrah entrambi dell’annata 2019, dove le uve seppur provenienti dalla stessa zona sono state raccolte in momenti diversi. In entrambi i casi si può notare che la concentrazione di rotundone non è tale da poter essere percepita da un’analisi olfattiva in quanto il primo campione presenta una quantità di circa 7 ng/L con una deviazione standard di 2 ng/L, mentre il secondo di circa 5 ng/L con una deviazione standard di 1 ng/L. Anche nel Lazio, come nelle zone toscane più calde, i quantitativi di rotundone misurati sono decisamente sotto soglia sensoriale, infatti il clima dell’annata 2019 non ha aiutato per quel che riguarda la sintesi e l’accumulo del sesquiterpene. L’aspetto interessante dei valori ottenuti è che la quantità maggiore di rotundone è stata riscontrata con una vendemmia anticipata facendo quindi pensare che nel secondo caso ci possa essere stata la degradazione della molecola all’interno della bacca nel tempo trascorso tra la prima data di raccolta e la seconda.

5. Conclusione:

Da questo studio è emerso che anche negli Syrah italiani vi sono concentrazioni molto variabili di rotundone le quali appaiono essere influenzate principalmente dai dati climatici e infatti si notano anche delle diversità tra gli anni presi in considerazione.

Purtroppo non è stato possibile raccogliere maggiori informazioni sull'identità clonale della varietà e sui metodi di produzione sia delle uve che dei vini in quanto solamente 3 aziende delle 24 analizzate si sono rese disponibili nel fornire tali dati.

Prendendo in considerazione la zona di Cortona si può notare che le annate 2014, 2016 e 2019 si caratterizzano da una temperatura media più fresca e con maggiori precipitazioni rispetto alle altre annate comportando maggiori concentrazioni di rotundone in tali prodotti.

Si può anche notare che i vini della stessa annata ma di aziende diverse hanno differenti quantità del sesquiterpene sebbene il clima risulti essere lo stesso. Una possibile spiegazione di questo riguarda il metodo di produzione delle uve relativamente al quale, come già spiegato in passato da Zang P. et al. nel 2015, la sintesi e la degradazione del rotundone nella bacca è influenzata dall'esposizione del grappolo. Pertanto sfogliature più o meno decise anziché più o meno precoci possono influenzare notevolmente la quantità di rotundone presente. Un altro fattore chiave che determina la quantità presente nei vini finiti riguarda le scelte enologiche adottate durante la vinificazione. A tal riguardo già Caputi L. et al. nel 2011 avevano evidenziato che macerazioni più lunghe si traducono in maggior concentrazioni nel vino e che alcune operazioni come la filtrazione possono incidere sulla perdita della molecola.

Uscendo dalla zona di Cortona ed estendendo la ricerca agli Syrah prodotti in diverse regioni italiane, si possono notare concentrazioni che partono da qualche ng/L arrivando a oltre 7 volte la soglia sensoriale. Ciò permette di concludere che anche in Italia possono essere prodotti

degli Syrah con un profilo sensoriale speziato determinato da tale molecola.

Anche in questo caso si può evidenziare la stretta relazione tra concentrazione e clima. Infatti, in regioni più fresche, come la Valle d'Aosta caratterizzata da un clima subalpino, si trovano quantità superiori rispetto a zone con climi più caldi, come quelli del Sud Italia, dove i vini presentano delle note più fruttate e meno speziate.

Si può quindi concludere che lo Syrah italiano può presentare diversi livelli di speziatura in funzione della zona di produzione e di conseguenza del clima, tenendo sempre presente che anche la vinificazione gioca un ruolo fondamentale.

Appare però doveroso sottolineare il fatto che la quantità di rotundone dei vini non determina la qualità del vino bensì la tipicità e il rispetto dei marker sensoriali della varietà.

Infine, prendendo in considerazione l'analisi di mercato, si può anche notare che l'aroma pepato dei vini non sempre è gradito dal consumatore e per questo motivo molte aziende mirano ad ottenere vini più fruttati e meno speziati al fine di avere un maggior successo di mercato.

Bibliografia:

1. André, J., & Levadoux, L. (1964). La vigne et le vin des Allobroges. *Journal des savants*, 3(1), 169-181.
2. Antalick, G., Šuklje, K., Blackman, J. W., Meeks, C., Deloire, A., & Schmidtke, L. M. (2015). Influence of grape composition on red wine ester profile: comparison between Cabernet Sauvignon and Shiraz cultivars from Australian warm climate. *Journal of agricultural and food chemistry*, 63(18), 4664-4672.
3. Black, C. A., Parker, M., Siebert, T. E., Capone, D. L., & Francis, I. L. (2015). *Terpenoids and their role in wine flavour: recent advances. Australian journal of grape and wine research*, 21, 582-600.
4. Browsers J.E., Siret R., Meredith C.P., This P., Boursiquot J.M., (2000) A single pair of parents a group of grapevine varieties in northeastern France, *Acta Horticulturae*.
5. Capone, D. L., Jeffery, D. W., & Sefton, M. A. (2012). Vineyard and fermentation studies to elucidate the origin of 1, 8-cineole in Australian red wine. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(9), 2281-2287.
6. Caputi, L., Carlin, S., Ghiglieno, I., Stefanini, M., Valenti, L., Vrhovsek, U., & Mattivi, F. (2011). Relationship of changes in rotundone content during grape ripening and winemaking to manipulation of the 'peppery' character of wine. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(10), 5565-5571.
7. Culleré, L., Ontañón, I., Escudero, A., & Ferreira, V. (2016). Straightforward strategy for quantifying rotundone in wine at ng L⁻¹ level using solid-phase extraction and gas chromatography-quadrupole mass spectrometry. Occurrence in different varieties of spicy wines. *Food chemistry*, 206, 267-273.
8. D'Onofrio C., Scalabrelli G., 2015. Syrah. In: Italian Vitis Database, www.vitisdb.it, ISSN 2282-006X
9. Drew, D. P., Andersen, T. B., Sweetman, C., Møller, B. L., Ford, C., & Simonsen, H. T. (2015). Two key polymorphisms in a newly discovered allele of the *Vitis vinifera* TPS24 gene are responsible for the production of the rotundone precursor α -guaiene. *Journal of experimental botany*, 67(3), 799-808.
10. Ferrarini, R., Guantieri, V., Mattivi, F., Carlin, S., Vrhovsek, U., & Lonardi, F. (2015). Determinazione del rotundone, l'aroma pepato, nelle varietà principi della Valpolicella: Corvina e Corvinone. 79-83.
11. Geffroy, O., Descôtes, J., Serrano, E., Li Calzi, M., Dagan, L., & Schneider, R. (2018). Can a certain concentration of rotundone be undesirable in Duras red wine? A study to estimate a consumer rejection

- threshold for the pepper aroma compound. *Australian journal of grape and wine research*, 24(1), 88-95.
12. Huang, A. C., Burrett, S., Sefton, M. A., & Taylor, D. K. (2014). Production of the pepper aroma compound, (-)-rotundone, by aerial oxidation of α -guaiene. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(44), 10809-10815.
 13. Kumeta, Y., & Ito, M. (2010). Characterization of δ -guaiene synthases from cultured cells of *Aquilaria*, responsible for the formation of the sesquiterpenes in agarwood. *Plant Physiology*, 154(4), 1998-2007.
 14. Martin DM, Toub O, Chiang A, Ohse S, Lund ST, Bohlmann J. (2009). The bouquet of grapevine (*Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon) flowers arises from the biosynthesis of sesquiterpene volatiles in pollen grains. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106, 7245-7250.
 15. Mattivi, F., Caputi, L., Carlin, S., Lanza, T., Minozzi, M., Nanni, D., Valentini L., & Vrhovsek, U. (2011). Effective analysis of rotundone at below-threshold levels in red and white wines using solid-phase microextraction gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(4), 483-488
 16. Mattivi, F.; Caputi, L.; Carlin, S.; Stefanini, M.; Valenti, L.; Ghiglieno, I.; Tardaguila, J.; Nanni, V.; Eder, R.; Vrhovsek, U. (2012). Vini particolarmente "pepati": da conoscere, comunicare, valorizzare. *INFOWINE*, 5 (1): 1-7.
 17. May, B.; Lange, B. M.; Wüst, M. (2013) Biosynthesis of sesquiterpenes in grape berry exocarp of *Vitis vinifera* L.: Evidence for a transport of farnesyl diphosphate precursors from plastids to the cytosol *Phytochemistry*. 95, 135– 144
 18. Mayr, C. M., Geue, J. P., Holt, H. E., Pearson, W. P., Jeffery, D. W., & Francis, I. L. (2014). Characterization of the key aroma compounds in Shiraz wine by quantitation, aroma reconstitution, and omission studies. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(20), 4528-4536.
 19. Menon, A. N. (2000). The aromatic compounds of pepper. *Journal of Medicinal and Aromatic Plant Sciences*, 22(2-3), 185-190.
 20. Paré, P. W., & Tumlinson, J. H. (1999). Plant volatiles as a defense against insect herbivores. *Plant physiology*, 121(2), 325-332.
 21. Parker, M., Pollnitz, A. P., Cozzolino, D., Francis, I. L., & Herderich, M. J. (2007). Identification and Quantification of a Marker Compound for 'Pepper' Aroma and Flavor in Shiraz Grape Berries by Combination of Chemometrics and Gas Chromatography– Mass Spectrometry. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(15), 5948-5955.
 22. Pecile M., Zavaglia C., Ciardi A. (2020) catalogoviti.politicheagricole.it.

23. Robinson, J., Harding, J., & Vouillamoz, J. (2013). *Wine grapes: a complete guide to 1,368 vine varieties, including their origins and flavours*. Penguin UK.
24. Schilling, B., Granier, T., & Locher, E. (2014). *U.S. Patent No. 8,883,468*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
25. Seccia, A., Nardone, G., & Stasi, A. (2008). Analysis of Italian Market of Syrah Wine.
26. Siebert, T. E.; Wood, C.; Elsey, G. M.; Pollnitz, A. P. (2008) Determination of rotundone, the pepper aroma impact compound, in grapes and wine *J. Agric. Food Chem.* 56, 3745 – 3748.
27. Versini G., A. Rapp, C. Volkmann and A. Scienza (1990). Flavour compounds of clones from different grape varieties. *Vitis*, Special Issue: 513-524.
28. Vouillamoz J.F., Grando M.S. (2006) Genealogy of wine grape cultivars: Pinot in related to Syrah, *Heredity*
29. Wood, C.; Siebert, T. E.; Parker, M.; Capone, D. L.; Elsey, G. M.; Pollnitz, A. P.; Eggers, M.; Meier, M.; Vössing, T.; Widder, S.; Krammer, G.; Sefton, M. A.; Herderich, M. J. (2008) From wine to pepper: rotundone, an obscure sesquiterpene, is a potent spicy aroma compound. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(10), 3738-3744.
30. Zhang, P., Barlow, S., Krstic, M., Herderich, M., Fuentes, S., & Howell, K. (2015). Within-vineyard, within-vine, and within-bunch variability of the rotundone concentration in berries of *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz. *Journal of agricultural and food chemistry*, 63(17), 4276-4283.

Sitografia:

1. <https://www.cortonavini.it/it/vini> disciplinare Syrah di Cortona.
2. <http://www.sir.toscana.it/consistenza-rete> Dati meteo Cortona.
3. <http://dati.istat.it/Index.aspx?QueryId=33706> Dati Istat.

Ringraziamenti:

Innanzitutto, tengo a ringraziare il mio relatore, Fulvio Mattivi, che ho molto stimato negli anni, e che ha reso possibile questa sperimentazione organizzando tutto al meglio. Tutto lo staff di laboratorio ed in particolar modo la dottoressa Silvia Carlin e il dott. Cesare Lotti per avermi guidato nelle analisi spiegandomi con pazienza le operazioni che dovevano essere svolte.

Ringrazio il prof. Raffaele Guzzon e il consorzio di Cortona che hanno collaborato nella raccolta dei campioni e tutte le aziende che si sono offerte a mettere a disposizione i loro vini per condurre la sperimentazione.

Ringrazio poi i miei compagni per aver trascorso tre anni di esperienze meravigliose con loro e in particolare i miei due fedeli compagni di banco: Antony e Francesco con i quali abbiamo condiviso momenti di studio con aiuto reciproco, il che ci ha permesso di arrivare fino in fondo.

Un grazie infinito alla mia famiglia la quale mi ha permesso di intraprendere questo percorso di studi: a mia mamma che ha saputo ascoltarmi e sostenermi durante gli anni facendomi credere nelle mie potenzialità, a mio papà che grazie alla sua esperienza ha saputo consigliarmi al meglio nei periodi di crisi. Un grazie a mia sorella Sara, esempio di determinazione e precisione nell'affrontare al meglio qualsiasi situazione ed ostacolo. Ringrazio mio fratello Simone, esempio di spensieratezza con il quale abbiamo condiviso numerosi momenti di divertimento in passato sperando che sia lo stesso anche in futuro.

Un grazie ai miei amici che mi hanno supportato e in particolare a mio cugino Luca che è stato sempre disponibile in qualsiasi momento avessi avuto bisogno offrendosi più volte per aiutarmi e facendomi svagare attraverso una passione che condividiamo.

Infine tengo a ringraziare Alessia che ha saputo sopportare i miei numerosi sfoghi e mi ha trasmesso la giusta forza e determinazione per affrontare gli ostacoli più duri. Grazie quindi per essere stata al mio fianco in questo cammino sperando di affrontare assieme numerose esperienze anche un domani.