



Università degli Studi di Udine

DI4A



Università degli Studi di Trento

DICAM



Fondazione Edmund Mach
Istituto Agrario di San Michele all'Adige

Corso di Laurea in Viticoltura ed Enologia

Elaborato per il conseguimento della
Laurea (L-25)

**Come evolve il vino conservato
su uno scaffale di un supermercato?
Valutazione di parametri chimici, fisici e sensoriali**

Relatori: prof. Roberto Zironi
dott. Fulvio Mattivi

Laureando: Stefano Dalledonne

Correlatore: dott. Panagiotis Arapitsas

Anno Accademico 2014/2015

Questo elaborato è inserito all'interno di un progetto molto più ampio tra l'Istituto Agrario di San Michele all'Adige-Fondazione Edmund Mach e Cavit s.c. (Cantina Viticoltori del Trentino) con lo scopo di indagare più nel dettaglio il tema del gusto luce. Per questo progetto si è inoltre collaborato con l'azienda Wenda permettendo di testare un nuovo tipo di sensori per il settore enologico. La tesi contiene solo una parte di tutto il progetto di ricerca, ma è sufficiente per inquadrare il problema. Il disegno sperimentale complessivo è composto da tre diversi esperimenti, due dei quali sono stati utilizzati per la mia tesi. Un primo studio è stato condotto su un numero più ristretto di campioni in quanto ha avuto solo uno scopo preparatorio, mentre il secondo rappresenta il fulcro di tutto il progetto. Sono stati sperimentati quattro diversi vini (due Pinot grigio e due Chardonnay) imbottigliati in bottiglie chiare e scure, esposti per cinquanta giorni alla luce. Sono seguite analisi di parametri chimici, fisici e sensoriali.

Sommario

Riassunto	5
1 Introduzione	6
1.1 Il gusto luce	6
1.2 Tipologie di vetro utilizzate	7
2 Fattori che influenzano il gusto luce	8
2.1 Luce	8
2.2 Temperatura.....	9
2.3 Bottiglia: colore, spessore e forma	9
3 Principali modificazioni del vino indotte dall'esposizione alla luce	11
3.1 Modificazioni sensoriali.....	11
3.2 Modificazioni fisiche.....	11
3.2.1 Colore	11
3.3 Modificazioni chimiche	11
3.3.1 Riboflavina.....	11
3.3.2 Altri composti	14
3.3.3 Altri catalizzatori di ossidazioni nel vino	14
3.3.4 Amminoacidi solforati	15
3.3.5 Contenuto di ossigeno nel vino.....	16
4 Il gusto luce in altri alimenti	17
4.1 Birra	17
4.2 Latte.....	17
5 Materiali e metodi.....	18
5.1 Disegno sperimentale.....	18
5.1.1 Disegno sperimentale progetto Cavit 2 beta (studio pilota).....	18
5.1.2 Disegno sperimentale progetto Cavit 2	20
5.2 Analisi Cavit	22
5.2.1 Analisi chimiche di base con Foss FT120 (Grado alcolico, zuccheri (glucosio+fruttosio), pH, acidità totale, acidità volatile, ac.malico, ac.lattico, ac.tartarico)	22
5.2.2 Determinazione dell'anidride solforosa libera e totale con titolatore automatico Mettler T70.....	23
5.2.3 Determinazione di acido tartarico, malico, shikimico e lattico in UHPLC	23
5.2.4 Apprezzamento del colore	23
5.2.5 Determinazione dei citrati con la tecnica IC.....	23
5.2.6 Determinazione di rame e ferro in spettrofotometria ad assorbimento atomico	23

5.2.7 Determinazione dell'ossigeno disciolto con Micrologger O2 Orbisphere.....	24
5.3 Analisi sensoriale.....	24
5.3.1 Cavit 2beta (studio pilota).....	24
5.3.2 Cavit 2.....	25
5.4 Colorimetro	25
5.5 Spettrofotometro.....	27
5.6 Ossigeno NomaSense	28
5.7 UPLC-MS/MS	28
5.8 Sensori “Wenda”	29
6 Risultati e discussioni	30
6.1Analisi Cavit: Foss, Orbisphere, HPLC.....	30
6.1.1 Cavit 2 beta.....	30
6.1.2 Cavit 2.....	30
6.2 Analisi sensoriale.....	30
6.2.1 Cavit 2 beta.....	30
6.2.2 Cavit 2.....	31
6.3 Colorimetro	32
6.3.1 Cavit 2 beta.....	32
6.3.2 Cavit 2.....	34
6.4 Spettrofotometro.....	38
6.4.1 Cavit 2 beta.....	38
6.4.2 Cavit 2.....	38
6.5 Ossigeno	39
6.5.1 Ossigeno Orbisphere	39
6.5.2 Ossigeno NomaSense.....	40
6.6 UPLC-MS/MS	42
6.6.1 Cavit 2 beta.....	42
6.6.2 Cavit 2.....	42
6.7 Sensori “Wenda”	43
6.7.1 Cavit 2 beta.....	43
6.7.2 Cavit 2.....	45
7 Osservazioni finali e conclusioni.....	48
Bibliografia	50
Ringraziamenti	52
Appendice tabelle	53

Riassunto

Negli ultimi anni si è reso evidente che in una visione moderna la filiera di produzione del vino include anche la distribuzione. La valorizzazione del prodotto passa attraverso una gestione moderna che gestisca la filiera della qualità, senza soluzione di continuità. La modalità di conservazione del vino riveste un ruolo fondamentale per preservare la qualità. Basta poco per compromettere in modo irreparabile tutto quello che è stato fatto prima del confezionamento. In questo studio sono stati presi in considerazione 6 vini bianchi (1 Traminer, 2 Chardonnay e 3 Pinot grigio) e sono stati esposti alla luce, su uno scaffale, per simulare le reali condizioni di conservazione in un supermercato, utilizzando bottiglie con vetro chiaro e scuro. In totale sono state impiegate 670 bottiglie suddivise in due esperimenti; un primo studio pilota condotto su un Pinot grigio e uno Chardonnay con 100 bottiglie e un secondo più ampio su due Pinot grigio e due Chardonnay con 570 bottiglie. Sono state monitorate le diverse variabili ambientali tra cui la temperatura e la radiazione luminosa, suddivisa nelle frazioni del visibile, ultravioletto e infrarosso, utilizzando dei prototipi di sensori. Si è cercato di analizzare le possibili alterazioni che subiscono questi vini bianchi in seguito all'esposizione alla luce e che portano alla comparsa del difetto noto come "gusto di luce". Le bottiglie sono state campionate ad intervalli prestabiliti e sono state sottoposte a successive analisi. In particolare si sono valutate le caratteristiche sensoriali (olfattive), fisiche (colore) e chimiche (riboflavina). L'esperimento pilota ha avuto una durata di 32 giorni mentre per il secondo si è deciso di spingersi fino a 50 giorni. Dopo pochi giorni di permanenza alla luce si possono già notare differenze rilevanti tra le bottiglie chiare e quelle scure. Infatti per la bottiglia chiara si ha una riduzione del colore nella componente gialla, accanto ad una rapida diminuzione del contenuto di riboflavina. Questo invece non sembra avvenire nella bottiglia scura che conserva una colorazione simile a quella del testimone rimasto al buio e mantiene più a lungo una concentrazione costante di riboflavina. Inoltre dall'analisi sensoriale si è visto che, a seconda della matrice di partenza, il difetto olfattivo inizia a manifestarsi dopo 20 – 40 giorni di esposizione alla luce nei vini contenuti nelle bottiglie con vetro chiaro.

1 Introduzione

1.1 Il gusto luce

Il vino bianco, dopo esser stato imbottigliato, può trascorre dei lunghi periodi a diretto contatto con la luce prima di arrivare sulla tavola del consumatore. L'esposizione della bottiglia alla radiazione UV-visibile può portare all'alterazione delle caratteristiche organolettiche del vino dando origine ad un difetto conosciuto come "gusto di luce", "nota di luce", "taste of light" o "gout de lumière". In questo processo avvengono numerose reazioni chimiche, molte delle quali non sono ancora note. Inoltre queste alterazioni sono influenzate dalla quantità di radiazione che riceve il prodotto, ma anche da numerosi altri parametri come ad esempio la temperatura, il colore della bottiglia, la quantità di ossigeno disciolto e il contenuto di riboflavina¹.

Sicuramente i vini bianchi imbottigliati utilizzando un vetro chiaro ed esposti alla luce sono destinati, a seconda della varietà, ad andare incontro a questo problema, ma non è detto che questo non avvenga anche in bottiglie più scure. In numerose prove riportate in letteratura vengono spesso usati il Pinot Grigio e lo Chardonnay come oggetto di studio in quanto sono vini bianchi neutri che sembrano risentire particolarmente del problema del gusto luce².

Se nella scelta della tipologia della bottiglia venisse scartata quella chiara il problema sarebbe molto più contenuto o perlomeno la comparsa del difetto verrebbe ritardata. Questa decisione però va in controtendenza rispetto all'andamento del mercato attuale, dove, soprattutto per questioni legate al marketing, si tende a preferire il vetro chiaro per i vini bianchi, poiché permette al consumatore di vedere realmente il prodotto all'interno della bottiglia. Dal punto di vista tecnico una bottiglia di colore molto scuro sarebbe in grado di mantenere il vino al riparo dalla radiazione UV-visibile per un tempo più lungo.

Oltre alla produzione di aromi negativi si ha anche un'alterazione del colore del vino e una diminuzione del contenuto di solforosa, in particolar modo della frazione libera¹. Tutto questo porta a una modificazione dell'equilibrio del vino, con una perdita in termini di qualità e di durata del prodotto stesso.

In generale, il problema del gusto luce deriva da una serie di reazioni fotochimiche che portano ad un'ossidazione del vino e il contributo principale sembra derivare da una reazione tra amminoacidi solforati (cisteina e metionina) e attivatori fotochimici, tra cui la riboflavina, che originano composti aromatici sgradevoli¹. Ma da alcuni esperimenti si è visto che sono presenti altre sostanze che potrebbero contribuire allo sviluppo dell'aroma.

Il difetto della nota di luce deriva da composti che conferiscono al vino sentori di cavolo cotto, mais tostato, lana bagnata, cipolla, aglio. In generale si ha una prima perdita della nota fruttata dei vini con una successiva evoluzione verso note sgradevoli pesanti¹.

Ci sono studi che dimostrano che una sosta prolungata sulla feccia può favorire maggiormente la comparsa di quest'alterazione¹.

Questo problema non riguarda solo l'ambito vinicolo, ma si è riscontrato anche in altri settori dell'industria alimentare, come in quello del latte e della birra¹, dove è stato risolto utilizzando degli accorgimenti sia nella fase di produzione che in quella d'imbottigliamento.

1.2 Tipologie di vetro utilizzate

Nell'ambito dei vini bianchi è diffuso l'impiego di bottiglie con vetro chiaro oltre a quelle scure. Sembra che la scelta di questo tipo di bottiglia derivi principalmente da un aspetto commerciale, in quanto il consumatore può vedere direttamente il prodotto all'interno del recipiente.

Una bottiglia in vetro chiaro ha un costo di produzione che può essere del 5-6% superiore rispetto a quello di una bottiglia scura (Vetreria Cavit). Questa differenza è giustificata dal fatto che, nella produzione di bottiglie bianche, la materia prima di partenza deriva per il 100% da silice, mentre per le bottiglie colorate si utilizza quasi solo vetro riciclato, con un costo di partenza molto basso.

2 Fattori che influenzano il gusto luce

2.1 Luce



Figura 1 Spettro della radiazione luminosa (Immagine presa da Hartley³)

La radiazione luminosa è il fattore scatenante di tutto il processo in quanto fornisce l'energia che serve per avviare le reazioni in questione (Fig. 1). Le radiazioni più pericolose nel settore alimentare e anche per il vino sono quelle che danno più alta energia e quindi quelle con una lunghezza d'onda più bassa nel campo dell'ultravioletto e del visibile. Le lunghezze d'onda da prendere in considerazione sono quindi quelle tra 200 – 400 nm (UV) e quelle tra 400 – 760 nm (visibile)¹.

La quantità di luce assorbita varia per ogni prodotto perché dipende dalle specie chimiche presenti in grado di assorbire determinate lunghezze d'onda e quindi è influenzata dalla composizione generale del vino, oltre che dalla durata della radiazione e dalla tipologia del contenitore.

La quantità di luce che un vino può assorbire dipende anche dalle proprietà ottiche del prodotto, dalla varietà e di conseguenza dalla tipologia di vinificazione utilizzata nella fase di produzione che influenza sicuramente il colore. Nel grafico della Fig. 2 vengono riportate tre curve di trasmissione per le tipologie di vini che si trovano più frequentemente in commercio: vino bianco (1), vino rosato (2) e vino rosso (3). I vini bianchi trasmettono gran parte della radiazione visibile, mentre i rosati e i rossi tendono a trasmettere una maggior quota di radiazione alle lunghezze d'onda più basse, nel campo del visibile e lasciano passare la zona corrispondente al rosso (500 nm). Tutti i vini quindi assorbono gran parte della radiazione compresa tra 375 e 440 nm, che rappresenta l'intervallo di radiazione più pericoloso in quanto promuove reazioni dannose. A 440 nm solo i rossi e rosati presentano una bassa trasmissione, mentre i bianchi lasciano passare circa il 70% di questa radiazione³.

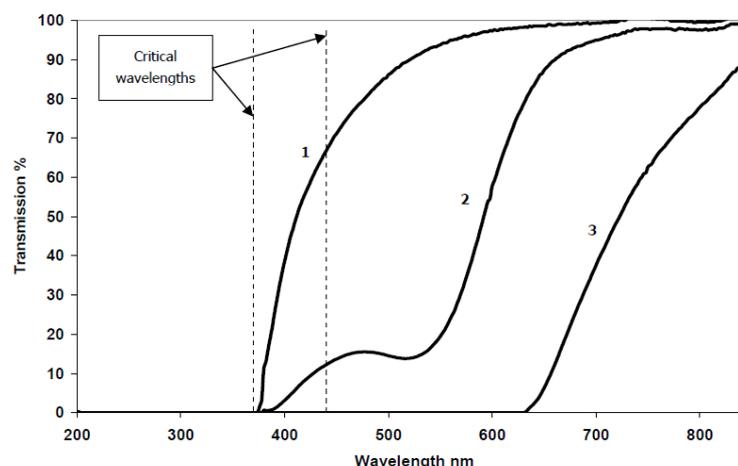


Figura 2 Curve di trasmissione della luce per vini bianchi (1), vini rosati (2) e vini rossi (3) (Immagine presa da Hartley³)

Il problema del gusto luce però non si ha nei vini rossi e nei rosati, pur avendo una maggior concentrazione di riboflavina. Questo perché hanno un elevato contenuto di composti fenolici, tannini in particolare che, a differenza dei vini bianchi, prevengono odori dovuti alla degradazione luminosa. I tannini, infatti, sono in grado di accettare l'energia rilasciata dalla riboflavina eccitata e in questo modo viene ridotta la via di produzione di composti maleodoranti³.

2.2 Temperatura

In uno studio di Dias et al⁴ si è cercato di isolare l'effetto della temperatura da quello della luce in modo da approfondire quanto questo parametro possa influenzare direttamente il cambiamento di aroma del vino e soprattutto il cambiamento in colore, andando a misurare le assorbanze dei diversi campioni a 480 nm. Si è osservato che i campioni mantenuti al buio e sottoposti a temperature diverse mostrano un incremento di assorbanza significativo all'aumentare della temperatura quando questa supera i 45 – 50 – 60 °C (**Fig. 3**). Passando da 25 a 45 °C non si sono notati incrementi significativi⁴.

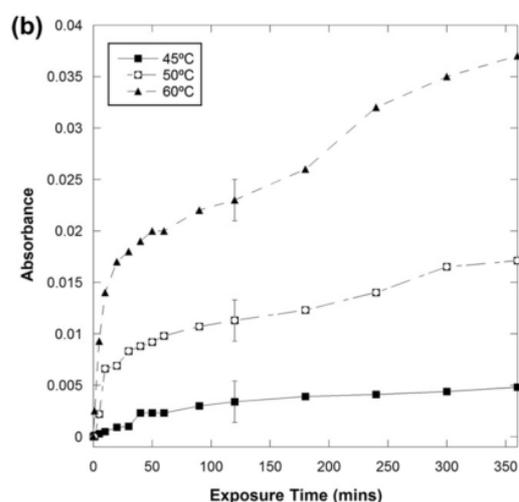


Figura 3 Assorbanze di vini mantenuti al buio a temperature diverse (Immagine presa da Dias et al.⁴)

Secondo il grafico (**Fig. 3**) riportato da Dias et al.⁴ un aumento di temperatura va a velocizzare le reazioni chimiche che avvengono. Sembra che, in tempi brevi (350 minuti), la temperatura influenzi questi processi, ma in condizioni estreme, molto lontane da quelle reali di conservazione del vino su uno scaffale di un supermercato, che si trova ad una temperatura certamente inferiore. Nello studio di Arapitsas et al⁵ invece si è visto che, nei vini rossi, anche piccole differenze di temperatura per tempi prolungati modificano il colore.

2.3 Bottiglia: colore, spessore e forma

Alcuni studi hanno dimostrato che la tipologia della bottiglia, lo spessore del vetro, ma soprattutto il colore sono in grado di influenzare la quantità di radiazione che raggiunge il vino. Il vetro chiaro, particolarmente usato per l'imbottigliamento dei vini bianchi, lascia passare completamente la frazione del visibile e anche una parte dell'ultravioletto (**Fig. 4**). Tutte le tipologie di bottiglie sono in grado di fermare la radiazione con lunghezza d'onda inferiore ai 300 nm. Da una bottiglia chiara ad

una color ambra, passando per quella verde scuro, si riduce la percentuale di trasmissione della radiazione ultravioletta. Si va da un 66.9% di radiazione fermata per una bottiglia chiara, nel campo dell'UV, a un 79.2% per una bottiglia verde fino ad un 99.9% per una bottiglia color ambra scuro (Fig. 4). Anche nel campo del visibile si riduce la quantità di radiazione trasmessa. La bottiglia verde limita la percentuale di radiazione trasmessa in particolare attorno a 520 nm, mentre una bottiglia marrone praticamente non lascia passare le lunghezze d'onda sotto i 520 nm³.

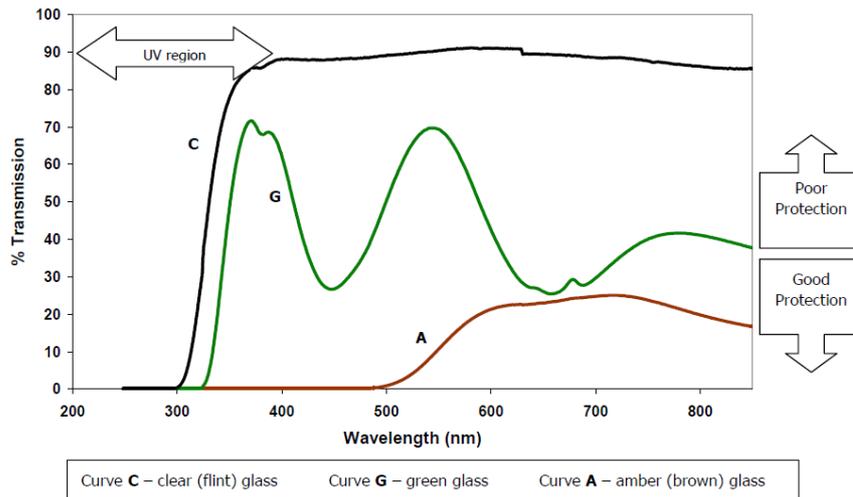


Figura 4 Curve di trasmittanza di diverse tipologie di bottiglie (Immagine presa da Hartley³)

Si è visto che anche la forma della bottiglia e la direzione della luce incidente possono svolgere un ruolo nella formazione della “nota di luce”, seppur meno rilevante rispetto al colore, in quanto modificano la percentuale di luce che viene riflessa e conseguentemente la frazione assorbita. Alcuni studi sulla birra mostrano che bottiglie con colli molto lunghi e spalle con angoli molto larghi sono più efficienti nella protezione nei confronti della luce, perché aumentano la quantità di radiazione riflessa³.

È importante quindi prendere in considerazione le caratteristiche dei locali in cui vengono conservate ed esposte le bottiglie. Se possibile è preferibile adottare impianti di illuminazione con bassa emissione nel campo dell’ultravioletto oppure applicare degli appositi filtri. Fondamentale risulta anche la disposizione delle luci che influenza la quantità di radiazione che raggiunge la bottiglia. Può risultare utile tener conto anche della dimensione e della posizione dell’etichetta che può rappresentare un strumento ulteriore per proteggere il prodotto.

Per quanto riguarda il peso della bottiglia, e di conseguenza lo spessore del vetro, non si sono viste differenze importanti che portino a preferire l’utilizzo di una bottiglia “pesante” rispetto ad una “leggera” considerando le bottiglie presenti attualmente in commercio. Lo spessore del vetro è un parametro che praticamente non incide sulla qualità del prodotto, o comunque è molto meno importante rispetto al ruolo che ricopre la colorazione⁴.

3 Principali modificazioni del vino indotte dall'esposizione alla luce

3.1 Modificazioni sensoriali

In generale il difetto del gusto luce viene descritto come una prima perdita della nota fruttata dei vini, seguita dalla formazione di aromi sgradevoli associati al cavolo cotto / crauti, lana bagnata¹.

3.2 Modificazioni fisiche

3.2.1 Colore

L'esposizione alla luce comporta anche un cambiamento del colore dei vini bianchi in seguito alla fotodegradazione e alla formazione di diversi pigmenti. Solitamente l'invecchiamento dei vini bianchi porta naturalmente a una modificazione del colore che diventa più scuro e assume sfumature tendenti al giallo oro, arancio, dovute principalmente a fenomeni ossidativi⁶.

Si è visto che l'esposizione alla radiazione luminosa, in particolari condizioni, porta alla formazione di alcuni pigmenti, come il catione xanthylum, in presenza di ferro, acido tartarico e catechine, che vanno ad incrementare il colore⁴.

In generale il cambiamento del colore dei vini bianchi in seguito all'esposizione alla luce è frutto della fotodegradazione di alcuni metaboliti.

La riboflavina, un altro pigmento giallo presente nei vini, viene degradata rapidamente in vini sottoposti a radiazione luminosa, mentre è relativamente stabile al buio e alle temperature elevate⁷.

3.3 Modificazioni chimiche

3.3.1 Riboflavina

La riboflavina (**Fig. 5**) è una vitamina (B2) essenziale nella salute umana per i normali processi di crescita e sviluppo, per la produzione e regolazione di alcuni ormoni e nella formazione dei globuli rossi. La dose di assunzione giornaliera raccomandata si aggira attorno a 1.1 – 1.6 mg/gg a seconda dell'età e del sesso. I principali alimenti in grado di fornire questa vitamina sono il latte, le uova e la verdura a foglia larga^{8,9}. La riboflavina è uno dei principali marcatori correlati con il gusto di luce.

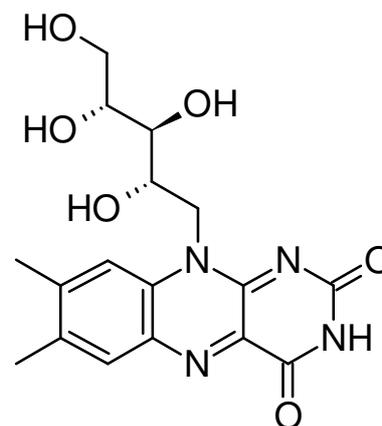


Figura 5 Struttura della riboflavina

La riboflavina è un pigmento fotosensibile, presente nelle bevande e nei cibi. Dalla riboflavina derivano anche due cofattori di enzimi che catalizzano il trasferimento di elettroni nelle cellule e sono la flavina mononucleotide e la flavin adenin dinucleotide.

La concentrazione di riboflavina nei vini si aggira tra 0.1 e 0.4 mg/L³.

La concentrazione media di riboflavina presente nei vini bianchi è di circa 100 µg/L². Tendenzialmente si parte da valori più bassi nei mosti (55 µg/L), che poi aumentano durante la fermentazione e possono arrivare a 110 – 170 µg/L. Valori ancora più elevati si possono riscontrare in

vini che vengono conservati sulla feccia, attorno a 160 – 200 µg/L dopo quattro giorni dalla fermentazione¹.

Sembra che la quantità di riboflavina presente nel vino possa dipendere anche dal ceppo di lievito utilizzato in fermentazione¹⁰.

La riboflavina è molto stabile alle alte temperature e alle condizioni di disidratazione utilizzate per la conservazione di alcuni cibi o alla protezione in contenitori riempiti con N₂ o CO₂⁷.

L'instabilità della riboflavina è influenzata soprattutto dalla presenza di ossigeno e dall'esposizione alla luce.

La riboflavina esposta alla luce ultravioletta si degrada rapidamente dando origine a due prodotti: il lumicromo è quello più abbondante in soluzioni neutre e acide, mentre la lumiflavina si origina in soluzioni alcaline⁷.

In presenza di ossigeno, se la riboflavina viene irradiata con luce UV-visibile si ha la produzione di specie molto reattive come il superossido e l'ossigeno singoletto, radicale idrossilico e perossido di idrogeno. Queste specie reattive portano alla decomposizione di proteine, lipidi, carboidrati e vitamine⁸.

Presenta dei picchi massimi di assorbimento a 225, 275, 370 e 450 nm in soluzioni a pH 7⁸. Nel campo spettrale del visibile il picco massimo è quello che corrisponde a 442nm.

La reazione foto-ossidativa della riboflavina può seguire due vie come riportato nella **Figura 6**.

Nella prima via (tipo I) la riboflavina **1** viene eccitata dalla luce passando attraverso uno stato intermedio di singoletto **2** per poi arrivare allo stato di tripletto **3**. In presenza di metionina **5** questa si ossida riducendo la riboflavina **3**. La metionina **5** va incontro poi a una serie di reazioni con produzione di metionale **7**, metantiolo **8** e dimetil disolfuro **9**, principali composti responsabili del sentore di cavolo cotto. La riboflavina ridotta **4** reagisce direttamente con l'ossigeno trasferendo l'eccesso di energia, portando quindi alla produzione di radicali dell'ossigeno, specie estremamente reattive.

Nella seconda via invece (tipo II), quando la riboflavina raggiunge lo stato di tripletto, trasferisce l'eccesso di energia al tripletto dell'ossigeno portandolo allo stato di singoletto che a sua volta può reagire con altre specie, ossidandole. Quindi, in assenza di ossigeno può avvenire solo la prima via, mentre in presenza di ossigeno avvengono entrambe¹.

Specie come composti fenolici, che possono essere facilmente ossidati o ridotti, seguono la prima via, mentre altre come i composti aromatici seguono la seconda via¹.

La produzione di ossigeno singoletto contribuisce all'aumento del consumo di ossigeno. L'ossigeno singoletto può anche reagire con i terpeni, ossidandoli, e questo può dare un contributo all'aroma della nota di luce¹.

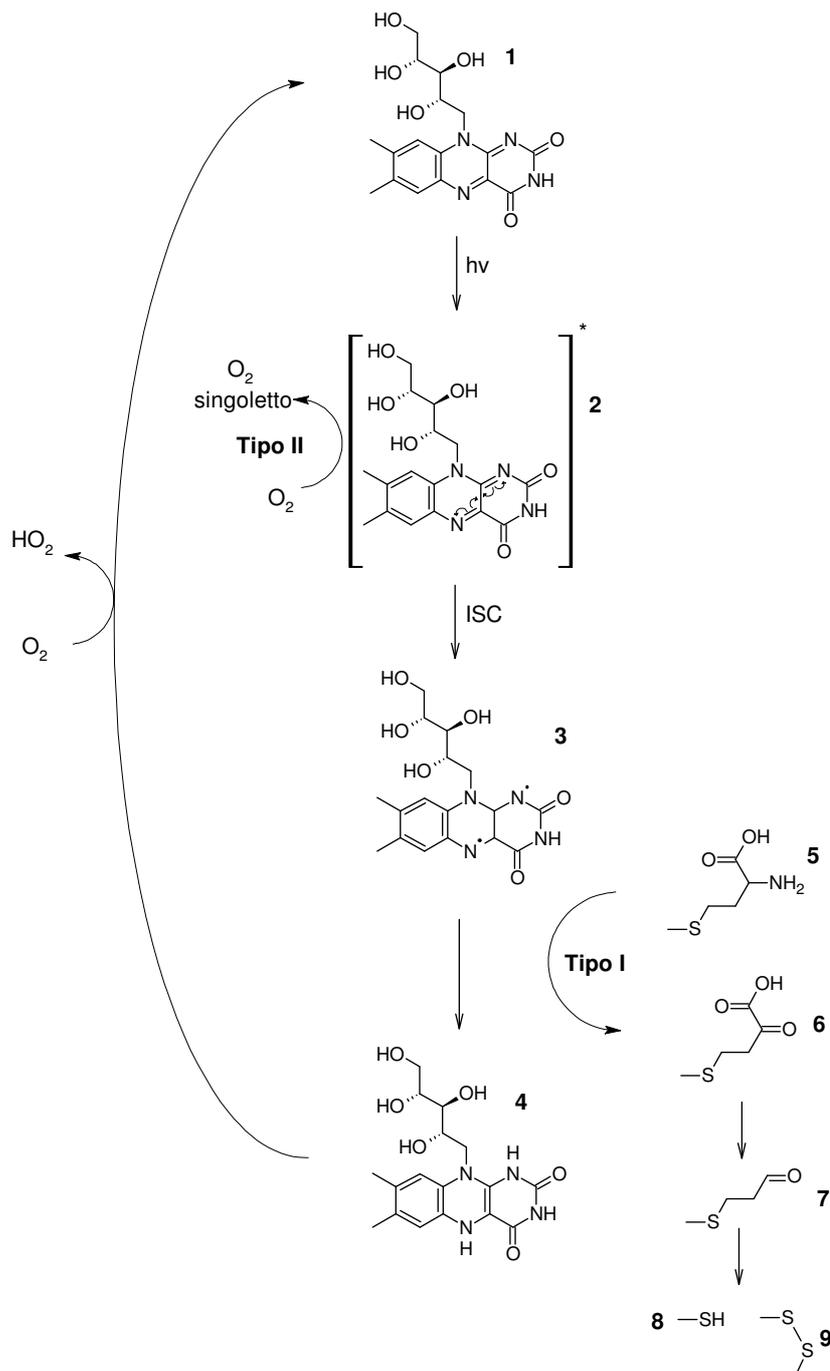


Figura 6 Reazione fotossidativa della riboflavina. 1:riboflavina, 2:riboflavina singoletto, 3:riboflavina tripletto, 4:riboflavina ridotta, 5: metionina, 6:metionina ossidata, 7:metionale, 8:metantiolo, 9: dimetil disolfuro

Da uno studio condotto su alcuni vini bianchi si è visto che il contenuto di riboflavina influenza la presenza e l'intensità del gusto luce. A differenza di quanto riportato da Grant-Preece et al. (2015) però, un contatto prolungato dei vini con la feccia non sembra influenzare la concentrazione di riboflavina. Sicuramente i vini con una elevata intensità dell'off flavor sono associati ai vini che hanno più elevati contenuti di riboflavina, però non si può predire che una bassa concentrazione di riboflavina non darà origine al difetto, in quanto questa vitamina non è l'unico responsabile, ma è solo un fattore di incremento nella formazione della "nota di luce". Sono coinvolti molti altri composti che intervengono nelle reazioni di ossido - riduzione come metalli di transizione, polifenoli e precursori degli off-flavor tra cui gli amminoacidi solforati.²

In una prova condotta su degli Champagne, sono state fatte delle aggiunte di riboflavina, metionina e cisteina. Si è visto che questo ha generato un aumento della produzione di metantiolo e dimetil disolfuro durante l'esposizione alla luce in assenza di ossigeno. In una soluzione similvino la presenza di riboflavina è necessaria per la produzione di composti solforati in presenza degli stessi composti aggiunti precedentemente. In queste ultime soluzioni l'esposizione alla luce porta alla riduzione della riboflavina che poi ritorna ad ossidarsi se vengono esposte nuovamente all'aria; mentre viene degradata in assenza di metionina¹¹.

3.3.2 Altri composti

Il sentore prevalente di cavolo / verdura cotta viene associato ad un aumento dei composti solforati come il metantiolo **a**, il dimetil disolfuro **b** e l'acido solfidrico **c** (**Fig. 7**).

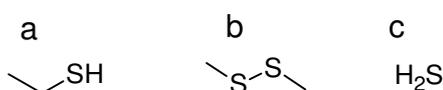


Figura 7 Formule di struttura di **a**: metantiolo, **b**: dimetil disolfuro e **c**: acido solfidrico

In generale si nota una perdita della nota fruttata derivante dagli alcoli, dagli esteri etilici, dagli acetati e dagli acidi grassi. Con il processo di invecchiamento si va incontro sicuramente a una riduzione della concentrazione degli esteri etilici per processi di idrolisi, ma sembra che la riboflavina, in condizioni di esposizione alla luce, possa giocare un ruolo nella loro degradazione. In particolar modo in letteratura viene riportato che la riboflavina può avere un ruolo nell'idrolisi degli esteri etilici¹.

Inoltre l'esposizione alla luce può portare anche a una degradazione di alcuni composti terpenici. Questi ultimi sono tutti fenomeni che avvengono naturalmente con l'invecchiamento del vino, ma l'esposizione a una sorgente luminosa ne accelera la cinetica.

Si è visto però che altri composti possono subire delle modificazioni. In alcuni Riesling esposti alla luce si è osservato un aumento nel contenuto di furfurale, che risulta incrementare più velocemente in prodotti imbottigliati in vetro scuro, contribuendo al sentore di verdura cotta¹.

In alcuni Chardonnay invece è aumentata l'acetaldeide che potrebbe derivare da un'accelerazione dell'ossidazione dell'etanolo¹².

Clark ha dimostrato che l'acido tartarico, in condizioni di esposizione alla luce, può degradare portando alla produzione di acido gliossilico che a sua volta può fare da collegamento tra due molecole di catechina originando un pigmento giallo, lo xanthylum, che assorbe a 440 nm. Se questa reazione avviene in presenza di acido caffeico si nota un imbrunimento del colore¹³. In questo studio è riportato che vini aggiunti di flavan-3-oli ed esposti alla luce tendono ad aumentare la loro componente gialla registrata da un incremento del valore di assorbanza misurato a 420 nm, proprio per la formazione del catione xanthylum.

3.3.3 Altri catalizzatori di ossidazioni nel vino

Alcuni metalli di transizione, come il ferro e il rame, possono favorire reazioni di ossidazione nel vino. Oggi l'enologo cerca di mantenere le loro concentrazioni al di sotto di 5 mg/L per il ferro e 0.2 mg/L per il rame. In letteratura si trovano valori medi misurati per il ferro attorno a 2- 3 mg/L, mentre per il rame attorno a 0.2 – 0.3 mg/L¹⁴⁻¹⁷. Lo ione ferroso può ridurre l'ossigeno in un radicale con

formazione dello ione ferrico che a sua volta può ossidare sostanze presenti nel vino per ritornare allo stato ridotto iniziale¹.

Spesso lo ione ferrico presente nel vino è legato agli anioni dei principali acidi carbossilici presenti nel vino come l'acido tartarico, l'acido malico, l'acido citrico e altri minori come l'acido succinico. La formazione di questi complessi carbossilici con lo ione ferrico sposta l'equilibrio verso lo ione ferrico e abbassa il potenziale di riduzione della coppia Fe^{3+}/Fe^{2+} . In questo modo il Fe^{2+} diventa un forte agente di riduzione favorendo la riduzione dell'ossigeno¹.

Si è visto che, in soluzioni contenenti ferro, l'acido tartarico viene degradato ad acido gliossilico¹³. È stato proposto un meccanismo di formazione in cui l'acido tartarico viene ossidato ad acido diidrossi fumarico, ad opera dei radicali idrossilici, che a sua volta viene degradato portando alla formazione dell'acido gliossilico.

In letteratura è riportato un esperimento dove si valuta la differenza di assorbanza a 440 nm di vini bianchi con e senza aggiunta di flavanoli dopo un periodo di esposizione alla luce di 71 giorni utilizzando vetro di colori diversi. I vini con aggiunta di (-)-*epi*-catechina o (+)- catechina hanno dato un'assorbanza molto più elevata dopo 71 giorni di esposizione rispetto a quelli tal quale. Inoltre i vini con (-)-*epi*-catechina hanno dato valori di assorbanza più elevati rispetto a quelli con (+)- catechina. Questo ha dimostrato che per avere una variazione significativa di assorbanza tra bottiglie diverse e uno sviluppo di colore osservabile è necessaria una ragionevole concentrazione di catechine. Inoltre si è visto che se la temperatura non è controllata si ha un incremento maggiore della colorazione in bottiglie con vetro scuro, che hanno una minor trasmissione della luce UV-visibile rispetto a quelle chiare¹³.

Questo può derivare dal fatto che la bottiglia scura assorbe una maggior quantità di radiazione infrarossa, andando ad aumentare la temperatura del vino e quindi la velocità delle reazioni.

3.3.4 Amminoacidi solforati

Il vino contiene naturalmente tra 1 e 4 g/L di cisteina e metionina, i principali responsabili della produzione di composti solforati in seguito ad esposizione del vino alla luce. Queste reazioni sono catalizzate dalla riboflavina e originano acido solfidrico e mercaptani³.

Composti come il gliossale e l'alfa dicarbonile possono reagire con la metionina dando origine alla metionale, al metantiolo, al dimetilsolfuro o con la cisteina formando acido solfidrico, metantiolo e altri prodotti, tutti responsabili della produzione di note olfattive maleodoranti¹ (**Fig. 7**).

È importante prestare attenzione se si effettuano aggiunte di acido ascorbico, in presenza di una bassa concentrazione di solforosa, in vini che contengono soprattutto metionina e ferro, perché aumenta la produzione di metionale, favorita dall'ambiente ossidante.

Mentre l'acido solfidrico, il metantiolo e il dimetil disolfuro sono i principali composti volatili responsabili dell'aroma di riduzione nei vini bianchi, la metionale contribuisce all'aroma dei vini ossidati. Secondo Grant-Preece et al. tutti questi composti sono tra i principali responsabili dell'aroma della nota di luce¹.

3.3.5 Contenuto di ossigeno nel vino

La quantità di ossigeno presente in bottiglia dipende principalmente dal processo di imbottigliamento e dal tipo di chiusura. Con il tempo comunque la concentrazione dell'ossigeno totale, considerata come somma dell'ossigeno disciolto e di quello presente nello spazio di testa, va diminuendo. Al momento dell'imbottigliamento la concentrazione dell'ossigeno media può variare solitamente tra 1 e 9 mg/L¹.

In un altro studio basato sul controllo della concentrazione dell'ossigeno dopo l'imbottigliamento dei vini sono riportati i dati dell'ossigeno suddivisi in ossigeno disciolto e dello spazio di testa. A seconda del tipo di chiusura utilizzata, l'ossigeno disciolto può andare da una concentrazione inferiore a 1mg/L fino a 5 mg/L, mentre quello dello spazio di testa può raggiungere i 7mg/L¹⁸.

L'esposizione alla luce accelera il consumo di ossigeno e questo influenza il potenziale di riduzione della bottiglia che si abbassa. L'ossigeno disciolto è uno dei presupposti per l'aumento del colore dei vini in seguito all'esposizione alla luce. L'ossigeno non può reagire direttamente con le singole specie presenti nel vino, ma il suo tripletto deve essere attivato attraverso un'eccitazione. Il tripletto dell'ossigeno può essere eccitato a uno stato di singoletto nel vino esposto alla luce.

4 Il gusto luce in altri alimenti

4.1 Birra

Anche la birra, se sottoposta a dei periodi di esposizione alla luce, può presentare lo stesso problema del vino. Nel caso della birra questo off-flavour deriva dall'ossidazione diretta degli iso- α -acidi dal tripletto della riboflavina in presenza di alfa-amminoacidi solforati che originano il 3-metil-2-butene-1-tiolo¹.

Si è visto che l'aggiunta di acido ascorbico alla birra o di (+)-catechina in soluzioni simil-birra riducono la produzione di aromi del gusto luce, in particolare del dimetilsolfuro. Sembra che all'aumentare della quantità di aria durante l'imbottigliamento, l'ossigeno tripletto sia in grado di smorzare l'azione del tripletto della riboflavina¹.

Nella birra ci sono essenzialmente due tipi di meccanismi che possono dar origine alla "nota di luce" detta anche "skunky"¹⁹.

Il primo coinvolge direttamente l'isohumulene, che viene eccitato allo stato di singoletto dalla radiazione UV-B. L'eccesso di energia viene trasferito a un gruppo acilico. La molecola si rompe perdendo il gruppo carbonilico e si lega a un radicale sulfidrico formando il 3-metil-2-butene-1-tiolo (3MBT). Il radicale sulfidrico sembra essere prodotto da una reazione tra il tripletto eccitato della riboflavina e alfa-amminoacidi solforati contenenti la cisteina.

Il secondo meccanismo di formazione deriva dall'eccitazione della riboflavina al suo stato di tripletto da parte della radiazione visibile, nel campo del blu. La riboflavina rimuove un elettrone dalla molecola dell'isohumulene portando a una decarbonilazione della molecola. La riboflavina eccitata allo stato di tripletto reagisce poi con un amminoacido contenente cisteina producendo un radicale sulfidrico, che può ricombinarsi con la catena precedentemente decarbonilata originando il 3MBT.

Il problema nel mondo della birra è stato risolto utilizzando dei malti contenenti iso-alpha acidi idrogenati. In particolare l'isohumulene viene sottoposto a un processo di idrogenazione, riducendo i gruppi carbonilici della catena laterale a gruppi alcolici. In questo modo non si ha la formazione del difetto del gusto luce. Questi composti però non sono stabili alla radiazione; vengono comunque degradati come l'isohumulene in seguito all'esposizione alla luce, ma danno origine a radicali diversi¹⁹.

Le soluzioni proposte quindi per ridurre il gusto luce nel mondo della birra sono molteplici. L'utilizzo di bottiglie marroni o contenitori che proteggono dalla luce, limitare l'esposizione alla luce durante i processi di produzione, l'utilizzo di malti contenenti iso-alpha acidi idrogenati e ridurre al minimo l'uso dello zolfo.

4.2 Latte

Anche il latte è un alimento che risente della luce. Infatti, dopo poche ore di esposizione si ha una rapida degradazione della riboflavina, un'ossidazione del latte, una perdita di valori nutrizionali e la formazione di aromi sgradevoli²⁰. Questo contributo deriva anche dall'ossidazione della metionina a metionale in presenza di riboflavina¹.

5 Materiali e metodi

5.1 Disegno sperimentale

5.1.1 Disegno sperimentale progetto Cavit 2 beta (studio pilota)

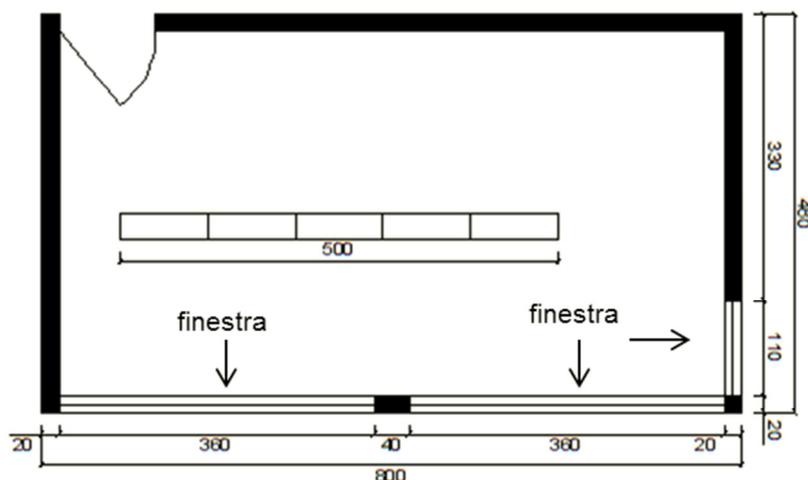


Figura 8 Piantina stanza Cavit, luogo dell'esperimento in cui sono stati esposti i vini in condizioni simili a quelle di un supermercato (misure espresse in cm)

Questo esperimento, denominato Cavit 2 beta, è stato progettato per preparare al meglio quello successivo (Cavit 2), che è stato condotto utilizzando un numero di campioni molto più elevato. È servito anche per analizzare tutti i punti critici, eventuali problematiche che possono insorgere durante l'esperimento e per definire la frequenza di campionamento. In particolare si è cercato di valutare i fattori che possono condizionare la comparsa della nota di luce e di cercare dei possibili marcatori di questo difetto. Si sono utilizzate due tipologie di vini bianchi dell'annata 2014: un Pinot grigio, e un Traminer.

Questo esperimento è servito, oltre che per studiare il gusto luce, anche per testare dei prototipi di sensori "Wenda" che sono in grado di rilevare alcuni parametri ad intervalli di tempo stabiliti. In particolare misurano la temperatura, la radiazione con lunghezza d'onda che ricade nel campo del visibile, dell'ultravioletto e dell'infrarosso.

I vini sono stati imbottigliati utilizzando bottiglie con vetro chiaro e alcune con vetro scuro (color verde scuro). In particolare per il Pinot grigio è stata utilizzata una bottiglia con tappo a vite, mentre per il Traminer una bottiglia con tappo in sughero agglomerato (**Appendice Tab. 1**).

Nelle appendici si trovano le **Tabelle 1 e 2** dove vengono riportati i dati analitici di base relativi ai due vini al momento dell'imbottigliamento, dopo dieci giorni, prima della disposizione sullo scaffale e dopo 32 giorni di esposizione alla luce (bottiglia chiara e bottiglia scura).

Entrambi i vini, dopo esser stati imbottigliati, sono rimasti per circa 10 giorni al buio ad una temperatura di 4-5° C. Trascorso questo periodo le bottiglie sono state posizionate nella stessa stanza su due scaffali in modo da simulare le condizioni di illuminazione di un supermercato. La luce proviene dall'alto da quattro lampade, ognuna delle quali contiene due neon. Le caratteristiche riportate sul neon sono: TL-D 58W/33-640 1SL. Di seguito viene riportato lo spettro di emissione

della lampada. Si può notare che la maggior parte della luce artificiale della stanza ricade nel campo del visibile con un picco di emissione attorno a 600 nm.

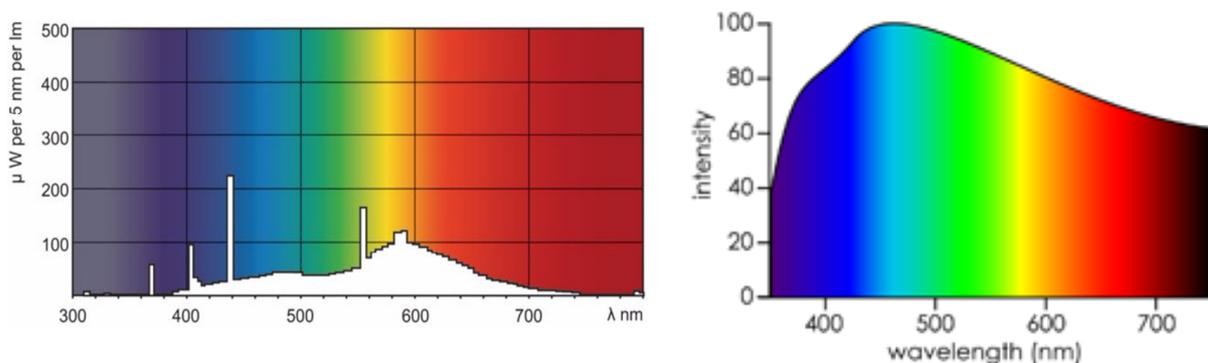


Figura 9 Spettro di emissione lampada TL-D 58W/33-6401SL (sinistra)
spettro di emissione della radiazione solare (destra)

Per le prime tre settimane la luce proviene anche dalla vetrata, esposta a sud-ovest, che è stata lasciata libera, priva di tende.

Questo esperimento è finalizzato a simulare le reali condizioni di conservazione di un vino bianco su uno scaffale di un supermercato. In particolare è stato progettato per ricercare dopo quanto tempo si manifesta il difetto della “nota di luce” tenendo sotto controllo alcuni parametri (colore della bottiglia, temperatura, radiazione luminosa, concentrazione di ossigeno). Si è cercato anche di analizzare possibili correlazioni tra la comparsa del difetto e la modifica di parametri fisici e chimici.

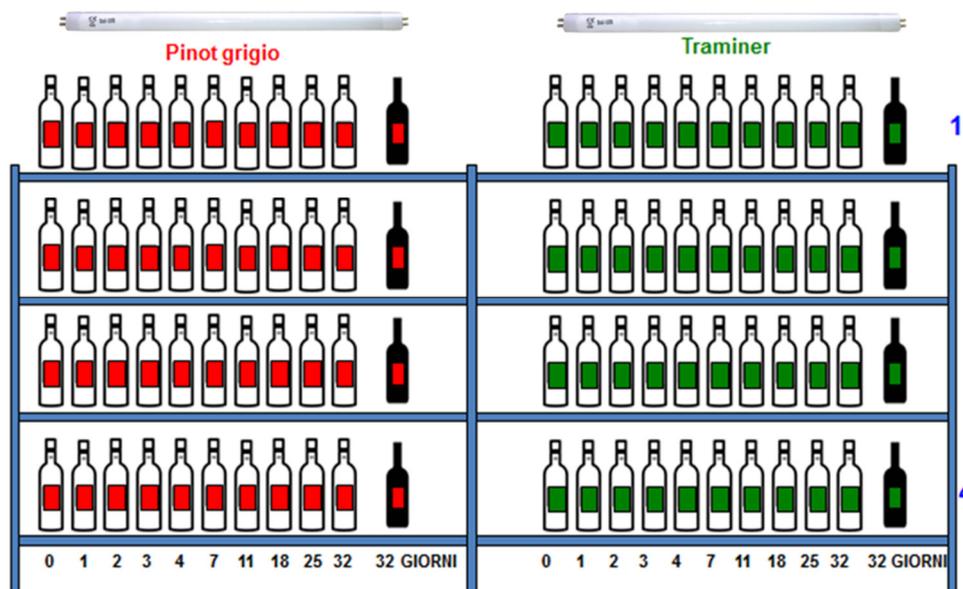


Figura 10 Schema scaffale primo esperimento (Cavit 2 beta)

Il numero di bottiglie utilizzate per ognuna delle due prove è stato preventivamente studiato in modo da poter seguire tutta la cinetica. Per ognuno dei 10 punti di prelievo ci sono 4 bottiglie chiare, tranne che per l'ultimo dove è stata aggiunta anche una bottiglia scura. I campioni sono raccolti dopo un diverso numero di giorni di esposizione alla luce, secondo la seguente tabella, in modo da coprire tutto il periodo:

L	M	M	G	V	S	D
0	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	31	32		

Figura 11 Schema date di prelievo dei campioni del primo esperimento (Cavit 2beta)

La bottiglia prelevata dallo scaffale viene riportata al buio ad una temperatura di 4-5° C. Quattro bottiglie per ogni tipologia di vino, invece, sono rimaste al buio per tutto il periodo per avere un campione di riferimento.

Nella prima parte dell'esperimento è stata seguita anche la cinetica di consumo dell'ossigeno disciolto all'interno del vino, utilizzando la tecnologia NomaSense. Un fascio luminoso attraversa un sensore posizionato all'interno della bottiglia e determina la concentrazione dell'ossigeno che viene corretta in base alla temperatura del campione. Per queste misure sono state utilizzate tre bottiglie per ognuna delle due tesi^{18,21}.

I sensori Wenda sono stati posizionati su ognuno dei quattro ripiani dei due scaffali, in modo da controllare quattro bottiglie per ogni vino registrandone i dati per tutto il periodo di permanenza sullo scaffale. Il sensore è stato impostato per acquisire i dati ogni dieci minuti (temperatura, radiazione visibile, ultravioletta e infrarossa).

Al termine dell'esperimento sono state eseguite le analisi di base con Foss, per ognuno dei punti campionati, a cui sono seguite altre analisi più specifiche tra cui la valutazione del cambiamento di colore con il colorimetro, misure di assorbanza con lo spettrofotometro, analisi quantitative dei principali polifenoli del vino e della riboflavina, tramite HPLC. E' stato utilizzato il metodo riportato nel lavoro di Vrhovsek et al.²² con le modifiche di Ehrhardt et al.²³.

Tutti i campioni prima di essere analizzati sono stati randomizzati per ridurre l'effetto di eventuali errori sistematici e per non essere influenzati dal campione oggetto d'esame. Sono state create due sequenze separate per il gruppo dei Pinot e quello dei Traminer e sono state utilizzate per tutte le analisi eseguite.

5.1.2 Disegno sperimentale progetto Cavit 2

Questo esperimento è quello più complesso ed è il fulcro attorno al quale ruotano tutte le analisi e gli studi precedenti. L'obiettivo principale è quello di seguire la cinetica sensoriale, chimica e fisica dei vini sottoposti alla luce, in condizioni simili a quelle di un supermercato, per un periodo di 50 giorni.

Per questa prova sono stati utilizzati 4 vini diversi dell'annata 2015: 2 Pinot grigio e 2 Chardonnay (**Appendice Tab. 3 e 4**).

Per ogni punto di campionamento (0, 2, 7, 14, 22, 40, 50 giorni) sono state utilizzate 8 bottiglie chiare e 8 bottiglie color verde scuro per ogni vino, ad eccezione del punto 0 dove si sono impiegate solo 8 bottiglie. Si sono utilizzate 59 bottiglie chiare e 65 bottiglie scure per ognuna delle quattro tesi per un totale di 496 bottiglie.

Quindi 8 bottiglie per ogni tipologia di vino sono state riposte in cella al buio (4-5 °C) come testimone.

Per studiare se la sosta al buio dopo l'esposizione determina qualche cambiamento si è deciso di dividere la prova in due parti.

3 bottiglie scure e 3 bottiglie chiare per ogni tipologia di vino vengono aggiunte sullo scaffale rispettivamente 21, 14, 7 e 2 giorni prima della fine dell'esperimento.

Tutte le altre bottiglie invece sono posizionate sullo scaffale all'inizio dell'esperimento e per ogni data di campionamento saranno rimosse 5 bottiglie chiare e 5 bottiglie scure. Si è scelto di effettuare 7 campionamenti: a 2, 7, 14, 22, 29, 40 e 50 giorni.

Lo schema delle date di prelievo è riportato nella tabella sottostante (**Fig. 12**): (in verde sono riportate le date in cui i campioni vengono messi sullo scaffale, mentre in giallo le date in cui le bottiglie vengono rimosse)

	M	T	W	T	F	S	S
dic	14	15	16	17	18	19	20
dic	21	22	23	24	25	26	27
dic/gen	28	29	30	31	1	2	3
gen	4	5	6	7	8	9	10
gen	11	12	13	14	15	16	17
gen	18	19	20	21	22	23	24
gen	25	26	27	28	29	30	31
feb	1	2	3	4	5	6	7

Figura 12 Schema prelievo bottiglie secondo esperimento (Cavit 2)

Le posizioni in cui sono state esposte le bottiglie sono state definite prima dell'inizio dell'esperimento in modo da distribuirle su tutto lo spazio disponibile.

Una parte delle bottiglie è stata posizionata sul lato dello scaffale rivolto verso il muro, mentre un'altra parte sul lato rivolto verso la finestra. Per questo esperimento, al contrario del precedente, le tende sono state montate fin dall'inizio.

La luce proviene dall'alto da quattro lampade TL-D 58W/33-640 1SL, ognuna con due neon, che si accendono automaticamente dalle ore 7.00 alle 19.00.

L'esperimento è iniziato il 16 dicembre 2015 ed è terminato il 4 febbraio 2016. È importante ricordare che in questo periodo l'irraggiamento naturale è minimo. Per tutta la durata della prova, a intervalli di 10 minuti, sono stati raccolti i dati della radiazione luminosa e della temperatura utilizzando i sensori Wenda. In totale sono stati posizionati 16 sensori sul lato verso la finestra e 16 verso il muro in modo da monitorare tutte le posizioni dello scaffale. Inoltre due sensori sono stati collocati all'interno di due bottiglie, una verde e una chiara, tagliate appositamente per monitorare la quantità di radiazione che viene lasciata passare all'interno dal contenitore e la temperatura dell'aria all'interno della bottiglia vuota.



Figura 13 Scaffale stanza Cavit

Per ogni tipologia di vino si è monitorato anche il consumo dell'ossigeno. Si sono scelte tre bottiglie chiare per ogni vino per un totale di 12 bottiglie, posizionate sullo scaffale a differenti distanze dalla luce. Prima dell'imbottigliamento sono stati applicati i sensori NomaSense, utilizzati anche nell'esperimento precedente. Questa volta però, sono stati inseriti due sensori in ogni bottiglia per seguire la concentrazione dell'ossigeno disciolto, ma anche di quello presente nello spazio di testa. Ad ogni data di campionamento dei vini è stata anche rilevata la concentrazione di ossigeno.

Prima del termine dell'esperimento tutte le bottiglie sono state randomizzate per le successive analisi, suddividendo i Pinot grigio dagli Chardonnay.

L'ultimo giorno dell'esperimento sono state eseguite le analisi di base nel laboratorio Cavit. Per ogni vino si sono analizzate 15 bottiglie: 1 bottiglia chiara e 1 bottiglia scura per ogni punto di prelievo più il testimone rimasto al buio a una temperatura inferiore ai 10°C.

Su queste stesse bottiglie, al momento dell'apertura è stata organizzata anche un'analisi sensoriale per la ricerca del gusto luce con le stesse modalità utilizzate nell'esperimento precedente.

Nella settimana successiva si sono iniziate tutte le altre analisi presso il laboratorio di San Michele.

5.2 Analisi Cavit

5.2.1 Analisi chimiche di base con Foss FT120 (Grado alcolico, zuccheri (glucosio+fruttosio), pH, acidità totale, acidità volatile, ac.malico, ac.lattico, ac.tartarico)

Con Winescan FT 120 si prende in considerazione il medio infrarosso. L'interferometro presente in questo strumento misura la lunghezza d'onda alla quale il detector rileva un assorbimento di intensità luminosa, generato da una sorgente IR, dovuto alla presenza di composti organici nel campione. Tutte questa analisi sono state eseguite sul campione tal quale.

5.2.2 Determinazione dell'anidride solforosa libera e totale con titolatore automatico Mettler T70

La determinazione è stata fatta prelevando 50 mL del campione tal quale.

L'anidride solforosa presente nel campione viene fatta ossidare aggiungendo una soluzione standard di iodio. L'andamento della titolazione si controlla mediante la misura del potenziale della soluzione utilizzando un elettrodo Pt/Pt. Il punto di fine è raggiunto quando il potenziale misurato risulta ≤ 150 mv. Conoscendo la stechiometria di reazione e il volume della soluzione titolante utilizzata è possibile calcolare la concentrazione di anidride solforosa del campione.

5.2.3 Determinazione di acido tartarico, malico, shikimico e lattico in UHPLC

5.2.4 Apprezzamento del colore

Misura dell'assorbanza di un campione di vino tal quale a 420 nm ed espressione del risultato come densità ottica a 420 nm.

5.2.5 Determinazione dei citrati con la tecnica IC

Si effettua la separazione della componente anionica del vino in gradiente basico su colonna a scambio ionico. La rivelazione avviene per via conduttimetria dopo soppressione del segnale dell'eluente.

5.2.6 Determinazione di rame e ferro in spettrofotometria ad assorbimento atomico

La spettroscopia ad assorbimento atomico sfrutta la capacità degli atomi di ogni elemento di acquistare energia quando vengono investiti da una radiazione. Tale radiazione è generata da una sorgente (lampada a catodo cavo) che è specifica per ogni elemento. La quantità di energia assorbita è proporzionale alla concentrazione dell'elemento presente nel campione.

Di seguito sono documentate le condizioni operative, la procedura di preparazione degli standards e del campione.

Spettrofotometro ad assorbimento atomico AA 200

- **lampada rame** $\lambda = 324,75$ nm

SLIT = 0,8/2,7 mm

corrente alimentazione = 15 mA

assorbanza tipica standard Cu 0.5 ppm (standard STD2) $\geq 0,070$

l'energia iniziale della lampada di rame è 89.

- **lampada ferro** $\lambda = 248,33$ nm

SLIT = 1,35/1,8 mm

corrente alimentazione = 30 mA

assorbanza tipica standard Fe 5 ppm (standard ST2) $\geq 0,300$

l'energia iniziale della lampada di ferro è 74.

I campioni vengono aspirati dallo strumento introducendo un capillare nella bottiglia. Lo strumento esegue tre misure e fornisce un dato medio finale.

Dopo alcune analisi si fa aspirare una soluzione di acido nitrico per ripulire la fiamma.

5.2.7 Determinazione dell'ossigeno disciolto con Micrologger O2 Orbisphere

Si utilizza un elettrodo di Clark che è un elettrodo combinato costituito da un catodo d'oro e da un anodo d'argento. Questo elettrodo è un elettrodo selettivo per l'ossigeno; quindi per ottenere misure di ossigeno accettabili sono molto importanti le modalità di campionamento.

Si agita il campione per circa 1 minuto per mettere in equilibrio l'ossigeno presente nello spazio di testa con quello disciolto. Il sistema è costituito da un doppio ago che viene inserito nella bottiglia perforando il tappo. Viene creato un aumento di pressione attraverso l'immissione di azoto e in questo modo viene aspirato il vino che viene poi analizzato.

5.3 Analisi sensoriale

Il giorno prima del panel test sono state aperte le bottiglie in atmosfera inerte, utilizzando una cappa ad azoto, e sono state prelevate le aliquote di vino necessarie per le analisi.

5.3.1 Cavit 2beta (studio pilota)

L'analisi sensoriale è stata organizzata in modo da procedere con quattro serie di vini, due Traminer e due Pinot grigio, rimasti alla luce per un diverso numero di giorni. Per entrambe le varietà una serie è rimasta sullo scaffale più alto (1), a diretto contatto con la luce, mentre un'altra proviene dallo scaffale più in basso (4), come riportato in **Figura 10**. In ogni serie è stato indicato il campione di riferimento (rimasto al buio) e si è richiesto di assegnare un valore da 0 a 10 in base all'intensità dell'aroma del gusto luce che viene percepita nei diversi campioni. L'ordine dei campioni è stato randomizzato in modo da influenzare l'analisi il meno possibile e per ridurre gli errori sistematici.

Prima di iniziare il test sono state utilizzate delle soluzioni standard per far sentire le diverse intensità aromatiche. Questi riferimenti sono stati preparati aggiungendo una concentrazione nota di riboflavina a un vino bianco neutro ed esponendolo ad una sorgente luminosa per 48 ore, posta ad una distanza di circa 50 cm.

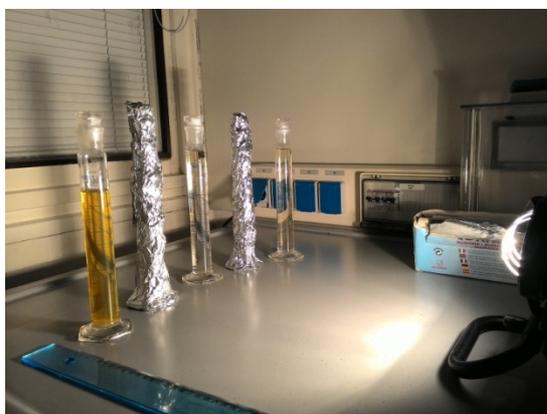


Figura 14 Campioni di vino esposti alla luce per la preparazione degli standards

Dopo le prime due serie di campioni si è deciso di fare una pausa per migliorare l'esecuzione del test.

Nell'appendice in fondo è riportato un fac-simile della scheda utilizzata per l'analisi sensoriale (**Appendice Tab 5**).

5.3.2 Cavit 2

L'analisi sensoriale per questo esperimento è stata organizzata nello stesso modo di quella dello studio pilota utilizzando la medesima scheda (**Appendice Tab. 5**). Anche in questo caso l'ordine dei campioni è stato randomizzato. Visto l'elevato numero di campioni presenti si è deciso di dividere il test sensoriale in due giorni; uno per i due Pinot grigio e uno per i due Chardonnay.

5.4 Colorimetro

Il colore è una sensazione che percepiamo in seguito alla rifrazione o riflessione della luce che ha colpito la superficie di un oggetto. Per questo il colore che vediamo dipende sia dall'oggetto in questione, ma anche dal tipo di luce che riceve. La misura del colore del vino è un parametro che fornisce numerose informazioni. È una tecnica di colorimetria tristimolo dove viene descritto il colore usando tre attributi specifici: la tonalità, l'intensità e il cromatismo. In questo modo si riesce ad avere un'analisi rapida e precisa per il controllo delle caratteristiche cromatiche dei vini²⁴.

La misura del colore è stata effettuata utilizzando un colorimetro Minolta CM-3500d e l'illuminante utilizzato è di tipo C (luce diurna), temperatura di colore equivalente a 6774°K. La sorgente luminosa è una lampada Xenon pulsata ad alta intensità che illumina il campione in modo diffuso ed uniforme. Per i vini bianchi viene utilizzato un percorso ottico di 10 mm. Il vantaggio di quest'analisi sta nel fatto che non è necessaria alcuna preparazione preventiva, ma la misura viene eseguita direttamente sul campione tal quale.

Lo strumento viene calibrato con acqua distillata prima di ogni sessione di misura. Le misure sono state effettuate il giorno dell'apertura dei campioni, subito dopo l'analisi sensoriale, sul vino tal quale.

I parametri di misura del colore utilizzati in enologia sono:²⁴

- luminanza (L): indica la diversa intensità di luce. Ha una scala da 0 a 100 e assume valore 0 per il nero e 100 per il bianco;
- saturazione (Chroma, C*): indica quanto la tinta pura è diluita con il bianco. Varia da 0 (bianco) a 100;
- tinta (hue, h): definisce la tonalità del colore, è un angolo e si misura in gradi (rosso, giallo, verde, azzurro).

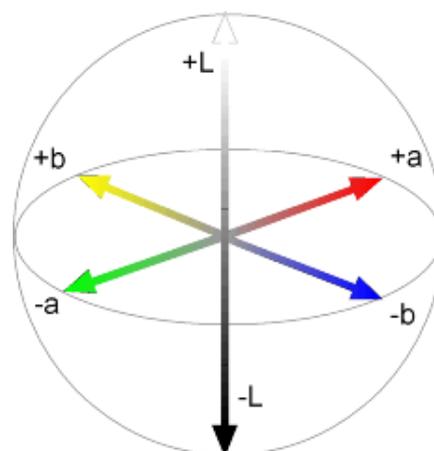


Figura 15 Spazio tridimensionale CIE-Lab

In altre parole la saturazione, chiamata anche cromaticità, va a definire l'intensità del colore. La luminanza invece, o luminosità, dà informazione sulla quantità di luce che viene assorbita dal campione in questione.

Questo metodo spettrofotometrico permette di calcolare e misurare le caratteristiche cromatiche del vino in uno spazio tridimensionale, racchiuso da tre assi cartesiani, noto anche come spazio CIE-Lab.

Lo spazio tridimensionale viene definito da delle coordinate (**Fig. 15**):

- asse verticale "Z": contiene la coordinata che misura la Luminosità (L);
- assi orizzontali "X" ed "Y" che vanno a definire la cromaticità (C*) e la tonalità (h*).

La tonalità è definita dalla coordinata a* sull'asse X che può essere positiva e quindi rappresentare una colorazione rossa, oppure negativa andando ad identificare una colorazione verde, e dalla coordinata b* sull'asse Y che se positiva indica una colorazione gialla, mentre se negativa rappresenta il blu.

La cromaticità invece varia a seconda del valore che assume la coordinata lungo l'asse cartesiano: più il valore è vicino allo zero meno intenso è quel colore.

In particolare, visto che in questa tesi vengono presi in considerazione solo vini bianchi, il parametro a* assumerà valori negativi andando ad identificare una colorazione tendente al verde, mentre il parametro b* sarà positivo in quanto indica una colorazione gialla.

Per valutare le differenze colorimetriche tra due vini si utilizza una funzione matematica che va ad intersecare i valori della luminosità e delle coordinate a* e b*. Il simbolo di questo parametro è ΔE^* e si calcola con la seguente formula:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Procedura per l'analisi:

- il campione deve essere omogeneo e rappresentativo, se il vino non è limpido deve essere centrifugato. Se si opera con vini giovani o vini spumanti si deve eliminare l'anidride carbonica;
- si sceglie la cuvetta in vetro più adatta per la misura. Nel caso di vini bianchi e rosati si utilizza una cuvetta con un cammino ottico di 10 mm mentre per vini rossi si utilizza quella da 1mm;
- prima di procedere con la lettura dei campioni, si tara lo strumento con una soluzione simil-vino.

Di seguito viene preso in considerazione un esempio di lettura di una serie di campioni Pinot grigio effettuata con il colorimetro tristimolo. In particolare viene riportata la schermata del software SpectraMagic per lo spettrofotometro Minolta (**Fig. 16**). Sulla parte destra (B) si osservano le coordinate misurate del campione, mentre sulla sinistra (A) l'andamento dell'assorbanza tra 400 e 700 nm con la relativa rappresentazione grafica. La linea verde rappresenta la taratura eseguita al momento dell'accensione dello strumento, in questo caso effettuata con una soluzione simil-vino.

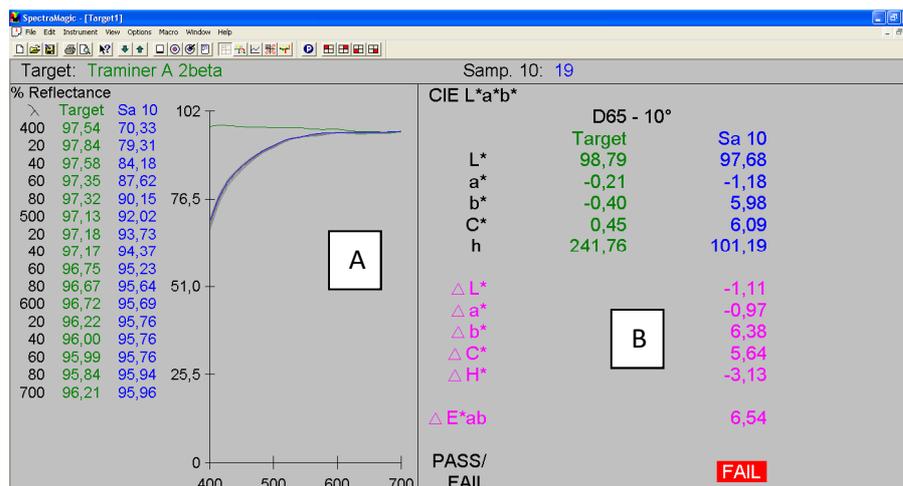


Figura 16 Videata software SpectraMagic. A: rappresentazione grafica dell'assorbanza dei diversi campioni, B: coordinate misurate del campione analizzato.

5.5 Spettrofotometro

Lo spettrofotometro UV-visibile è uno strumento che si basa sull'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche monocromatiche, da parte delle molecole, nel campo dell'UV-visibile. È una tecnica che permette di determinare qualitativamente e quantitativamente numerose sostanze.

Dopo aver eseguito la taratura dello strumento con una soluzione simil-vino si procede alla lettura dei diversi campioni utilizzando delle cuvette in plastica ed effettuando una misura contro bianco. Negli spettrofotometri a doppio fascio la presenza della cuvetta del bianco assieme a quella del campione permette di correggere immediatamente il dato ed eliminare eventuali interferenze.

In pratica, una certa intensità di luce monocromatica incidente (I_0) viene fatta passare attraverso la cuvetta contenente il campione che assorbirà una parte della radiazione e lascerà passare la rimanente (I).

Si definisce trasmittanza (T) il rapporto tra l'intensità della radiazione in uscita e quella in entrata

$$T = \frac{I}{I_0}$$

L'assorbimento di luce da parte del campione viene definito dall'assorbanza (A) calcolato con il logaritmo dell'inverso della trasmittanza

$$A = \log \frac{1}{T}$$

L'assorbanza viene determinata dalla legge di Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

dove:

- ε rappresenta il coefficienti di estinzione molare;
- b rappresenta il cammino ottico che equivale allo spessore in cm della soluzione attraversata dalla luce monocromatica;
- C è la molarità della soluzione.

5.6 Ossigeno NomaSense

La misura della concentrazione dell'ossigeno è un dato molto importante in quanto la quantità di ossigeno è un elemento fondamentale per l'avvio di numerose reazioni di ossidazione che influenzano la durata e la qualità del prodotto. NomaSense è basato sulla tecnologia dell'oxoluminescenza a fibre ottiche. I sensori vengono posizionati nelle bottiglie campione e poi vengono attivati attraverso una luce blu trasmessa attraverso una bacchetta a fibra ottica. Il sensore risponde emettendo una luce rossa che indica la presenza di ossigeno. Un analizzatore traduce l'intensità della luce rossa in un livello specifico di concentrazione dell'ossigeno. Quest'analisi ha il vantaggio di non essere né invasiva, né distruttiva e quindi permette di monitorare l'andamento dell'ossigeno nel tempo, ad esempio all'interno di una bottiglia, ma non solo¹⁸.

Ogni dispositivo è dotato di una sonda di temperatura e di un barometro per correggere i dati prendendo in considerazione le influenze derivanti da temperatura e pressione. Oltre alla misura dell'ossigeno disciolto è possibile misurare anche la concentrazione dell'ossigeno nello spazio di testa applicando un sensore nella parte alta della bottiglia e inserendo il dato del volume dello spazio della bottiglia occupato dall'aria¹⁸.



Figura 17 Particolare durante la misura dell'ossigeno disciolto con sonda NomaSense

5.7 UPLC-MS/MS

L'analisi è stata condotta utilizzando il sistema "Waters Acquity UPLC" composto da una pompa binaria, da un autocampionatore refrigerato, da un sistema di degasaggio in linea e da una colonna accoppiata a un rivelatore, uno spettrometro di massa Water Xevo triplo-quadrupolo. L'analisi polifenolica è stata eseguita seguendo il procedimento Vrhovsek et al. Con una colonna Waters acquity HSS T3 (1,8 μ m, 150 mm x 2.1 mm, temperatura 40 °C; Milford, MA, USA). Il volume di iniezione è di 10 μ L. L'iniezione dei campioni è stata condotta seguendo la sequenza randomizzata, usata per l'analisi sensoriale, suddividendo i campioni per varietà. I campioni QC sono stati iniettati tre volte all'inizio della sequenza e poi ogni 10 campioni reali. È stato preparato un QC per i Traminer, uno per i Pinot grigio e uno per gli Chardonnay, mescolando un'aliquota proveniente da tutti i campioni²³.

5.8 Sensori “Wenda”

I sensori Wenda vengono applicati al collo della bottiglia (**fig. 18**). Permettono di monitorare i parametri che influenzano lo stato di conservazione del vino. Vengono misurati la temperatura, la radiazione ricevuta e l’inclinazione della bottiglia. Inoltre è presente un sensore anticontraffazione che indica se il dispositivo viene staccato dalla bottiglia. Il dispositivo, unito alla bottiglia, memorizza i dati dei sensori; un’App permette di leggere i dati dei parametri e di accedere ad una piattaforma Cloud dove è possibile conservare e controllare tutti i dati misurati. Per maggiori informazioni sui dispositivi è possibile consultare la pagina web dell’azienda al sito www.wenda-it.com.



Figura 18 Sensori Wenda

6 Risultati e discussioni

6.1 Analisi Cavit: Foss, Orbisphere, HPLC

6.1.1 Cavit 2 beta

I dati delle analisi di base effettuate all'imbottigliamento e alla fine dell'esperimento sono riportati nella tabella nell'appendice. Per quanto riguarda i parametri misurati non si sono notate differenze statisticamente significative ad eccezione dell'ossigeno disciolto (**Appendice Tab. 6**).

Essendo questi vini dell'annata 2014 i livelli di ossigeno in partenza sono già bassi. Già dopo quattordici giorni dall'imbottigliamento, periodo in cui i vini sono rimasti al buio, ad una temperatura inferiore ai 10° C, la concentrazione di ossigeno disciolto cala rapidamente fino a 0,31 ppm per il Pinot grigio e 0,11 ppm per il Traminer. Questa concentrazione si abbassa ulteriormente nei primi giorni di esposizione alla luce, per poi tendere allo zero.

Nell'appendice nelle **Tab. 1 e 2** sono riportati i dati analitici di base dell'esperimento pilota.

6.1.2 Cavit 2

Anche per questo esperimento sono state ripetute le stesse analisi di base di quello precedente e si è giunti alle stesse conclusioni. Nelle **Tab. 3 e 4** dell'appendice sono riportati i dati analitici di base della bottiglia testimone (tempo 0) e di quelle rimaste per 50 giorni alla luce (scura e chiara). Sono stati comunque analizzati tutti i punti di campionamento, sia per le bottiglie chiare che per quelle scure. L'unica differenza statisticamente significativa si è rilevata nella misura della concentrazione di ossigeno con Orbisphere (**paragrafo 6.5.1; Appendice Tab. 3**).

6.2 Analisi sensoriale

6.2.1 Cavit 2 beta

I risultati del panel sensoriale sono riportati nei grafici in **fig. 19**

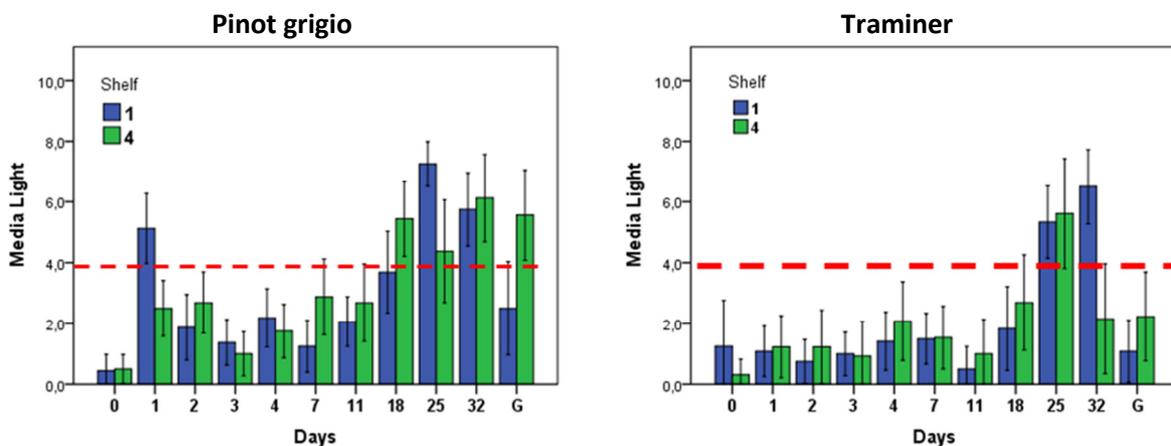


Figura 19 Risultati analisi sensoriale primo esperimento:
1: ripiano più in alto dello scaffale vicino alla luce;
4: ripiano più basso

Si può notare che il panel è riuscito ad evidenziare delle differenze tra i campioni all'aumentare del periodo di esposizione alla luce. In ognuno dei due grafici sono riportate le due serie di vini. Il numero 1 corrisponde al ripiano dello scaffale posizionato più in alto, quindi a diretto contatto con la luce, mentre il numero 4 indica il ripiano più basso (**Fig. 10**).

In particolare nelle due serie di Pinot grigio si nota come il difetto venga percepito in maniera evidente dopo 18 giorni di esposizione alla luce, per poi aumentare ancora nei campioni a 25 e 32 giorni (sopra il valore 4 come descritto sulla scheda utilizzata nell'analisi sensoriale Appendice **Tab. 5**). Il campione "G" corrisponde alla bottiglia scura rimasta per 32 giorni alla luce. Da notare come la presenza del difetto non venga avvertita o comunque non sia statisticamente distinguibile dai campioni rimasti per pochi giorni alla luce, ad eccezione del campione posizionato nello scaffale più in basso (4). Si può vedere anche come il campione rimasto per un giorno alla luce, sullo scaffale più in alto, sia stato indicato come difettoso.

Per quanto riguarda il Traminer si può subito evidenziare che fino a 18 giorni di esposizione alla luce il panel non è stato in grado di individuare differenze tra i campioni. Gli unici vini difettosi sono risultati quelli rimasti per 28 e 32 giorni alla luce. Si nota, in maniera ancora più evidente rispetto al Pinot grigio, la differenza tra il campione 32 e G. Anche in questo caso entrambi sono rimasti sullo scaffale per 32 giorni, ma il campione G, che rappresenta la bottiglia scura, ha evitato la comparsa del difetto.

Dai risultati si può anche vedere come nel Pinot grigio questo difetto venga percepito dopo meno giorni di esposizione alla luce e con un'intensità inferiore rispetto al Traminer. Questo può essere dovuto anche al fatto che il Pinot grigio, essendo una varietà meno aromatica, permette di riconoscere più facilmente dei cambiamenti rispetto al testimone. Al contrario il Traminer, grazie alla sua carica aromatica, tende a nascondere il difetto della nota di luce e quindi presumibilmente può essere considerata anche una varietà che sopporta un maggior periodo di esposizione, non perché non avvengano queste reazioni chimiche, ma per la sua grande capacità di mascherarle dal punto di vista olfattivo.

In entrambe le varietà non ci sono differenze statisticamente significative dal punto di vista sensoriale tra i campioni rimasti più vicini alla luce e quelli posizionati sullo scaffale più in basso.

6.2.2 Cavit 2

Per tutti e quattro i vini è stata eseguita una valutazione sensoriale organizzata in due settimane. Una prima analisi sensoriale è stata fatta a Cavit, un giorno per i Pinot e uno per gli Chardonnay con un totale di 12 persone.

Una seconda analisi, su bottiglie diverse, è stata condotta presso la Fondazione Edmund Mach, sempre in due giornate con 28 persone. Tutti i dati sono stati aggregati ottenendo così un totale di 40 giudici.

Anche questa volta i campioni sono stati presentati secondo una sequenza randomizzata ed è stato chiesto di esprimere un giudizio quantitativo in termini di intensità della nota di luce con una scala da 0 a 10. Il fac-simile della scheda utilizzata per l'analisi sensoriale è lo stesso dell'esperimento pilota (**Appendice tab. 5**).

Di seguito sono riportati i dati ottenuti dall'analisi sensoriale relativi solo al Pinot grigio 1 e allo Chardonnay 1, in quanto per gli altri due vini non si sono avute differenze statisticamente significative. In entrambi i casi si conferma che la maggior parte dei giudici inizia a riconoscere il difetto della nota di luce, con una differenza statisticamente significativa, dopo circa 29 giorni di esposizione nei vini conservati in bottiglia chiara per il Pinot grigio e dopo circa 40 giorni per lo Chardonnay (fig. 20).

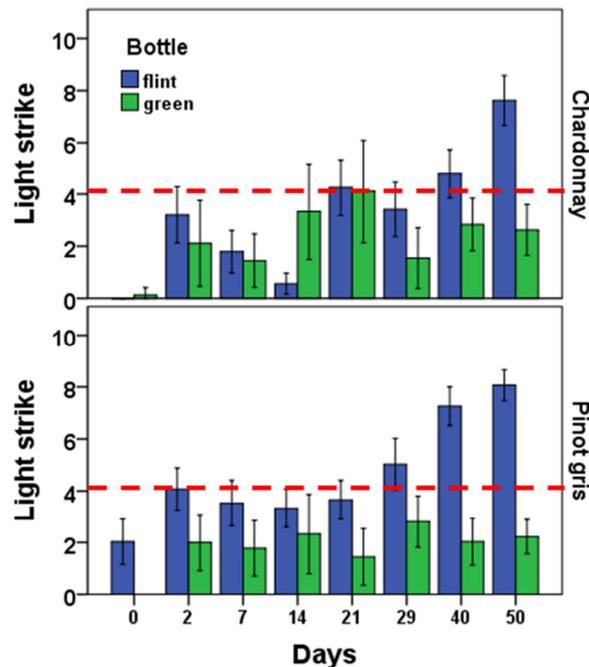


Figura 20 Risultati analisi sensoriale Chardonnay 1 e Pinot grigio 1

6.3 Colorimetro

6.3.1 Cavit 2 beta

Visto il ridotto numero di bottiglie utilizzato per questo esperimento di prova, i dati riportati sono stati ottenuti misurando per tre volte la stessa bottiglia.

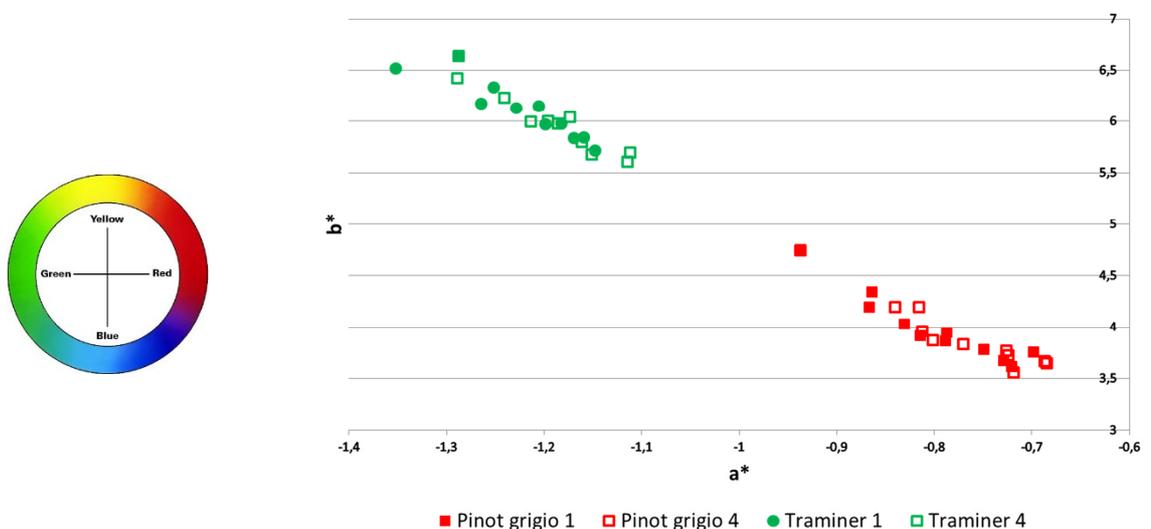


Figura 21 Grafico colorimetro Pinot grigio e Traminer (parametri a* e b*)

Da una prima analisi dei parametri dei dati del colorimetro si nota che si riescono a distinguere in maniera molto evidente i due gruppi di campioni (**Fig. 21**). I Traminer si collocano nella parte alta del grafico. Questo significa che sono caratterizzati da una componente gialla (parametro b^*) più carica dei Pinot e anche da delle note tendenti al verde (a^*). I vini contrassegnati dal numero 1 sono quelli posizionati sullo scaffale più vicino alla luce, mentre il numero 4 si riferisce al ripiano più in basso (**Fig. 10**).

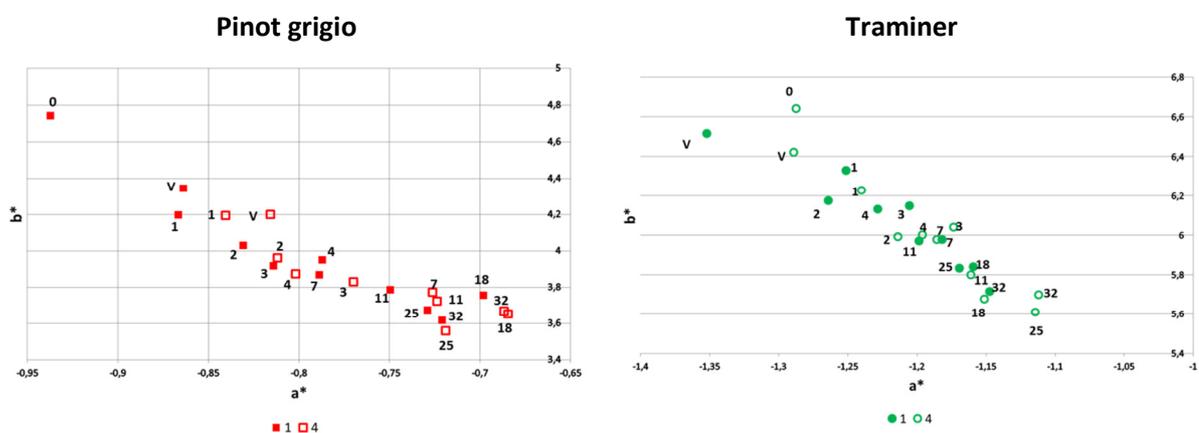


Figura 22 Grafici colorimetro dei parametri a^* e b^* di Pinot grigio e Traminer esposti su scaffale per un diverso numero di giorni

Questi grafici (**Fig. 22**), relativi a Pinot grigio e Traminer dei due scaffali presi in considerazione mostrano i cambiamenti di colore dei diversi campioni con l'aumentare dei giorni di esposizione alla luce. Sono stati considerati i parametri CielAB a^* e b^* . Il parametro b^* aumenta all'aumentare della colorazione gialla, mentre il parametro a^* diminuisce all'aumentare della colorazione verde. In entrambi i casi, sia il testimone (0) che i campioni in bottiglia scura (V) si distinguono bene dagli altri perché si collocano ad un'estremità del grafico, dove i valori di b^* sono più elevati e a^* sono più negativi. Con l'aumentare dei giorni di esposizione alla luce si può notare che sia il parametro b^* che a^* tendono a diminuire. Significa quindi che si ha sia una riduzione della componente gialla, più evidente, che di quella verde.

Nel prossimo grafico (**Fig. 23**) invece sono rappresentati i valori di ΔE^* delle quattro diverse serie di vini analizzati calcolati con la formula spiegata precedentemente (vedi materiali e metodi).

La formula permette di esprimere numericamente la differenza globale tra due colori. Dal punto di vista pratico questi valori sono determinati dalla distanza euclidea tra due punti nello spazio tridimensionale CIEL*a*b*.

Dal punto di vista empirico si considera indistinguibile un colore all'occhio umano se ha un ΔE^* inferiore a 1²⁵. Più è alto questo valore più l'occhio umano riesce a distinguere le differenze tra due campioni. Nel caso in questione si vede che per il Traminer, per tutti i punti campionati, il valore ΔE^* rimane sempre sotto la soglia identificata, seppur incrementando all'aumentare dell'esposizione del vino alla luce. Per i Pinot grigio, i valori di ΔE^* sono più elevati se confrontati con la varietà precedente e, nei campioni con maggior esposizione alla luce (11, 18, 25, 32 giorni) i valori sono vicini, se non superiori a 1. Questo potrebbe derivare anche dal fatto che il Traminer presenta già di suo una colorazione più accentuata rispetto al Pinot grigio, come spiegato anche precedentemente nel grafico che riporta l'andamento del parametro b^* (colorazione gialla). Quindi può risultare più

difficile notare una piccola perdita di colore su una varietà molto ricca rispetto ad una che ne ha già poco in partenza.

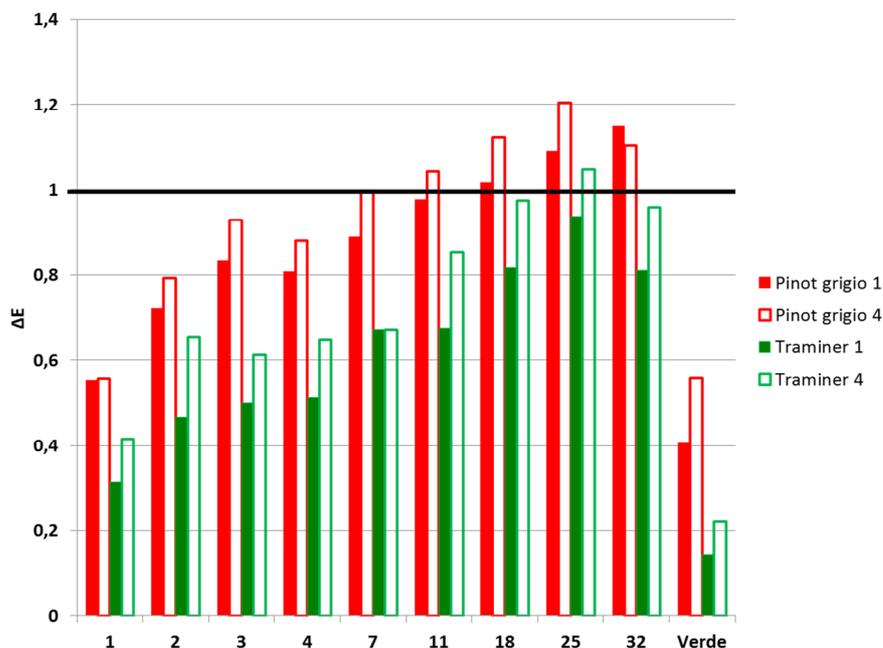


Figura 23 Grafico ΔE dei quattro diversi vini utilizzati nell'esperimento Cavit 2beta

6.3.2 Cavit 2

Di seguito vengono analizzati i dati raccolti con il colorimetro Minolta per l'esperimento Cavit 2. In generale i dati raccolti confermano l'andamento dell'esperimento preparatorio, condotto su vini dell'annata precedente (2014). In questo caso però per ogni punto di campionamento sono state misurate dalle due alle quattro bottiglie. Si ha quindi una variabilità biologica dei campioni molto più elevata con una conseguente maggior significatività dei dati raccolti.

Nei primi due grafici sono riportati i parametri b^* (colorazione gialla) e a^* (colorazione verde) relativi ai due vini Pinot grigio (Fig. 24 e 25).

I dati sono ripartiti in quattro gruppi per suddividere il tempo 0 (buio, $T < 10^\circ\text{C}$), da Box (buio, temperatura ambiente), dalle bottiglie chiare e scure rimaste per un periodo diverso alla luce.

In entrambi i casi si riescono a separare nettamente i due gruppi di bottiglie in base al colore del vetro. Le bottiglie color verde scuro mantengono valori del parametro b^* relativamente costanti, anche dopo 50 giorni di esposizione alla luce, che si avvicinano a quelli del tempo 0.

Nel caso delle bottiglie chiare, già dopo 2 giorni di esposizione alla luce, si ha un netto calo del parametro b^* che indica la perdita della colorazione gialla, che diminuisce ancora nelle bottiglie rimaste per più giorni alla luce. Anche per il parametro a^* si nota un decremento all'aumentare dei giorni di esposizione alla luce.

In entrambi i casi si nota come i campioni presi come riferimento e rimasti al buio a differenti temperature di conservazione si collochino nella stessa zona del grafico.

Nel caso specifico della bottiglia scura del secondo Pinot grigio ci sono due punti di campionamento (21 e 50 gg) che si scostano dagli altri. Possono essere considerati come degli outlier (valore anomalo) visto che per entrambe le date sono state misurate altre tre bottiglie.

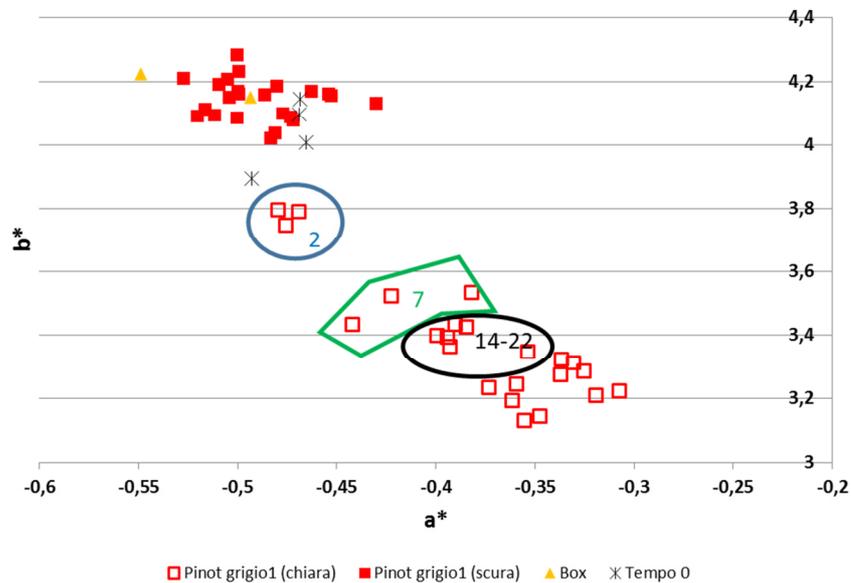


Figura 24 Parametri a^* e b^* colorimetro Minolta relativi al Pinot grigio 1

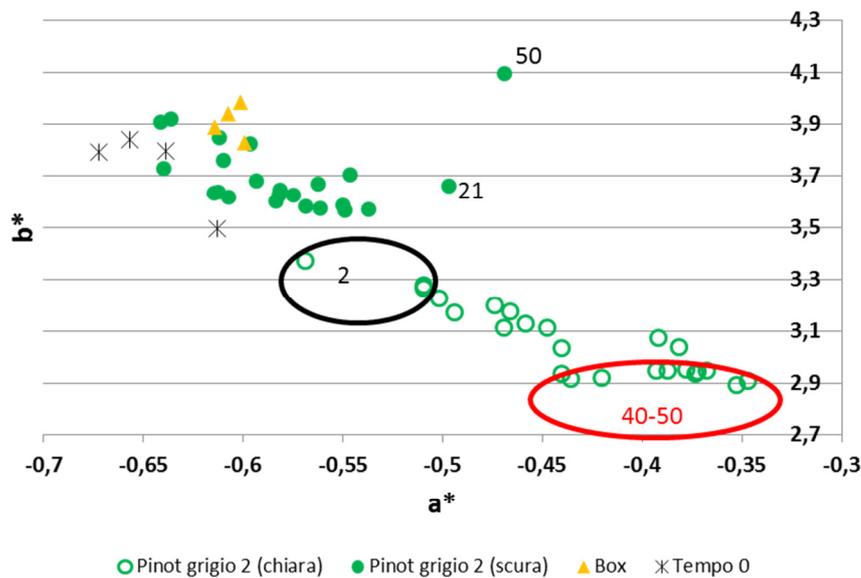


Figura 25 Parametri a^* e b^* colorimetro Minolta relativi al Pinot grigio 2

I prossimi grafici riportano le stesse misure appena descritte, ma per gli altri due vini Chardonnay (Fig. 26 e 27). Anche in questo caso viene riportato lo stesso andamento, con una diminuzione di entrambi i parametri a^* e b^* con l'aumentare dei giorni di esposizione alla luce.

Per entrambi i vini i testimoni rimasti al buio a temperatura diversa sono ben raggruppati e la stessa cosa vale per i campioni conservati nelle bottiglie scure. Nuovamente, già dopo 2 – 7 giorni di esposizione alla luce si ha un rapido calo del parametro b^* come pure del parametro a^* , seppur in maniera meno accentuata.

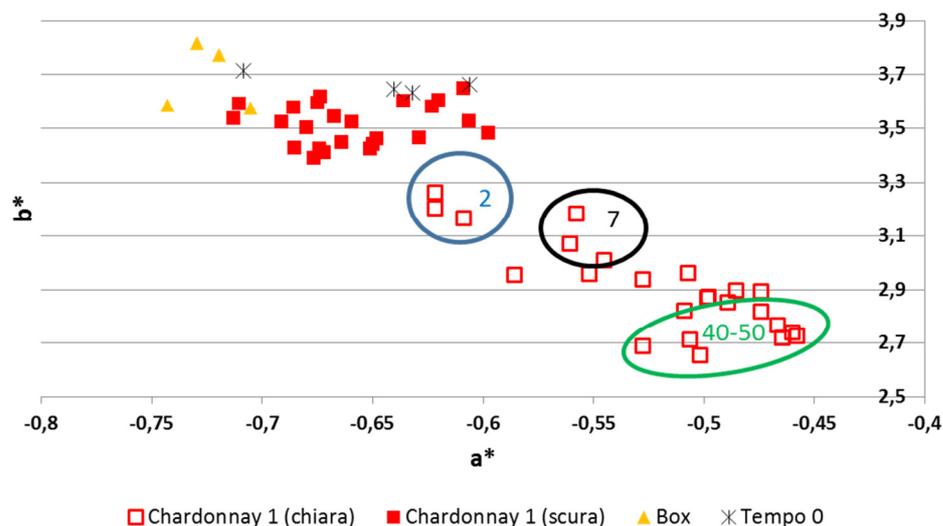


Figura 26 Parametri a* e b* colorimetro Minolta relativi allo Chardonnay 1

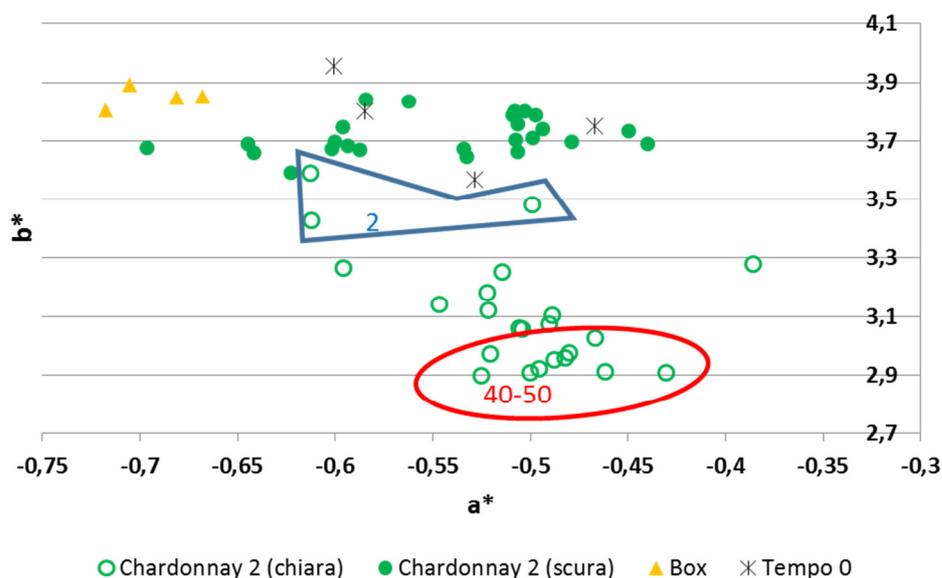


Figura 27 Parametri a* e b* colorimetro Minolta relativi allo Chardonnay 2

I prossimi grafici riportano il ΔE^* dei quattro vini oggetto della tesi (Fig. 28 e 29). Questo parametro, calcolato utilizzando i dati ottenuti dal colorimetro, permette di definire le variazioni subite dal colore rispetto al tempo 0. Empiricamente, come riportato nella pubblicazione di Figueredo-Gonzalez et al. (2013)²⁶, viene considerato distinguibile un colore, dall'occhio umano, solo se il ΔE^* assume valori superiori a 1²⁷. In questo caso per entrambi i vini il valore di ΔE^* per le bottiglie scure è molto basso, inferiore a 0,2. Per quelle chiare invece assume valori relativamente più elevati, che incrementano con il tempo di esposizione alla luce, ma che rimangono comunque sotto la soglia 1. Significa quindi che, per questa durata di esposizione a scaffale. Le differenze cromatiche registrate usando il colorimetro non sono visibili dall'occhio umano. In entrambi i grafici si può notare come la differenza di ΔE^* tra la bottiglia chiara e la bottiglia scura è molto grande già dopo 2, 7 giorni di esposizione e che a partire da 7 giorni la variazione di colore è circa 4 volte superiore nella bottiglia chiara rispetto alla scura.

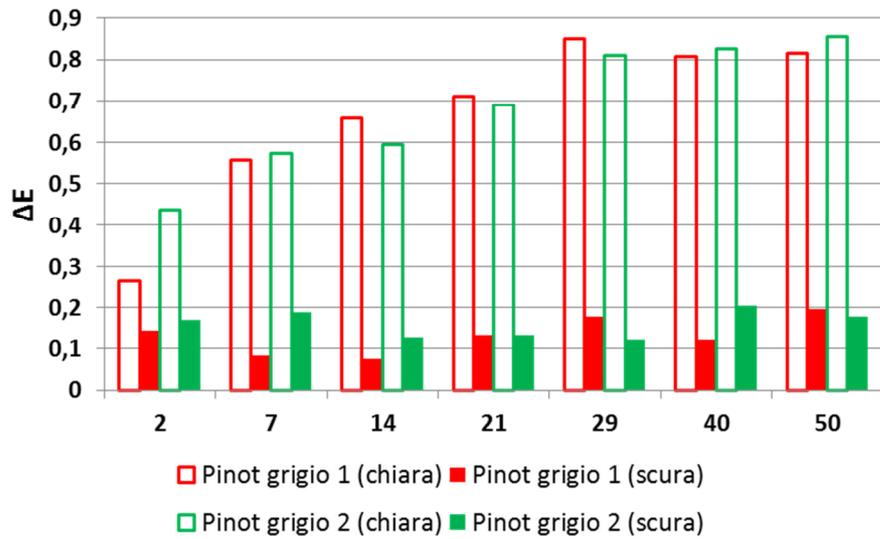


Figura 28 Grafico ΔE Pinot grigio

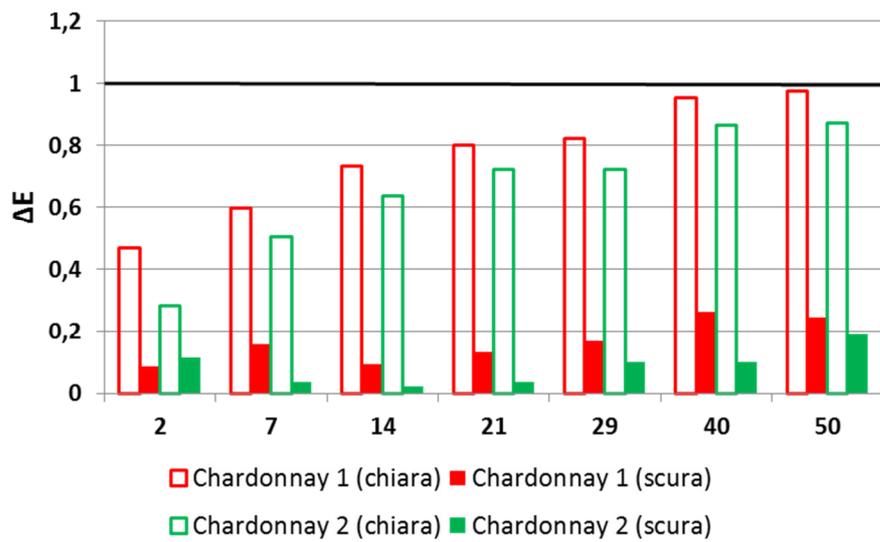


Figura 29 Grafico ΔE Chardonnay

6.4 Spettrofotometro

6.4.1 Cavit 2 beta

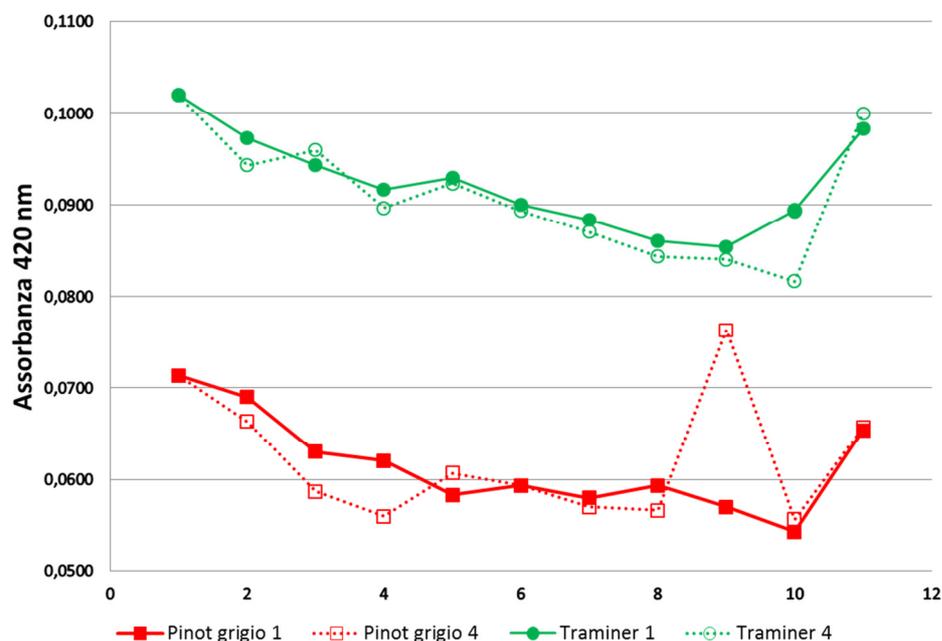


Figura 30 Grafico assorbanza a 420 nm dei vini Pinot grigio e Traminer

Questo grafico (**Fig. 30**) riporta i valori di assorbanza misurati con lo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 420 nm. L'assorbanza misurata a 420 nm si riferisce alla colorazione gialla dovuta ai tannini. In particolare sono riferiti alle due varietà oggetto della tesi. Le curve identificate con una linea continua rappresentano i campioni conservati sullo scaffale più in alto vicino alla luce. Le linee tratteggiate invece si riferiscono ai campioni dell'ultimo scaffale più lontano dalla luce. Sull'asse delle ascisse sono posizionati i campioni con ordine crescente di esposizione alla luce (0, 1, 2, 3, 4, 7, 11, 18, 25, 32 giorni). L'ultimo punto è riferito alla bottiglia scura rimasta per 32 giorni alla luce. Si può notare fin da subito che praticamente non esiste una differenza significativa dei dati di assorbanza tra i campioni conservati sullo scaffale più vicino alla luce e quello più lontano. Con l'aumentare dei giorni di esposizione alla luce per entrambe le varietà si ha una diminuzione del valore di assorbanza misurato a 420 nm ad eccezione dell'ultimo punto, riferito alla bottiglia scura, che mostra un valore di assorbanza simile a quello dei primi punti. Questo a testimonianza del fatto che la bottiglia scura garantisce una maggior protezione nei confronti della luce. Nel caso del Pinot grigio un campione può essere considerato come outlier (25 giorni Pinot grigio 4). Il grafico inoltre mette in evidenza la possibilità di separare nettamente i vini appartenenti alle due varietà. Il Traminer ha dei valori di assorbanza molto più elevati del Pinot grigio, caratteristica che si può ben apprezzare anche visivamente, in quanto presenta una colorazione gialla molto più intensa.

6.4.2 Cavit 2

I dati riportati nel grafico sono ottenuti dalla media di più bottiglie analizzate per ogni punto di campionamento, da un minimo di due a un massimo di quattro bottiglie per ogni data (**Fig. 31**).

Come per l'esperimento precedente si conferma il trend decrescente all'aumentare dell'esposizione alla luce, andamento opposto rispetto a quello riportato in letteratura dove le misure venivano fatte su soluzioni simil-vino, aggiunte di catechina e *epi*-catechina, e si vedeva un incremento

dell'assorbanza sulle bottiglie rimaste alcune ore alla luce^{4,12}. Secondo Dias et al. il pigmento xanthylum è stato identificato come componente che contribuisce a incrementare il colore. Sembra che derivi dall'ossidazione dell'acido tartarico che viene degradato a gliosale e acido gliossilico. Questi in presenza di flavan-3-oli danno origine a un pigmento giallo, il catione xanthylum.

Per tutti e quattro i vini la bottiglia scura mantiene valori simili di assorbanza a 420 nm per tutti i punti di campionamento. Per la bottiglia chiara invece già dopo 2 – 7 giorni di esposizione alla luce si ha un rapido decremento, che va a confermare i dati ottenuti dal colorimetro.

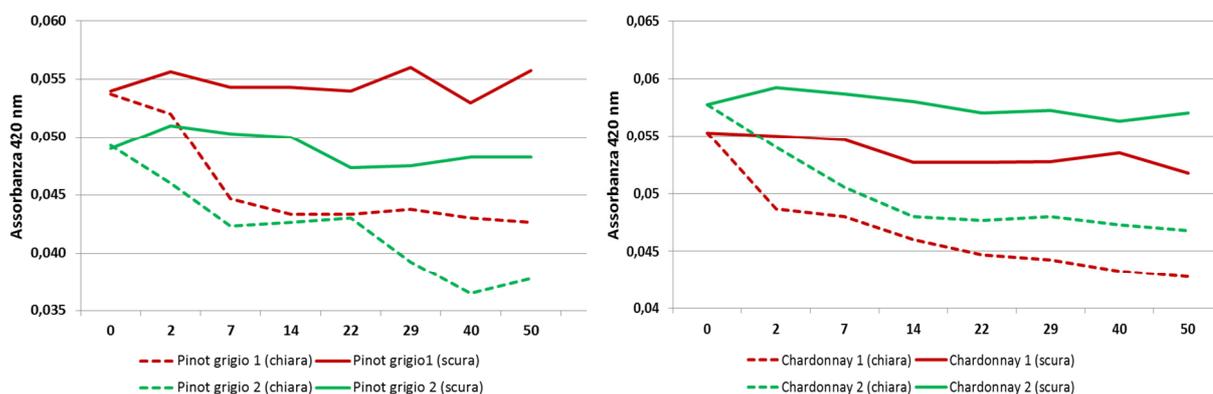


Figura 31 Assorbanza a 420 nm dei campioni di Pinot grigio e Chardonnay in bottiglia scura e bottiglia chiara

6.5 Ossigeno

6.5.1 Ossigeno Orbisphere

A differenza dell'esperienza pilota, nell'esperienza Cavit 2 si è misurato l'ossigeno disciolto con lo strumento Orbisphere per ogni punto di campionamento per entrambe le tipologie di bottiglie (chiara e scura).

Nei grafici sottostanti (**Fig. 32**) viene riportata la concentrazione di ossigeno disciolto per i quattro vini suddividendoli in base al colore della bottiglia.

La concentrazione di ossigeno disciolto dopo due giorni di esposizione alla luce si aggira tra 0,15 e 0,30 mg/L sia per il Pinot grigio 2 che per le due tipologie di Chardonnay con un contenuto leggermente superiore per la bottiglia scura. Per il Pinot grigio 1 invece il valore di partenza è molto più basso, attorno a 0,1 mg/L. Già dopo 15 giorni di esposizione alla luce la concentrazione di ossigeno per entrambi gli Chardonnay è inferiore a 0,1 mg/L. Per il Pinot grigio 2, invece, questa situazione si raggiunge dopo circa 40 giorni di esposizione alla luce, considerando però che partiva da una concentrazione iniziale più elevata (**Fig. 32**).

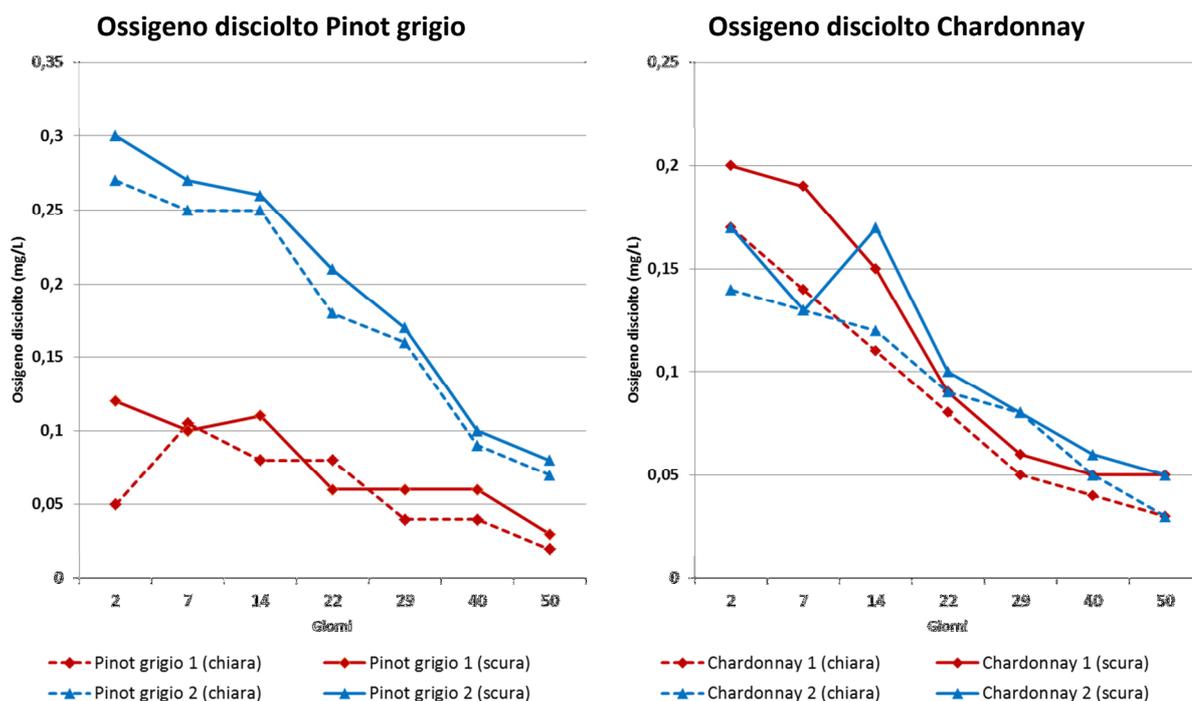


Figura 32 Ossigeno disciolto (Orbisphere)

6.5.2 Ossigeno NomaSense

Nell'esperimento pilota è stata monitorata la concentrazione dell'ossigeno disciolto per entrambi i vini, misurando tre bottiglie diverse. La concentrazione iniziale dell'ossigeno all'imbottigliamento era già molto bassa (vini annata 2014) e dopo pochi giorni non era più rilevabile (**Appendice Tab. 1 e Tab. 6**).

Per l'esperimento Cavit 2, per ognuno dei quattro vini, è stato seguito l'andamento della concentrazione dell'ossigeno disciolto e dello spazio di testa utilizzando i sensori NomaSense. I dati riportati nei grafici in **Fig. 33 e Tab. 7** sono ottenuti dalla media delle misure derivanti da tre bottiglie esposte alla luce sullo scaffale in posizioni diverse. Il punto di partenza (16.12.2015) corrisponde al giorno in cui le bottiglie sono state esposte sullo scaffale, a distanza di circa 5-10 giorni dall'imbottigliamento. In questo periodo le bottiglie sono rimaste al buio a una temperatura inferiore ai 10°C.

In questo caso i contenuti di ossigeno di partenza sono più elevati. Per il Pinot grigio si va da 1,40 a oltre 3 mg/L di ossigeno totale, quasi completamente come ossigeno presente nello spazio di testa. Per lo Chardonnay invece i valori iniziali sono più elevati, da 2 a oltre 5 mg/L. La frazione dell'ossigeno disciolto oscilla tra 0,2 e 0,5 mg/L con l'eccezione di uno Chardonnay che supera 1 mg/L.

Per tutti e quattro i vini, già dopo due giorni, la concentrazione dell'ossigeno dello spazio di testa scende sotto 0,2 mg/L che conferma quanto visto nei dati precedenti nelle misure effettuate con Orbisphere e ne rafforza il risultato visto che c'è una maggior variabilità biologica.

In questo caso però si può vedere che rimane comunque una frazione di ossigeno all'interno dello spazio di testa che viene consumata, ma molto più lentamente. Dopo circa 15 – 20 giorni di esposizione alla luce la concentrazione dell'ossigeno nello spazio di testa si dimezza rispetto a quella

iniziale. Al termine dell'esperimento, dopo 50 giorni, la concentrazione di ossigeno è risultata inferiore a 0,5 mg/L per tutti i vini.

Per quanto riguarda invece la diversa posizione delle bottiglie sullo scaffale e quindi la distanza dalla luce non si sono viste differenze significative a livello di velocità di consumo dell'ossigeno.

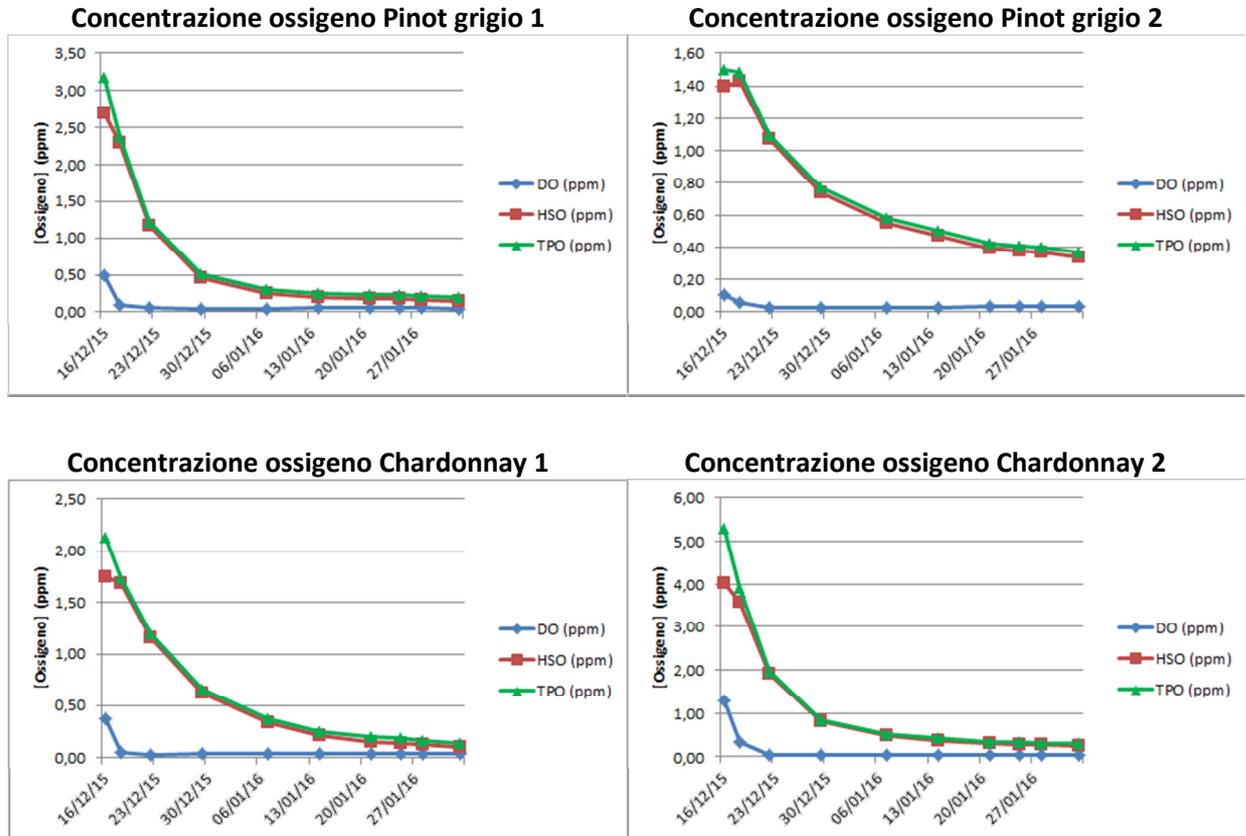


Figura 33 Andamento nel tempo della concentrazione di ossigeno disciolto (DO), ossigeno dello spazio di testa (HSO) e ossigeno totale (TPO) per i quattro vini oggetto della tesi esposti alla luce sullo scaffale

6.6 UPLC-MS/MS

6.6.1 Cavit 2 beta

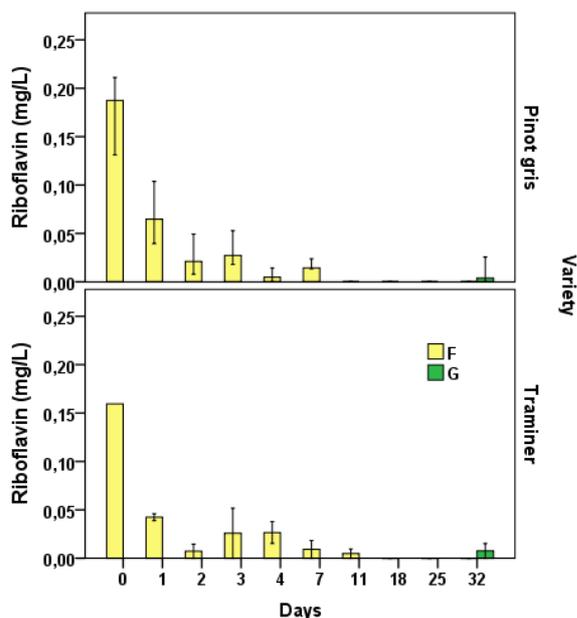


Figura 34 Grafico concentrazione riboflavina nei vini Pinot grigio e Traminer dell'esperimento Cavit 2beta

Dai risultati delle analisi UPLC-MS/MS si nota come il contenuto di riboflavina crolla rapidamente dopo poche ore di esposizione alla luce (**Fig. 34**). Già dopo ventiquattrore la concentrazione di riboflavina è più che dimezzata e dopo quattro-sette giorni non è più rilevabile. Nelle bottiglie scure rimaste per 32 giorni alla luce si può misurare ancora un contenuto di riboflavina, seppur basso (G). Questo è dovuto al fatto che la bottiglia color verde scuro è in grado di schermare la radiazione attorno ai 520 nm a differenza di tutte le bottiglie chiare che non lasciano passare solo la radiazione inferiore a 300 nm. Uno dei picchi di massimo assorbimento della riboflavina si colloca attorno a 450 nm. La presenza di concentrazioni rilevabili di riboflavina nella bottiglia color verde scuro può essere dovuta proprio al fatto che è in grado di bloccare una parte di questa radiazione, riducendo la cinetica di degradazione.

Tutti gli altri dati ottenuti dalle analisi UPLC-MS dei principali metaboliti ricercati sono riportati nella tabella in fondo (**Appendice Tab. 8**).

6.6.2 Cavit 2

I risultati delle analisi mostrano come dopo due giorni di esposizione alla luce, in bottiglia chiara (F), la concentrazione di riboflavina è più che dimezzata rispetto a quella del tempo 0 (**Fig. 35**). Dopo sette giorni di esposizione non è più presente. Per quanto riguarda la bottiglia scura (G) invece la concentrazione rimane abbastanza stabile, con una tendenza al decremento dopo 50 giorni di esposizione alla luce. L'istogramma identificato dalla lettera B rappresenta il campione rimasto per 50 giorni al buio, ma nella stessa stanza dell'esperimento, quindi a una temperatura più elevata rispetto al tempo 0. (La temperatura oscilla tra i 14 e i 23° C rispetto a quella del tempo 0 che rimane costantemente sotto i 10°C).

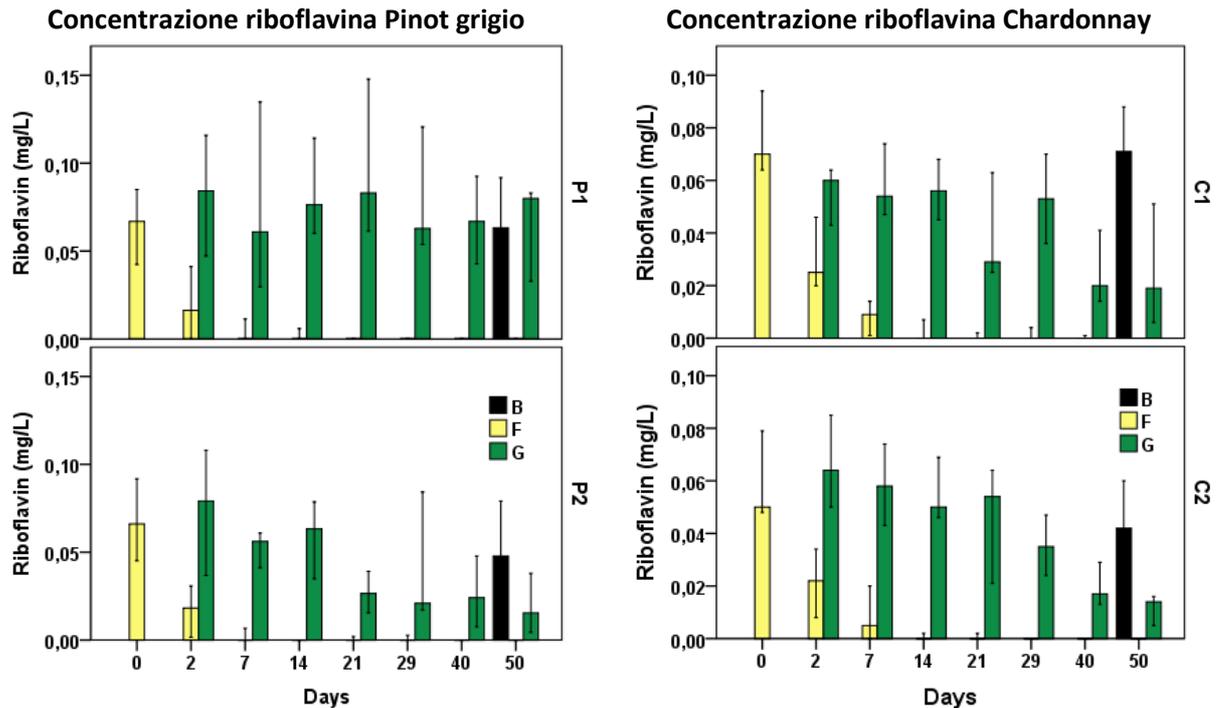


Figura 35 Grafico concentrazione media riboflavina nei campioni Pinot grigio (P1 e P2) e Chardonnay (C1 e C2) in bottiglia chiara (F) e scura (G) esposti per 50 giorni alla luce.

La rapida degradazione della riboflavina (gialla) può spiegare la perdita di colore, misurata con il parametro b^* , che si registra nelle bottiglie chiare già dopo 2 – 7 giorni di esposizione alla luce (Paragrafo 6.3).

6.7 Sensori “Wenda”

6.7.1 Cavit 2 beta

Su ogni scaffale è stato applicato un sensore in modo da avere una situazione rappresentativa dell’ambiente in cui sono stati conservati i vini. In totale sono stati utilizzati otto sensori: 4 per il Pinot grigio e 4 per il Traminer.

In questa prima fase i dati raccolti sono serviti principalmente per verificare la funzionalità dei sensori e l’utilità effettiva dei dati misurati. (temperatura, visibile, UV e infrarosso). Per questo rapporto solo i dati di due sensori. Nell’esperimento successivo, visto l’elevato numero di sensori applicati (35), verranno descritti più accuratamente i dati raccolti.

Il sensore 1 è quello installato sullo scaffale più alto, mentre il numero 2 corrisponde allo scaffale più in basso, entrambi rivolti verso la finestra. È importante ricordare che le finestre sono prive di tende, quindi per gran parte del pomeriggio la luce del sole entra nella stanza colpendo direttamente le bottiglie situate sugli scaffali più in basso. In questo caso i grafici rappresentano l’andamento della temperatura, della radiazione visibile e ultravioletta per tutta la durata del primo esperimento, dal 28 settembre 2015 al 28 ottobre 2015 (Fig. 36). I dati raccolti sono risultati molto utili soprattutto per tarare l’esperimento successivo.

Per quanto riguarda la temperatura si nota subito come ci sia una grande differenza tra il sensore posizionato più in alto (1) e quello più in basso (2). Questo perché la luce del sole, tra le ore 14.00 e le

ore 17.00 entrava direttamente dalla finestra colpendo direttamente le bottiglie posizionate più in basso.

Si può notare lo stesso effetto anche per la radiazione visibile e UV. Infatti il picco di radiazione massimo, sempre collocato nel pomeriggio, risulta essere più di 20 volte più elevato per lo scaffale colpito direttamente dal sole rispetto a quello situato in alto. Appare evidente che l'utilizzo di questo tipo di sensori può permettere di ottenere informazioni di estrema importanza pratica sulla idoneità di uno specifico posizionamento in scaffale.

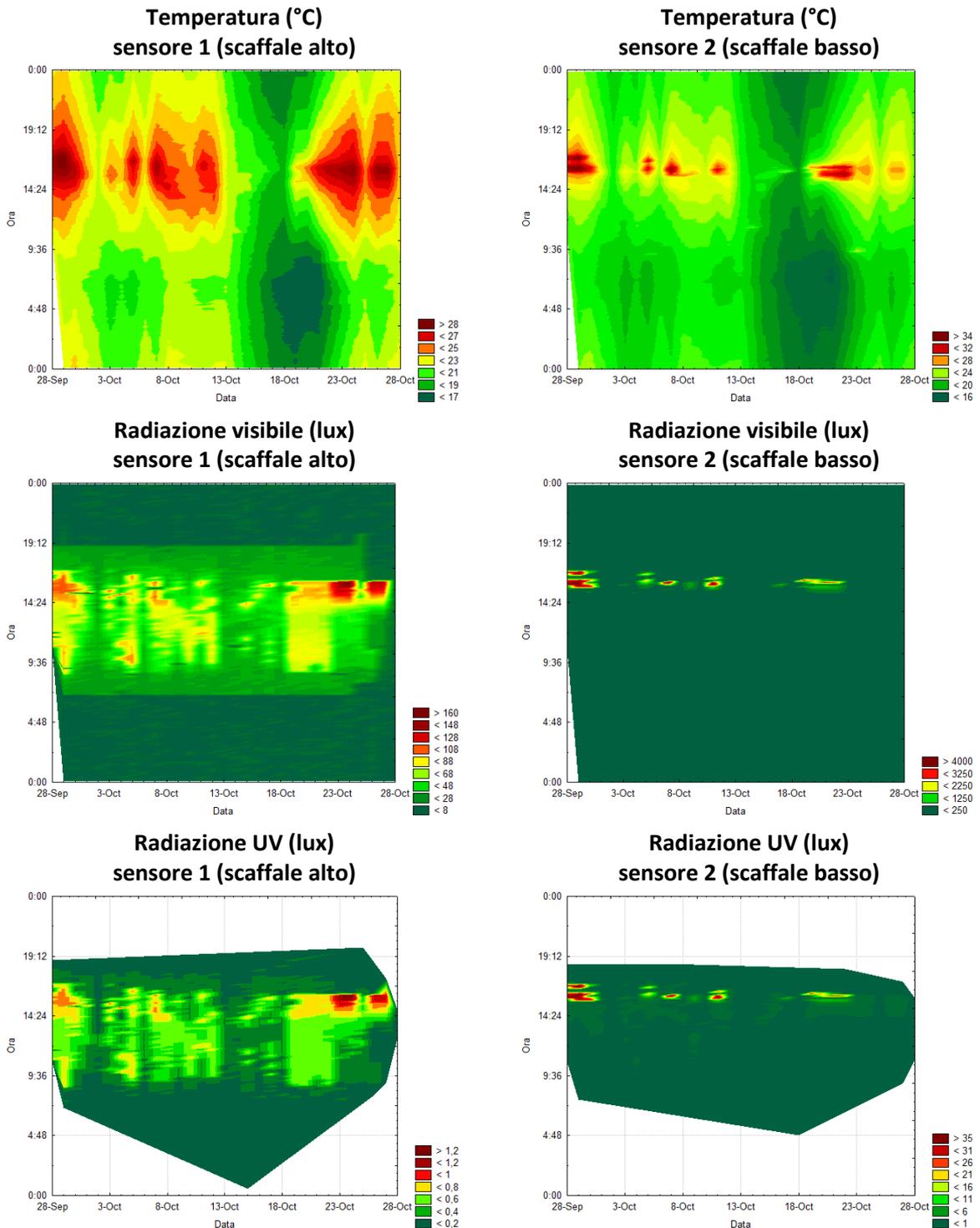


Figura 36 Dati sensori "Wenda" Cavit 2 beta

6.7.2 Cavit 2

Per questo esperimento, grazie alle informazioni raccolte in quello precedente, sono stati applicati 35 sensori Wenda che hanno rilevato per tutta la durata dell'esperimento, ad intervalli di 10 minuti, quattro diversi parametri. Si è scelto di monitorare la temperatura, la radiazione visibile, la radiazione UV e quella infrarossa. In questo modo è stato possibile creare una mappa dettagliata dello scaffale posizionato nella stanza dell'esperimento e quindi poter conoscere le variabili ambientali dello spazio in cui si trovava ogni bottiglia.

I 35 sensori sono stati suddivisi su quattro scaffali, a quattro diverse altezze. Metà sono stati posizionati sul lato rivolto verso il muro, mentre gli altri sul lato esposto verso la finestra. Inoltre due sensori sono stati posizionati all'interno di due bottiglie (una chiara e una scura) tagliate appositamente per poter monitorare la condizione reale in cui si trova il vino all'interno della bottiglia.

I primi sei grafici sottostanti riportano la temperatura media misurata dal sensore, la radiazione visibile media e UV media del 25.01.2016, relative al lato rivolto al muro e quello rivolto alla finestra (**Fig. 37**). I dati sono stati calcolati considerando le medie del pomeriggio dalle ore 12.00 alle ore 19.00. Questo perché è il momento in cui si ha una maggior differenza della situazione ambientale dei due lati dello scaffale in quanto, pur essendoci le tende, la luce diffusa nella stanza incrementa di molto al pomeriggio perché la finestra è esposta a sud – ovest.

In particolare nei diversi grafici la distanza verticale indica l'altezza dello scaffale, mentre la distanza orizzontale specifica la lunghezza.

Nei primi due grafici si nota come la temperatura media dalle ore 12.00 alle ore 19.00 sia abbastanza simile su entrambi i lati dello scaffale con tendenza ad essere un po' più elevata nella parte superiore.

Per quanto riguarda la radiazione visibile, invece, si ha una netta differenza sui due lati dello scaffale. Il lato rivolto verso la finestra, da dove entra la luce del sole, raggiunge valori in lux superiori di più di tre volte rispetto a quelli massimi registrati sul lato rivolto al muro (>1600 lux). La luce del sole va quindi a mascherare l'effetto della presenza delle lampade della stanza. Nel lato del muro invece si raggiungono valori massimi attorno a 500 lux e più elevati nella parte alta dello scaffale, più vicina alla fonte luminosa artificiale.

Anche la radiazione UV permette di distinguere i due lati dello scaffale. Sicuramente la quantità di questa radiazione è molto inferiore rispetto a quella del visibile, come si può vedere dai valori registrati. Il lato della finestra riceve una maggior quantità di radiazione ultravioletta, con massimi circa tre volte superiori (0,07 lux) rispetto a quelli del lato del muro perché colpito direttamente dalla radiazione solare, seppur filtrata dalla finestra e dalle tende. Sul lato rivolto al muro invece, la quantità di radiazione UV ricevuta dalle bottiglie è praticamente pari a 0 e assume valori più elevati nella parte alta dello scaffale, più vicina alla luce artificiale. È comunque da ricordare che la luce proveniente dalle lampade della stanza ha uno spettro di emissione che ricade quasi interamente nel campo del visibile (**Fig. 19 Paragrafo 5**).

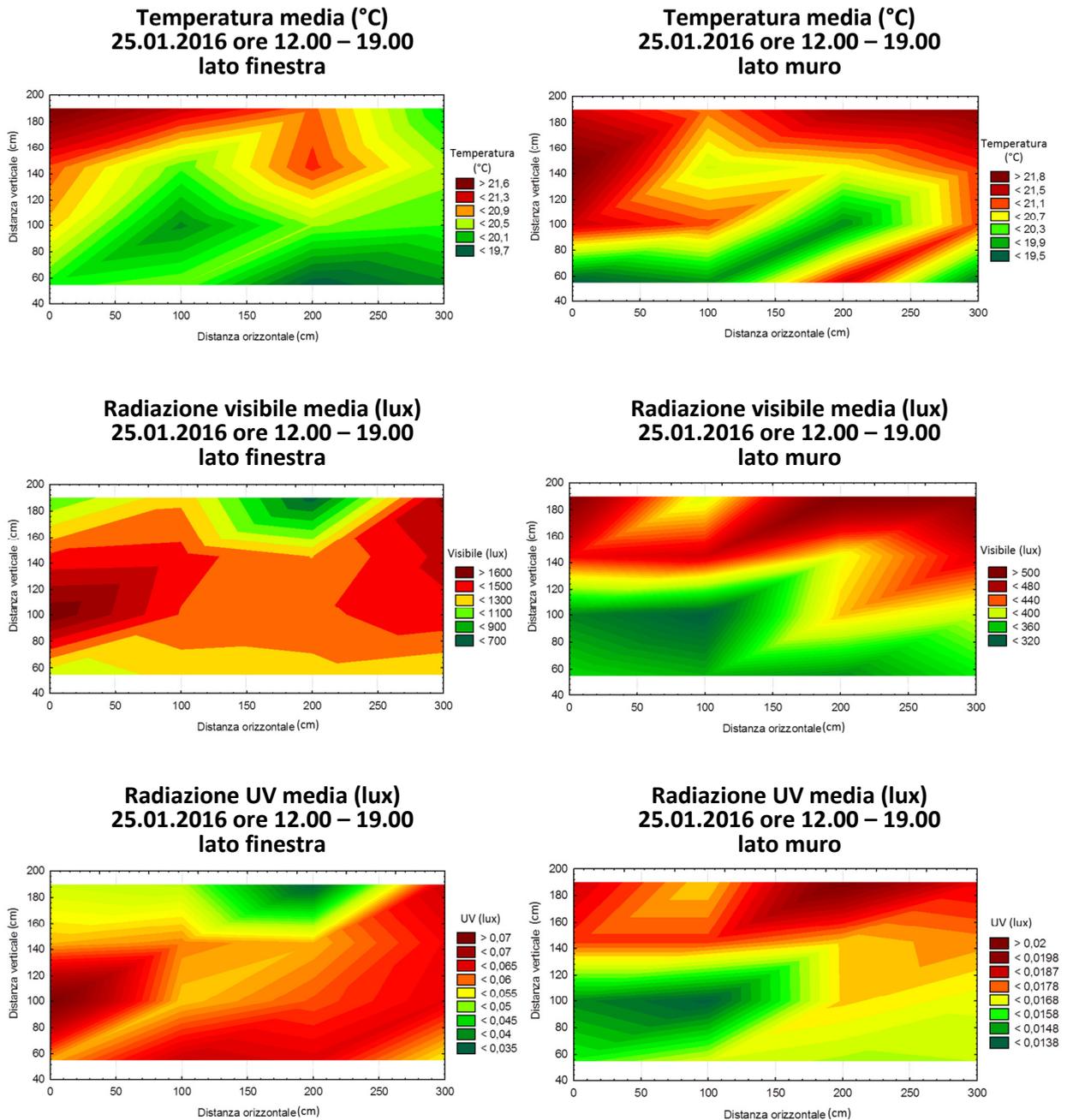


Figura 37 Diversi parametri misurati con i sensori Wenda dalle ore 12.00 alle 19.00 del 25.01.2016

Nella prossima tabella (**fig. 38**) sono riportati i dati registrati dai sensori posizionati all'interno della bottiglia chiara e di quella scura nella settimana dal 20 al 25 gennaio 2016. I dati raccolti confermano quanto viene riportato in letteratura³. La bottiglia scura infatti raggiunge temperature più elevate rispetto a quella chiara e soprattutto assorbe gran parte della radiazione nel campo dell'UV e del visibile garantendo un maggior grado di protezione del vino. La temperatura registrata durante la giornata oscilla tra i 14 e i 23° C. Nei grafici della radiazione si può notare un picco tra le ore 14.00 e le 15.00 che corrisponde al momento in cui la radiazione solare entra dalla finestra. Questo non avviene per la giornata del 24.01.2016 in quanto era presente una copertura nuvolosa.

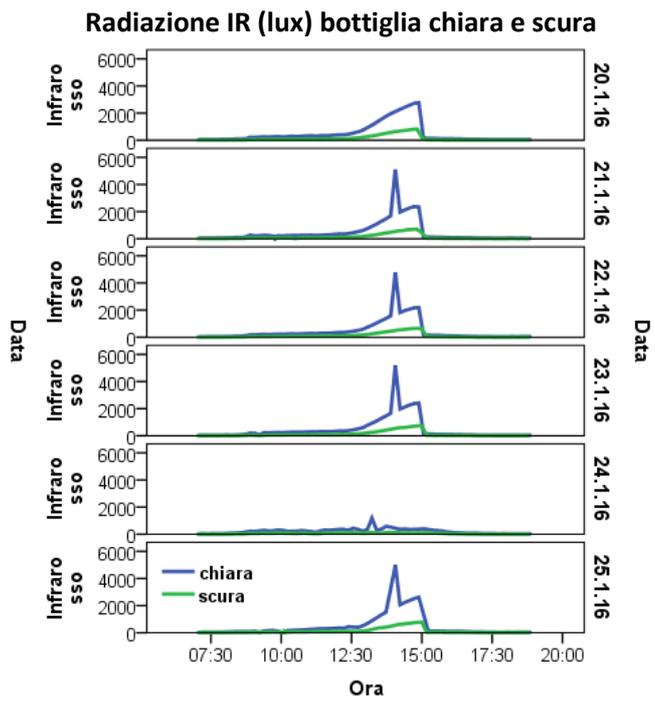
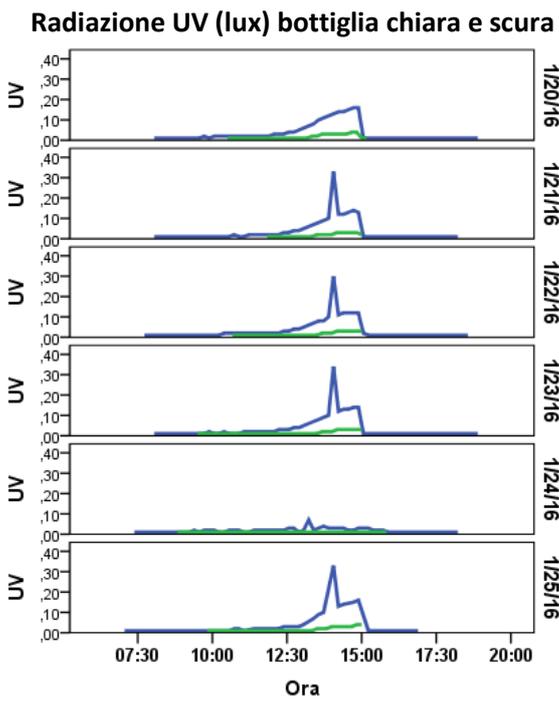
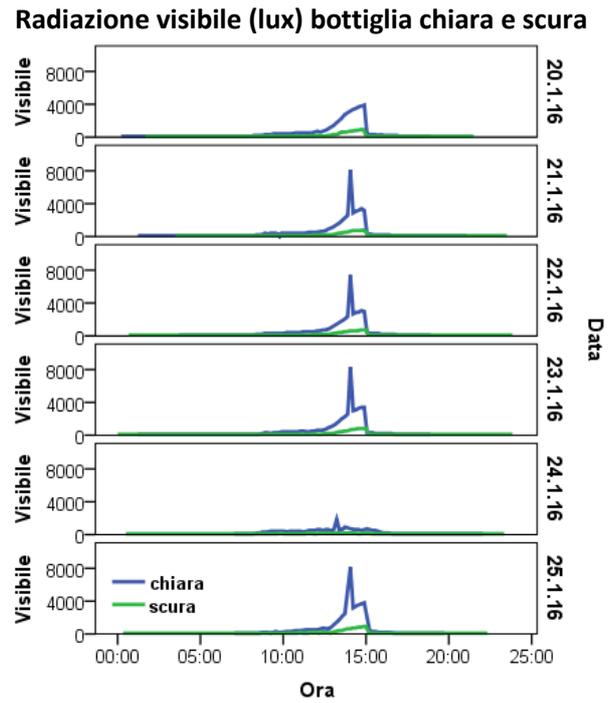
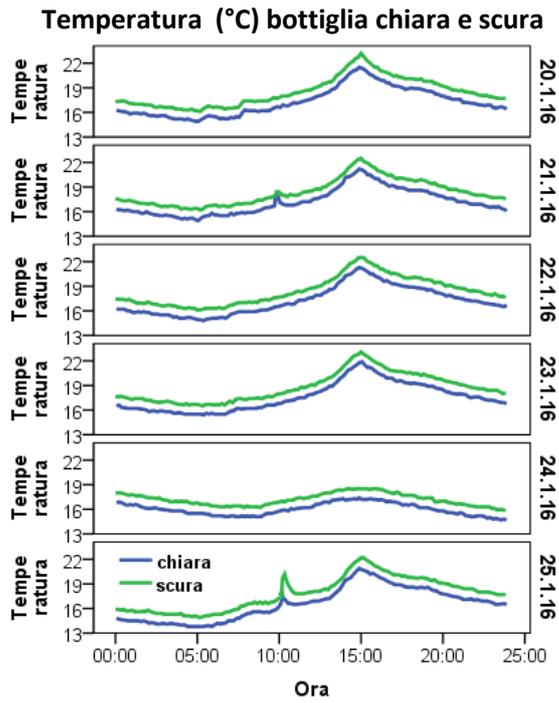


Figura 38 Parametri registrati dai sensori inseriti all'interno di una bottiglia chiara e scura

7 Osservazioni finali e conclusioni

Questo lavoro, a differenza di altri riportati in letteratura, ha avuto come obiettivo principale quello di simulare una condizione reale di conservazione dei vini all'interno di un supermercato utilizzando vini tal quale. L'esecuzione di un primo studio pilota ha permesso di calibrare al meglio il numero di campionamenti necessari. Infatti, dai primi dati raccolti, si è deciso di ridurre il numero dei prelievi nei primi giorni di esposizione alla luce e di aumentare la durata dell'esperimento fino a 50 giorni. Dall'analisi sensoriale effettuata sull'esperimento Cavit 2, infatti, è emerso che il difetto iniziava a manifestarsi sensorialmente dopo 18 – 20 giorni di esposizione, sia per il Pinot grigio che per lo Chardonnay (**Fig. 19**).

Anche nell'esperimento Cavit 2 l'analisi sensoriale ha confermato che la maggior parte dei giudici percepiva il difetto aromatico nelle bottiglie chiare rimaste per 20 – 30 giorni alla luce (**Fig. 20**). Spesso è stata osservata una perdita generale di freschezza e fragranza dell'aroma, nei campioni rimasti per pochi giorni alla luce, rispetto al testimone conservato al buio. Invece per quelli conservati sullo scaffale per tutto il periodo si avvertivano più chiaramente i principali descrittori del gusto luce riportati in letteratura (crauti, cavolo cotto, lana bagnata).

In generale si è notato che il difetto è stato percepito con maggior intensità sul Pinot grigio e sullo Chardonnay e dopo meno giorni di esposizione alla luce rispetto ad un Traminer. Questo può derivare dal fatto che quest'ultima varietà è caratterizzata da un potenziale aromatico molto più elevato rispetto alle altre due e che quindi può essere in grado di mascherare e ritardare la comparsa del difetto.

Per quanto riguarda le caratteristiche fisiche, il colore in particolare, si è notato un andamento contrario rispetto a quello descritto in letteratura (**Paragrafo 6.3**). Nel lavoro di Dias et al. (2012)⁴ infatti è riportato che vini esposti per poche ore a una sorgente luminosa, con uno spettro di emissione che ricade nella zona dell'UV (< 400 nm), hanno portato ad un aumento dell'assorbanza misurata a 420 nm, maggiore in bottiglie scure rispetto a quelle chiare. Tutti questi lavori sono stati ottenuti utilizzando soluzioni simil-vino, non vini tal quale. Infatti spesso i campioni vengono aggiunti di flavan-3-oli.

Non possiamo escludere però che un'esposizione alla luce più prolungata rispetto a quella ideata per questa tesi (superiore a 50 giorni) possa determinare un incremento della colorazione gialla.

Le analisi colorimetriche invece hanno dimostrato che già dopo 2 – 7 giorni di esposizione alla luce, la bottiglia chiara si discosta nettamente da quella scura per quanto riguarda la componente del giallo (b^*). La colorazione si riduce rapidamente per poi continuare a diminuire all'aumentare dell'esposizione alla luce. Questo dato è supportato anche dalla lettura spettrofotometrica dell'assorbanza a 420 nm che riporta lo stesso andamento, con un trend decrescente all'aumentare dell'esposizione alla luce per la bottiglia chiara, mentre la bottiglia scura rimane su valori simili a quelli del testimone rimasto al buio.

La differenza del colore dei vini usati nella tesi e per la durata di esposizione monitorata però non è percepibile all'occhio umano, come dimostrato anche dal calcolo del parametro ΔE^* (**Paragrafo 6.3**). Nella maggior parte delle prove infatti i campioni assumono valori inferiori o prossimi a 1, soglia sotto la quale un colore è considerato indistinguibile dall'occhio umano²⁷.

Accanto alla perdita della componente gialla si registra una rapida riduzione anche del contenuto di riboflavina, che è peraltro composto di colore giallo. (**Paragrafo 6.6**). Nei vini conservati in bottiglia

chiara, già dopo due giorni di esposizione alla luce, il contenuto di riboflavina si dimezza rispetto a quello iniziale e dopo 7 giorni praticamente la concentrazione è pari a zero. Per la bottiglia verde invece si è visto che la concentrazione rimane costante, anche dopo diversi giorni di esposizione alla luce o comunque la concentrazione si abbassa molto più lentamente.

L'andamento della concentrazione della riboflavina, pigmento giallo, visto nelle bottiglie chiare, può spiegare la perdita di colore misurata con il colorimetro. Infatti il parametro b^* (giallo) si abbassa rapidamente dopo pochi giorni di esposizione del vino alla luce, come avviene per la riboflavina.

Anche in alcuni studi effettuati sul latte si è visto che la riboflavina viene degradata con l'esposizione alla luce. Il lavoro di Walsh et al. riporta uno studio sul latte esposto per 8 e 168 ore alla radiazione luminosa, proveniente da una lampada fluorescente ad una temperatura di 4 °C. Dopo 8 ore di esposizione alla luce, il contenuto di riboflavina rimane simile a quello iniziale, ma dopo 168 ore più del 70 % è stato degradato⁹.

Le rilevazioni delle diverse concentrazioni di ossigeno (totale, disciolto e spazio di testa), effettuate su bottiglie diverse e posizionate in zone differenti dello scaffale, ci permettono di dire che la distanza dalla fonte luminosa non influisce sulla velocità di consumo dell'ossigeno (**Paragrafo 6.5**).

I sensori "Wenda" hanno permesso di monitorare la radiazione luminosa e la temperatura della stanza in cui sono state simulate le reali condizioni di conservazione in un supermercato. In particolare è stato possibile scomporre le diverse frazioni della luce registrando i dati del visibile, dell'ultravioletto e dell'infrarosso. Nel secondo esperimento, in cui sono stati applicati un maggior numero di sensori, è stato possibile costruire una mappa delle variabili ambientali nelle diverse posizioni dello scaffale, sia nella parte rivolta al muro che in quella verso la finestra. Fin da subito si è visto che il lato esposto verso la vetrata, pur coperta da tende, riceveva un maggior quantità di radiazione (quasi tutta appartenente alla frazione del visibile), in particolar modo durante le prime ore del pomeriggio, quando la luce solare colpiva direttamente la finestra (**Fig. 37**).

Si è cercato anche di monitorare la quantità di radiazione che riesce ad attraversare la bottiglia inserendo un sensore al suo interno, sia per il vetro chiaro che per quello scuro (**Fig. 38**). La bottiglia scura registra valori molto più bassi rispetto a quella chiara, soprattutto nelle ore pomeridiane caratterizzate da una forte quantità di radiazione. In generale comunque i valori registrati sono risultati molto più bassi rispetto a quelli degli altri sensori, in particolar modo per la bottiglia scura, confermando quanto viene riportato in letteratura³.

Il problema della "nota di luce" è sicuramente molto complesso. Negli ultimi anni, visto anche l'aumento dell'impiego delle bottiglie chiare, se ne sta parlando sempre più nel mondo enologico. C'è ancora molto da indagare e da studiare per comprendere più a fondo la comparsa di questo difetto e ricercare delle possibili soluzioni. Sicuramente una corretta conservazione della bottiglia in un luogo che si avvicini il più possibile alle condizioni ambientali ideali della cantina, al riparo dalla luce e ad una temperatura adeguata, può evitare che questo difetto si manifesti o quantomeno rallentarlo e ridurne l'entità. Una corretta conservazione però non dipende solo dal produttore e dal consumatore, ma da tutta la catena che ritroviamo nel mezzo, passando dai trasportatori, ai distributori, ai rivenditori di bar, ristoranti ed enoteche. Bastano poche disattenzioni in queste fasi per compromettere irrimediabilmente la qualità del prodotto per cui tanto si è speso e lavorato.

Bibliografia

- (1) Grant-Preece, P.; Barril, C.; Schmidtke, L. M.; Scollary, G. R.; Clark, A. C. Light-induced Changes in Bottled White Wine and Underlying Photochemical Mechanisms. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2015**, No. April 2015, 00–00.
- (2) Mattivi, F.; Monetti, A.; Vrhovšek, U.; Tonon, D.; Andrés-Lacueva, C. High-performance liquid chromatographic determination of the riboflavin concentration in white wines for predicting their resistance to light. *J. Chromatogr. A* **2000**, *888* (1-2), 121–127.
- (3) Hartley, A. The Effect of Ultraviolet Light on Wine Quality. **2008**, No. January 2007, 1–24.
- (4) Dias, D. A.; Smith, T. A.; Ghiggino, K. P.; Scollary, G. R. The role of light, temperature and wine bottle colour on pigment enhancement in white wine. *Food Chem.* **2012**, *135* (4), 2934–2941.
- (5) Arapitsas, P.; Speri, G.; Angeli, A.; Perenzoni, D.; Mattivi, F. The influence of storage on the "chemical age" of red wines. *Metabolomics* **2014**, *10* (5), 816–832.
- (6) Ribèreau-Gayon, P.; Dubourdieu, D.; Donèche, B.; Lonvaud, A. *Trattato di enologia I. Microbiologia del vino e Vinificazioni*, 3a edizion.; 2007.
- (7) Choe, E.; Huang, R.; Min, D. B. Chemical Reactions and Stability of Riboflavin in Foods. *J. Food Sci.* **2005**, *70* (1), R28–R36.
- (8) Ohanningsmeier, J.; Oger, R. F. R : Concise Reviews / Hypotheses in Food Science A Hypothesis for the Chemical Basis. **2005**, *70* (1), 44–48.
- (9) Walsh, A. M.; Duncan, S. E.; Potts, H.; Gallagher, D. L. Comparing quality and emotional responses as related to acceptability of light-induced oxidation flavor in milk. *Food Res. Int.* **2015**, *76*, 293–300.
- (10) Dal Cin. Maggio 2015
http://www.dalcin.com/altridw/strumenti/applicazioni/gusto_di_luce.pdf.
- (11) Pripis-Nicolau, L.; de Revel, G.; Bertrand, A.; Maujean, A. Formation of Flavor Components by the Reaction of Amino Acid and Carbonyl Compounds in Mild Conditions. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48* (9), 3761–3766.
- (12) Dias, D. A.; Clark, A. C.; Smith, T. A.; Ghiggino, K. P.; Scollary, G. R. Wine bottle colour and oxidative spoilage: whole bottle light exposure experiments under controlled and uncontrolled temperature conditions. *Food Chem.* **2013**, *138* (4), 2451–2459.
- (13) Maury, C.; Clark, A. C.; Scollary, G. R. Determination of the impact of bottle colour and phenolic concentration on pigment development in white wine stored under external conditions. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *660* (1-2), 81–86.
- (14) Larcher, R.; Nicolini, G. Survey of 22 mineral elements in wines from Trentino (Italy) using ICP-OES. *Ital. J. Food Sci.* **2001**, *13* (2), 233–241.
- (15) Taylor, V. Multielement Analysis of Canadian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Multivariate Statistics. **2003**, 856–860.
- (16) Fabani, M. P.; Arrúa, R. C.; Vázquez, F.; Diaz, M. P.; Baroni, M. V.; Wunderlin, D. A. Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. *Food Chem.* **2010**, *119* (1), 372–379.

- (17) Coetzee, P. P.; Steffens, F. E.; Eiselen, R. J.; Augustyn, O. P.; Balcaen, L.; Vanhaecke, F. Multi-element analysis of south african wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53* (13), 5060–5066.
- (18) Ugliano, M.; Dieval, J.-B.; Dimkou, E.; Wirth, J.; Cheynier, V.; Jung, R. Controlling oxygen at bottling to optimize post-bottling development of wine. *Pract. Winer. Vineyard* **2013**, *Winter*, 44–50.
- (19) DeKeukeleire, D.; Keyerick, A.; Huvaere, K.; Skibsted, L. H.; Andersen, M. L. Beer Lightstruck Flavor: The Full Story. In *Hop Flavor and Aroma, Proceedings of the 1st International Brewers Symposium, Master Brewers Association of the Americas and American Society of Brewing Chemists*; 2009; pp 1–16.
- (20) Antone, U.; Sterna, V.; Zagorska, J. Potential to increase the stability of milk riboflavin against photo-oxidative degradation. *6th Balt. Conf. Food Sci. Technol. Innov. Food Sci. Prod. FOODBALT-2011 - Conf. Proc.* **2011**, 50–54.
- (21) Arapitsas, P.; Ugliano, M.; Perenzoni, D.; Angeli, A.; Pangrazzi, P.; Mattivi, F. Wine metabolomics reveals new sulfonated products in bottled white wines, promoted by small amounts of oxygen. *J. Chromatogr. A* **2016**, *1429*, 155–165.
- (22) Vrhovsek, U.; Masuero, D.; Gasperotti, M.; Franceschi, P.; Caputi, L.; Viola, R.; Mattivi, F. A versatile targeted metabolomics method for the rapid quantification of multiple classes of phenolics in fruits and beverages. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60* (36), 8831–8840.
- (23) Ehrhardt, C.; Arapitsas, P.; Stefanini, M.; Flick, G.; Mattivi, F. Analysis of the phenolic composition of fungus-resistant grape varieties cultivated in Italy and Germany using UHPLC-MS/MS. *J. Mass Spectrom.* **2014**, *49* (9), 860–869.
- (24) Mattivi, F.; Rottensteiner, H.; Nicolini, G.; Bisconti, R. Metodo rapido per la determinazione del colore dei prodotti enologici. **2000**.
- (25) Gonnet, J.-F. Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited—1. A colorimetric definition using the CIELAB scale. *Food Chem.* **1998**, *63* (3), 409–415.
- (26) Figueiredo-González, M.; Cancho-Grande, B.; Simal-Gándara, J. Garnacha Tintorera-based sweet wines: chromatic properties and global phenolic composition by means of UV-Vis spectrophotometry. *Food Chem.* **2013**, *140* (1-2), 217–224.
- (27) W.S, M.; M, T. Color difference Delta E - A survey. *Mach. Graph. Vis.* **2011**, *20* (4), 383–411.

Ringraziamenti

Al termine di questo elaborato colgo l'occasione per ringraziare tutte le persone che ho incontrato in questo progetto di ricerca: è stata sicuramente un'esperienza che mi ha arricchito dal punto di vista professionale, ma anche da quello umano perché mi hanno fatto sentire fin da subito parte del gruppo.

In primis vorrei ringraziare i miei relatori, il prof. Roberto Zironi e il dott. Fulvio Mattivi, per avermi dato la possibilità di partecipare a questo studio; vorrei ricordare in particolare il dott. Mattivi per la sua disponibilità e i numerosi consigli.

Un ringraziamento speciale va al mio correlatore, il dott. Panagiotis Arapitsas, per avermi seguito nello svolgimento dell'esperimento e nella stesura della tesi, non mancando di stimolarmi continuamente e supportarmi.

Ringrazio anche Andrea Angeli e Daniele Perenzoni, che mi hanno prontamente aiutato nelle analisi di laboratorio.

La mia riconoscenza va a Cavit s.c. per l'opportunità che mi hanno concesso. Durante l'esecuzione dell'esperimento e le analisi in laboratorio mi sono sentito fin da subito in un ambiente familiare grazie a tutto lo staff. In particolare, non posso fare a meno di citare i dott. Giacomo Durante e Guido Mattiello per il loro sostegno.

Ringrazio inoltre la ditta Wenda s.r.l. che ha fornito i prototipi di sensori per la misura della luce, in special modo il signor Antonio Catapano, sempre disponibile durante la raccolta dei dati.

Vorrei rivolgere un ringraziamento a tutti quelli che hanno contribuito all'analisi sensoriale per avermi dato la possibilità di ottenere dei risultati statisticamente più attendibili, mettendomi a disposizione un elevato numero di informazioni sperimentali.

A questo proposito cito anche la prof.ssa Adriana Bianchi, il prof. Salvatore Maule e gli studenti del corso di enotecnico perché, oltre ad averci fornito dati per l'analisi sensoriale, hanno dimostrato interesse per il progetto, invitandoci a descriverlo e farlo conoscere durante le loro lezioni.

Anche durante il mio percorso di studio ho avuto la fortuna di non essere solo spettatore delle classiche lezioni frontali, ma di essere stimolato attivamente dai miei professori, soprattutto dai docenti delle superiori a San Michele, senza i quali non avrei potuto raggiungere questo traguardo. Ringrazio anche la dott.ssa Sabrina Dorigoni per avermi indirizzato nella scelta della tesi, consigliandomi questo progetto.

Last but not least, devo ringraziare la mia famiglia per avermi sostenuto materialmente e moralmente in questo periodo di studi e nei primi passi da "viticoltore". Lavorando fra le mie viti, il pensiero va in particolare al nonno Faustino, che mi ha fatto apprezzare il mondo dell'agricoltura fin da piccolo.

Infine ricordo i miei compagni di corso, che hanno reso divertenti questi anni, e gli amici con i quali ho condiviso molti momenti che non dimenticherò mai.

Appendice tabelle

Tabella 1 Analisi chimiche di base Cavit 2 beta (esperimento pilota)

Varietà	Data prelievo	Colore bottiglia	Tipologia bottiglia	Capacità bottiglia (mL)	Peso bottiglia (g)	Spessore vetro (mm)	Tipologia chiusura	Ossigeno disciolto Nomasense (mg/L)	Ossigeno disciolto Orbisphe re mg/L	Grado alcolico %vol (Foss)	Zuccheri (gluc + frutt) g/L (Foss)	pH (Foss)	Acidità tot g/L (Foss)	Acidità volatile g/L (Foss)	Anidride solforosa libera mg/L	Anidride solforosa totale mg/L
Gewurztraminer TN DOC	14/09/2015	chiara	Renana	750	500	3	Sughero agglomerato	0,35	0,35	13,22	4,7	3,58	5,04	0,28	41	132
	28/09/2015	chiara						0,11	0,18	13,14	4,8	3,59	5,06	0,25	38	134
	30/10/2015	chiara						0,05		19,19	4,9	3,57	4,95	0,28	38	127
	30/10/2015	scura								13,18	4,8	3,57	4,97	0,27	38	127
Pinot grigio TN DOC	15/09/2015	chiara	Bordolese	750	410	3	Tappo a vite	1,11	1,00	12,43	3,9	3,46	6,41	0,23	43	115
	28/09/2015	chiara						0,31	0,44	12,42	4,0	3,47	6,46	0,19	37	111
	30/10/2015	chiara						0,05		12,42	4,2	3,44	6,37	0,23	35	104
	30/10/2015	scura								12,39	4,3	3,44	6,38	0,23	34	103

Tabella 2 Analisi chimiche di base Cavit 2 beta (esperimento pilota)

Varietà	Data prelievo	Colore bottiglia	Massa volumica a 20°C g/cm ³ (Foss)	Densità relativa a 20°C (Foss)	DO a 420 nm spettrofotometro	Estratto secco tot g/L (Foss)	Rame mg/L (ass. atomico)	Ferro mg/L (ass. atomico)	Acido citrico g/L	Acido malico g/L HPLC	Acido lattico g/L HPLC	Acido tartarico g/L HPLC	Acido shikimico g/L HPLC
Gewurztraminer TN DOC	14/09/2015	chiara	0,99131	0,9931	0,100	26,5	0,02	0,5	0,16	1,88	1,01	1,01	40
	28/09/2015	chiara	0,99120	0,9930	0,100	26,4	0,05	0,4	0,24	1,97	1,02	1,02	39
	30/10/2015	chiara	0,99131	0,9931	0,083	26,9	0,02	0,5	0,22	1,89	0,99	1,00	40
	30/10/2015	scura	0,99131	0,9931	0,097	26,9	0,02	0,5	0,19	1,91	0,99	1,00	41
Pinot grigio TN DOC	15/09/2015	chiara	0,99175	0,9935	0,073	25,7	0,16	0,7	0,26	3,75	0,59	1,02	17
	28/09/2015	chiara	0,99169	0,9935	0,073	25,5	0,16	0,6	0,26	3,54	0,67	1,00	18
	30/10/2015	chiara	0,99187	0,9937	0,059	26,1	0,16	0,6	0,29	3,47	0,64	1,05	18
	30/10/2015	scura	0,99190	0,9937	0,073	26,1	0,17	0,6	0,29	3,49	0,66	1,00	18

Tabella 3 Analisi chimiche di base Cavit 2

Varietà	Tipologia bottiglia	Capacità bottiglia (mL)	Peso bottiglia (g)	Spessore vetro bottiglia (mm)	Tipologia chiusura	Giorni luce	Colore bottiglia	Ossigeno disciolto Orbisphe re mg/L	Grado alcolico %vol (Foss)	Zuccheri (gluc + frutt) g/L (Foss)	pH (Foss)	Acidità tot g/L (Foss)	Acidità volatile g/L (Foss)	Anidride solforosa libera mg/L	Anidride solforosa totale mg/L
Pinot grigio 1	Bordolese europea	750	410	3	Sughero agglomerato	0	chiara	0,08	12,43	3,5	3,31	5,38	0,15	25	95
						50	chiara	0,02	12,4	3,6	3,3	5,38	0,14	25	92
						50	scura	0,03	12,41	3,6	3,31	5,38	0,14	25	93
Pinot grigio 2	Bordolese	750	550	3	Tappo sintetico (Nomacorc)	0	chiara	0,15	12,66	3,7	3,36	5,4	0,2	36	106
						50	chiara	0,07	12,68	3,7	3,37	5,42	0,18	35	100
						50	scura	0,08	12,65	3,8	3,38	5,4	0,19	35	102
Chardonnay 1	Bordolese	750	410	3	Tappo a vite	0	chiara	0,14	12,38	4,0	3,39	5,43	0,15	31	109
						50	chiara	0,03	12,36	4,0	3,4	5,39	0,16	32	108
						50	scura	0,05	12,35	4,0	3,4	5,37	0,16	31	107
Chardonnay 2	Bordolese	750	410	3	Sughero agglomerato	0	chiara	0,16	12,7	3,4	3,44	5,42	0,24	31	108
						50	chiara	0,03	12,71	3,6	3,43	5,43	0,23	32	107
						50	scura	0,05	12,7	3,5	3,43	5,42	0,22	28	102

Tabella 4 Analisi chimiche di base Cavit 2

Varietà	Giorni luce	Colore bottiglia	Massa volumica a 20°C g/cm ³ (Foss)	Densità relativa a 20°C (Foss)	DO a 420 nm spettrofotometro	Estratto secco tot g/L (Foss)	Rame mg/L (ass. atomico)	Ferro mg/L (ass. atomico)	Acido citrico g/L	Acido malico g/L HPLC	Acido lattico g/L HPLC	Acido tartarico g/L HPLC	Acido shikimico g/L HPLC
Pinot grigio 1	0	chiara	0,99066	0,9924	0,058	22,8	0,18	0,5	0,46	2,1	0,22	1,42	13
	50	chiara	0,99070	0,9925	0,054	22,9	0,18	0,5	0,47	2,11	0,25	1,41	13
	50	scura	0,99072	0,9925	0,071	22,9	0,18	0,5	0,47	2,12	0,24	1,41	13
Pinot grigio 2	0	chiara	0,99061	0,9924	0,057	23	0,18	0,4	0,52	2,21	0,27	1,31	11
	50	chiara	0,99059	0,9924	0,040	23,1	0,18	0,3	0,53	2,24	0,25	1,31	11
	50	scura	0,99062	0,9924	0,050	23,1	0,18	0,3	0,52	2,14	0,25	1,31	11
Chardonnay 1	0	chiara	0,99117	0,9930	0,034	23,7	0,17	0,3	0,59	2,24	0,25	1,09	36
	50	chiara	0,99120	0,9930	0,023	23,7	0,16	0,3	0,59	2,31	0,24	1,13	38
	50	scura	0,99119	0,9930	0,030	23,7	0,16	0,3	0,59	2,33	0,26	1,13	37
Chardonnay 2	0	chiara	0,99070	0,9925	0,039	23,1	0,18	0,4	0,52	2,61	0,23	1,09	39
	50	chiara	0,99060	0,9924	0,042	23,2	0,19	0,4	0,46	2,58	0,19	1,10	40
	50	scura	0,99070	0,9925	0,033	23,1	0,2	0,3	0,46	2,6	0,18	1,10	41

Tabella 5 Fac-simile della scheda utilizzata per l'analisi sensoriale

Pinot grigio

Colonna: A

Fila: _____

Nome: _____

Valutare i vini in base al carattere "**gusto luce**" attribuendo un punteggio da 0 a 10.

1. 0 è usato in assenza della caratteristica.
2. 1-3 vengono usati quando la caratteristica è appena percepibile.
3. 4-6 vengono usati quando la caratteristica è percepibile, ma non chiaramente.
4. 7-8 sono usati quando la caratteristica viene riconosciuta chiaramente.
5. 9-10 sono usati quando la caratteristica è riconosciuta perfettamente ed è intensa

Il vino con il codice 00 è il bianco

Wine	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Comment
28												
43												
56												
59												
71												
74												
76												
80												
84												
92												
93												

Commenti

Tabella 6 Grafici Concentrazione ossigeno disciolto esperimento Cavit 2 beta (studio pilota)

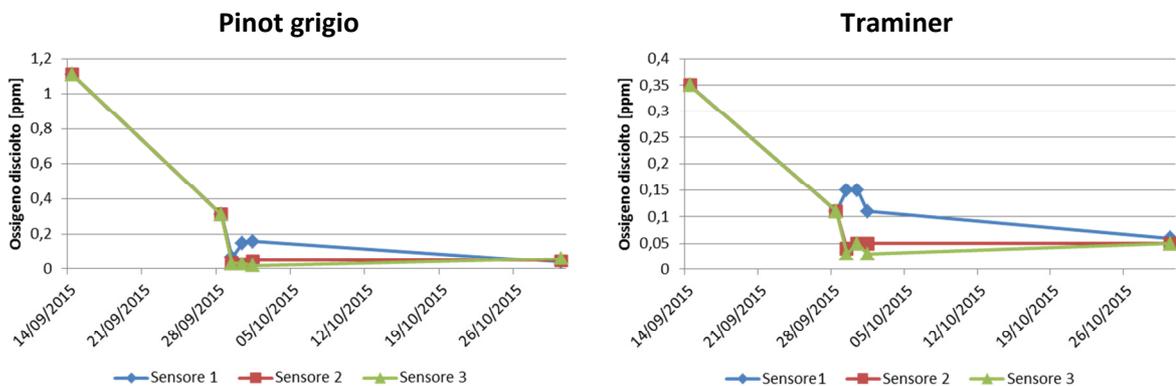


Tabella 7 Concentrazione ossigeno disciolto (DO), dello spazio di testa (HSO) e totale (TPO) espresse in mg/L durante l'esposizione su scaffale misurate con sonda NomaSense durante l'esperimento Cavit2. Ogni dato riportato deriva dalla media di tre bottiglie.

Data	DO	HSO	TPO
PINOT GRIGIO 1			
16/12/15	0,49 ± 0,04	2,70 ± 0,35	3,18 ± 0,36
18/12/15	0,09 ± 0,01	2,29 ± 0,30	2,38 ± 0,29
22/12/15	0,05 ± 0,01	1,17 ± 0,17	1,22 ± 0,18
29/12/15	0,05 ± 0,01	0,46 ± 0,07	0,51 ± 0,07
07/01/16	0,05 ± 0,01	0,25 ± 0,04	0,30 ± 0,04
14/01/16	0,05 ± 0,01	0,20 ± 0,02	0,26 ± 0,03
21/01/16	0,06 ± 0,00	0,17 ± 0,02	0,23 ± 0,02
25/01/16	0,06 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,23 ± 0,02
28/01/16	0,05 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,21 ± 0,02
02/02/16	0,05 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,20 ± 0,02
PINOT GRIGIO 2			
16/12/15	0,10 ± 0,03	1,40 ± 0,28	1,50 ± 0,30
18/12/15	0,06 ± 0,02	1,43 ± 0,21	1,49 ± 0,23
22/12/15	0,02 ± 0,00	1,07 ± 0,11	1,10 ± 0,11
29/12/15	0,03 ± 0,01	0,74 ± 0,07	0,77 ± 0,07
07/01/16	0,03 ± 0,01	0,55 ± 0,05	0,58 ± 0,05
14/01/16	0,03 ± 0,01	0,47 ± 0,04	0,50 ± 0,03
21/01/16	0,03 ± 0,01	0,39 ± 0,02	0,42 ± 0,03
25/01/16	0,04 ± 0,01	0,37 ± 0,02	0,41 ± 0,02
28/01/16	0,03 ± 0,01	0,37 ± 0,02	0,40 ± 0,02
02/02/16	0,03 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,37 ± 0,01
CHARDONNAY 1			
16/12/15	0,38 ± 0,04	1,75 ± 0,06	2,13 ± 0,07
18/12/15	0,05 ± 0,01	1,69 ± 0,03	1,74 ± 0,02
22/12/15	0,03 ± 0,01	1,16 ± 0,05	1,19 ± 0,05
29/12/15	0,04 ± 0,01	0,62 ± 0,04	0,66 ± 0,05
07/01/16	0,04 ± 0,01	0,33 ± 0,04	0,38 ± 0,04
14/01/16	0,04 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,25 ± 0,03
21/01/16	0,04 ± 0,01	0,16 ± 0,02	0,20 ± 0,02
25/01/16	0,04 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,19 ± 0,03
28/01/16	0,04 ± 0,01	0,12 ± 0,02	0,16 ± 0,02
02/02/16	0,04 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,15 ± 0,02
CHARDONNAY 2			
16/12/15	1,28 ± 0,15	4,01 ± 0,13	5,29 ± 0,22
18/12/15	0,33 ± 0,26	3,56 ± 0,17	3,89 ± 0,43
22/12/15	0,04 ± 0,01	1,92 ± 0,12	1,96 ± 0,13
29/12/15	0,04 ± 0,00	0,82 ± 0,08	0,86 ± 0,08
07/01/16	0,04 ± 0,01	0,47 ± 0,06	0,52 ± 0,05
14/01/16	0,04 ± 0,01	0,37 ± 0,04	0,42 ± 0,04
21/01/16	0,05 ± 0,00	0,30 ± 0,02	0,35 ± 0,02
25/01/16	0,04 ± 0,01	0,29 ± 0,02	0,33 ± 0,02
28/01/16	0,04 ± 0,01	0,28 ± 0,03	0,32 ± 0,03
02/02/16	0,04 ± 0,00	0,26 ± 0,02	0,30 ± 0,02

Tabella 8 Risultati delle analisi UPLC-MS/MS Cavit 2 beta. Le concentrazioni dei metaboliti sono espresse in mg/L. (B¹:B1 + B2 + B3, ²: glutatione, ³: bottiglia scura)

Giorni	Ac. Caftarico	Ac. Ferutarico	Ac. Cutarico	Ac. Caffeico	Ac. Ferulico	Ac. Cumarico	Catechina	epi-catechina	B ¹	trans-piceide	cis-piceide	Riboflavina	GSH ²
PINOT GRIGIO SCAFFALE 1													
0	6,77	0,26	1,53	0,16	0,04	0,15	2,01	2,24	1,00	0,08	0,33	0,20	1,51
1	6,47	0,24	1,52	0,23	0,04	0,14	1,71	1,49	1,02	0,08	0,29	0,06	1,55
2	6,43	0,24	1,59	0,21	0,04	0,16	2,64	1,68	1,07	0,08	0,30	0,03	1,44
3	6,45	0,24	1,58	0,22	0,04	0,17	2,92	2,54	1,14	0,09	0,31	0,03	1,43
4	6,64	0,24	1,55	0,18	0,03	0,14	1,77	2,12	1,01	0,08	0,28	0,00	1,15
7	6,94	0,24	1,56	0,23	0,04	0,16	2,72	2,26	1,26	0,09	0,29	0,02	1,47
11	6,70	0,23	1,52	0,18	0,04	0,15	1,55	1,52	1,02	0,09	0,29	0,00	1,52
18	6,66	0,23	1,60	0,20	0,03	0,17	1,89	1,91	1,02	0,10	0,29	0,00	1,51
25	6,59	0,25	1,53	0,19	0,03	0,16	2,35	2,12	1,16	0,09	0,27	0,00	1,50
32	6,43	0,22	1,44	0,17	0,03	0,16	1,53	1,71	1,02	0,08	0,27	0,00	1,20
32G ³	6,62	0,24	1,47	0,18	0,04	0,16	1,67	1,91	1,07	0,08	0,27	0,02	1,20
PINOT GRIGIO SCAFFALE 4													
0	6,91	0,23	1,46	0,21	0,04	0,13	1,67	1,73	0,86	0,08	0,31	0,16	1,40
1	6,63	0,24	1,65	0,21	0,04	0,16	2,38	1,69	1,05	0,09	0,30	0,08	1,31
2	6,76	0,24	1,55	0,17	0,04	0,15	1,70	1,35	0,87	0,08	0,28	0,02	1,20
3	6,55	0,23	1,60	0,22	0,04	0,14	1,28	1,57	0,97	0,07	0,28	0,04	1,35
4	7,00	0,24	1,53	0,18	0,04	0,15	1,90	1,87	0,95	0,08	0,27	0,01	1,33
7	6,86	0,25	1,51	0,23	0,04	0,15	2,30	1,67	0,92	0,08	0,26	0,01	1,48
11	6,67	0,24	1,45	0,23	0,04	0,17	2,33	1,96	1,22	0,09	0,28	0,00	1,28
18	6,93	0,23	1,61	0,22	0,03	0,16	1,70	1,96	0,99	0,08	0,25	0,00	1,34
25	6,77	0,24	1,44	0,26	0,03	0,16	2,01	1,73	1,20	0,08	0,25	0,00	1,40
32	6,50	0,23	1,62	0,20	0,04	0,20	1,93	1,59	1,01	0,09	0,27	0,00	1,17
32G ³	6,53	0,24	1,51	0,21	0,04	0,15	1,98	1,80	1,04	0,08	0,29	0,00	1,00
TRAMINER SCAFFALE 1													
1	3,15	0,62	1,34	1,67	0,73	0,69	3,46	1,84	1,23	0,07	0,32	0,04	0,64
2	3,30	0,58	1,37	1,87	0,66	0,73	3,55	2,21	1,35	0,09	0,34	0,01	0,81
3	3,03	0,60	1,35	1,70	0,69	0,67	2,63	2,94	1,20	0,07	0,31	0,05	0,70
4	2,99	0,57	1,35	1,74	0,61	0,69	1,41	2,32	1,16	0,08	0,30	0,02	0,80
7	3,08	0,64	1,36	1,71	0,72	0,67	3,53	3,34	1,30	0,09	0,32	0,00	0,65
11	3,03	0,62	1,28	1,64	0,67	0,65	2,28	1,97	1,19	0,08	0,32	0,01	0,70
18	2,99	0,61	1,24	1,68	0,61	0,65	2,83	2,10	1,09	0,08	0,28	0,00	0,64
25	3,28	0,60	1,31	1,68	0,60	0,69	2,91	1,80	1,24	0,09	0,28	0,00	0,63
32	3,13	0,61	1,28	1,56	0,56	0,67	4,18	2,15	1,20	0,09	0,30	0,00	0,59
32G ³	3,10	0,59	1,44	1,71	0,62	0,76	3,99	2,01	1,22	0,08	0,34	0,02	0,65
TRAMINER SCAFFALE 4													
0	3,22	0,59	1,35	1,79	0,68	0,72	3,07	2,85	1,32	0,07	0,32	0,16	0,64
1	3,31	0,62	1,39	1,96	0,71	0,72	3,23	2,60	1,31	0,08	0,31	0,05	0,74
2	3,51	0,61	1,40	1,69	0,68	0,67	2,55	2,31	1,25	0,08	0,31	0,00	0,80
3	3,28	0,61	1,34	1,86	0,65	0,72	3,82	2,71	1,32	0,08	0,28	0,00	0,64
4	3,25	0,58	1,40	1,87	0,67	0,70	4,54	2,17	1,50	0,08	0,32	0,04	0,78
7	3,29	0,57	1,45	1,77	0,61	0,70	3,44	2,40	1,22	0,08	0,29	0,02	0,79
11	3,26	0,57	1,31	1,77	0,63	0,69	2,98	2,18	1,20	0,09	0,31	0,00	0,78
18	3,29	0,60	1,35	1,74	0,69	0,72	2,91	1,92	1,20	0,09	0,29	0,00	0,67
25	3,16	0,59	1,36	1,79	0,63	0,76	3,87	2,61	1,11	0,11	0,30	0,00	0,76
32	3,09	0,60	1,28	1,52	0,65	0,71	3,15	2,11	1,21	0,10	0,26	0,00	0,59
32G ³	3,32	0,60	1,39	1,79	0,67	0,61	2,89	1,98	1,29	0,08	0,35	0,00	0,64