DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGRARIE ALIMENTARI E AMBIENTALI

CORSO DI LAUREA IN SCIENZE E TECNOLOGIE ALIMENTARI

EFFETTO DELLA TECNICA DI CRIOMACERAZIONE SULLA COMPOSIZIONE FENOLICA E SUL PROFILO SENSORIALE DEL VINO CHARDONNAY

Studente:

Elisa Macellari

Relatore:

Prof.ssa Deborah Pacetti

Correlatore:

Prof. Natale G. Frega

ANNO ACCADEMICO 2018/2019

ABSTRACT 3

CAPITOLO 1: LO CHARDONNAY 4

1.1 - La storia 4

1.2 - Il vitigno 5

1.3 - Le zone di produzione 7

1.4 - Profilo sensoriale 9

1.5 - I polifenoli 19

CAPITOLO 2: TECNICHE DI VINIFICAZIONE 22

2.1 - Vinificazione in bianco 22

2.2 - Macerazione su uve bianche 24

CAPITOLO 3: LA CRIOMACERAZIONE 26

3.1 - Metodo e utilizzo 26

3.2 - Crioestrazione selettiva 30

3.3 - I criogeni 32

3.4 - Gli effetti sull'aroma 35

CAPITOLO 4: DIFFERENZA TRA MACERAZIONE E CRIOMACERAZIONE 39

CAPITOLO 5: EFFETTI DELLA CRIOMACERAZIONE SULLE UVE CHARDONNAY 43

CONCLUSIONI 48

BIBLIOGRAFIA 50

Abstract

La tesi è incentrata su una tecnica di vinificazione innovativa, sviluppata dalle aziende vitivinicole negli ultimi anni, denominata macerazione prefermentativa a freddo o criomacerazione. Non è ancora utilizzata su larga scala a causa dei costi che comporta, ma anche perché molti produttori, essendo legati alla tradizione, sono restii all'introduzione di nuove tecniche di vinificazione.

La criomacerazione nasce dalla macerazione, ovvero il contatto prolungato tra bucce e mosto d'uva nelle prime fasi di vinificazione. La differenza sostanziale tra le due tecniche riguarda la temperatura, in quanto con la criomacerazione andiamo a raffreddare le uve a temperature inferiori a 10°C, come 5 o 6°C per un periodo breve di tempo (6-12 ore), in modo da non consentire l'instaurarsi della fermentazione alcolica. Inoltre lo shock termico dovuto all'immissione di ghiaccio, serve a rallentare l'attività enzimatica e porta alla formazione di uno strato di gas che lo protegge dai deleteri effetti dell'ossigeno precedente alla fermentazione, come ad esempio l'imbrunimento e la modificazione del colore sia dei mosti che dei vini ma anche la formazione di prodotti secondari come i chinoni.

Il vantaggio principale dell'utilizzo della criomacerazione da parte dei produttori è l'elevato impatto aromatico che si va a conferire al prodotto finito e quindi al vino, che risulterà molto più ricco in polifenoli e composti aromatici.

Lo studio della criomacerazione verrà effettuato su uno specifico vitigno, lo Chardonnay, scelto perché è uno dei più conosciuti e coltivati a livello internazionale e presente anche in Italia.

Tramite lo studio gascromatografico, sono stati individuati numerosi componenti che caratterizzano il profilo sensoriale e quindi che conferiscono all'uva e successivamente al vino le caratteristiche aromatiche specifiche di questo vitigno.

L'esame della criomacerazione sulle uve Chardonnay si baserà su esperimenti scientifici resi pubblici e su dati oggettivi delle caratteristiche chimiche del prodotto finito macerato a temperature differenti, le quali hanno portato a risultati differenti tra loro, che vanno a confermare l'utilità di questa tecnica.

Capitolo 1
LO CHARDONNAY

1.1 - La storia

La storia di questo vitigno parte dal Medioevo, in un piccolo villaggio dal quale prende il nome, situato nella regione di Mâcon, in Francia. Mantenne le prime posizioni nella gerarchia dei vini bianchi per secoli nella tradizione vitivinicola francese.

Secondo altre fonti, invece, le origini di questo vitigno risalgono alla storia ebraica: infatti i primi Crociati della Palestina, al loro ritorno dal Medio Oriente, portarono con sé anche del vino, il cui nome originale era “Porte de Dieu” che tradotto in ebraico era “Shahar Adonay”, ovvero "la porta di Dio". Le vigne erano tutte intorno a Gerusalemme, città santa, le cui porte conducevano tutte al Tempio di Dio.

Altri dicono che la sua origine remota fu la regione della Dalmazia, dalla quale il vitigno venne poi esportato in Francia dalle legioni romane guidate da Probo, imperatore di origine illira, al quale va il merito della ricostruzione della viticoltura francese dopo l'editto di Domiziano (92 a.C.).

La sua coltivazione più che millenaria e la sua ampia diffusione geografica lo rendono molto sensibile ad alcune virosi, come arricciamento ed accartocciamento, alle quali si è aggiunta in questi anni la flavescenza dorata e la malattia di Pierce, anche se solo in California.

Per quanto riguarda il suo sviluppo in questo paese, nel 19esimo secolo si percepisce la possibilità di avere una vera e propria industria vitivinicola di Chardonnay (Sweet L.N, 2007). Questa varietà però venne a lungo confusa con quella del Pinot bianco: ciò venne aggravato dall’utilizzo di nomi differenti per identificare questo stesso vitigno. La maggior parte della produzione di Chardonnay in California venne però distrutto durante il Proibizionismo perché, a causa della sua buccia sottile, sarebbe stata incapace di sopportare la spedizione ed il trasporto per i produttori di vino.

Anche in Italia per molto tempo venne confuso col Pinot bianco e veniva erroneamente chiamato Pinot-Chardonnay: per questo venne inserito solo nel 1978 nel catalogo nazionale delle varietà di uva da vino. Venne inizialmente coltivato con successo nella regione del Trentino e da lì si diffuse in tutta Italia. Ai giorni nostri possiamo dire che hanno molto successo vini Chardonnay prodotti in Sicilia.

Tuttavia alcune fonti riportano che furono i Monaci Cistercensi nel 14esimo secolo a dare vita ai primi vigneti di Chardonnay e furono sempre loro a riconoscere che le stesse uve

piantate in vigneti differenti diedero origine a risultati diversi tra loro e ciò era dovuto alla variazioni climatiche ed al tipo di terreno.

Lo Chardonnay continuò ad essere coltivato e vinificato in Borgogna ed attraversò numerose trasformazioni. In questo paese lo Chardonnay veniva "mescolato" al Pinot nero per produrre Champagne, cosa che aiutò questo vitigno a diventare una delle varietà più ricercate al mondo e che ha ispirato la produzione di vini spumanti.

Avvicinandoci ai giorni nostri, il virus della fillossera colpì numerosi vitigni, ma lo Chardonnay riuscì a sopravvivere e fu portato all'estero come una delle varietà d'uva principali del Nuovo Mondo, con lo scopo di aprire vinerie in Australia e nelle Americhe. Ciò riscontrò un rapido successo che portò a triplicare la produzione di vino del Nuovo Mondo.

Con l'avvento del 20esimo secolo, anni in cui ci furono il Proibizionismo e la Guerra, vennero bloccate le industrie vinicole e fu così fino al 1960. Da lì in avanti lo Chardonnay divenne una tipologia di vino all'avanguardia e molto utilizzata.

Gli anni '80 furono anni di eccesso e bere vino veniva considerato alla moda e quindi un modello da seguire. In questi anni la produzione di Chardonnay divenne un vero e proprio business ed è per questo che le grandi multinazionali di vino iniziarono ad accrescersi e ad inondare i supermercati di bottiglie a prezzi accessibili.

Attualmente risultati strabilianti provengono da regioni vinicole inaspettate nel mondo, come il Canada, che sta producendo degli ottimi Chardonnay, così come la costa est dell'Inghilterra (Sarah – Wine Cooler, 2014).

1.2 - Il vitigno

Lo Chardonnay è un vitigno considerato "internazionale", ovvero una varietà di *Vitis Vinifera* capace di adattarsi a climi e territori più disparati. E' un vitigno versatile e perfetto ad esprimere il terroir, ossia quell'incrocio tra natura e cultura che i viticoltori tendono ad enfatizzare al massimo nei loro prodotti per esprimere la propria unicità e tipicità.

Attraverso l'analisi genomica del DNA nucleare è stato possibile risalire ai "genitori" di queste varietà, che per lo Chardonnay sono stati identificati nel Pinot nero e nel Gouais bianco (Scienza A.).

E' un vitigno di buona vigoria con un portamento dei germogli eretto, a germogliamento molto precoce, con una buona tolleranza alle minime termiche. Presenta una maturazione precoce ed una produttività media costante. Si adatta a forme di allevamento contenute ed a

potature corte. Negli ambienti più settentrionali predilige potature lunghe ma non ricche. Fornisce una qualità di produzione estremamente costante e si adatta ad una molteplicità di condizioni ambientali, anche ad ambienti caldo aridi grazie alla sua ottima tolleranza alla siccità (Quaderni tecnici VCR 02).

Le viti di Chardonnay germogliano presto e sono suscettibili al danneggiamento dato dai geli anticipati di primavera, cosa che risulta svantaggiosa nelle aree più fredde (Sweet L.N, 2007), mentre è un vitigno eccellente nelle regioni più calde, dove i frutti maturano completamente durante la lunga stagione di crescita e producono vini molto più aromatizzati.

Questa varietà è utilizzata per produrre molti vini con stile diverso, a partire da vini leggeri e fruttati fino ad arrivare a vini corposi e complessi (Rocchetti G. et al., 2018).

Infatti, grazie alle sue elevate caratteristiche qualitative, si adatta alle elaborazioni delle più svariate tipologie di vino bianco, dalle basi spumanti ai bianchi da affinamento in legno. In generale fornisce un vino di colore giallo paglierino con profumi floreali e fruttati, di corpo e giustamente acido.

L'uva di tipo Chardonnay fu la prima varietà internazionale ad essere "coltivata" e la sua flessibilità e versatilità era tale da permettere la sua coltivazione in regioni con climi differenti tra loro.

I viticoltori devono però prestare attenzione quando lavorano con lo Chardonnay perché necessita di tempi molto precisi quando giunge l'ora della vendemmia: bastano un paio di giorni di ritardo e l'uva produrrà un vino decadente, prossimo alla "morte" e privo di acidità.

Questo vitigno è suscettibile all'oidio, al fitoplasma e alla Botrytis cinerea. Nonostante le sue bacche ed i suoi grappoli presentino piccole dimensioni, riescono ad eplicare un potenziale qualitativo elevato e quindi a produrre vini con un aroma spiccato, ad esempio di frutta secca, burro e noci (OIV, 2017).

Terreni calcarei o di gesso apportano allo Chardonnay una splendida mineralità insieme ad un'intensità agrumata.

1.3 - Le zone di produzione

Lo Chardonnay è uno delle varietà d'uva più antiche e maggiormente distribuite e di importanza commerciale per le nazioni produttrici di vino a livello mondiale. E' una varietà estremamente flessibile che si adatta alle differenti regioni che presentano clima e caratteristiche del suolo variabili (Gambetta J.M. et al., 2014).

Nel 2015 l'area stimata dei vigneti era di 210.000 ettari, estesi in ben 41 paesi. Questa varietà viene coltivata maggiormente in Francia, Italia e Spagna, ma anche gli Stati Uniti, l'Australia e il Cile sono considerati tra i suoi più grandi produttori (OIV, 2017).

Variety[13]	Colour	Destination	Area (*ha*)	Trend[14]
Kyoho	Black	Table	365 000	↑*
Cabernet Sauvignon	Black	Wine	341 000	↗
Sultanina	White	Table, drying and wine	273 000	↘*
Merlot	Black	Wine	266 000	→
Tempranillo	Black	Wine	231 000	↑
Airen	White	Wine, Brandy	218 000	↓
Chardonnay	White	Wine	210 000	↗
Syrah	Black	Wine	190 000	↑
Red Globe	Black	Table	159 000	↗*
Garnacha Tinta / Grenache Noir	Black	Wine	163 000	↘
Sauvignon Blanc	White	Wine	123 000	↑
Pinot Noir / Blauer Burgunder	Black	Wine	112 000	↑
Trebbiano Toscano / Ugni Blanc	White	Wine, Brandy	111 000	↘

* *OIV estimates*

© OIV

Figura n. 1.1: Varietà di uve coltivate a livello internazionale ed ettari vitati (OIV, 2017).

Le zone in Francia in cui si producono i migliori Chardonnay sono Corton Charlemagne, Montrachet e Meursault, con una vasta gamma di vini strutturati e speziati. Andando su uno stile più puro e senza traccia di barrique bisogna invece spostarsi nella zona dello Chablis, Cote Chalonnaise e della Loira.

Per quanto riguarda i vini prodotti in Francia, troviamo i Blanc de Blancs, che sono Champagne prodotti con sole uve Chardonnay, mentre abbiamo gli Chardonnay della

Borgogna, in special modo della Cote de Baune, che arrivano alla piena maturità di solito verso i 10 anni.

La produzione nel Nuovo Mondo è prevalentemente svolta mediante la fermentazione e l'affinamento in barrique. Classici esempi sono offerti dagli Chardonnay prodotti in Australia, Nuova Zelanda, Sud Africa ma anche da Cile, Argentina e Stati Uniti d'America, dove i vini prodotti da quest'uva presentano un carattere legnoso più marcato.

Nei climi più freschi, tipo Auckland in Nuova Zelanda o la Hunter e la Clare Valley, lo Chardonnay riesce a sviluppare tutta la sua carica agrumata e tropicale, insieme ad una freschezza inaudita.

In Italia, come al solito per i vini bianchi, sono Friuli Venezia Giulia ed Alto Adige le zone predilette che danno più soddisfazione. Tuttavia anche la Toscana sta producendo Chardonnay sempre più convincenti, soprattutto a Bolgheri, con vini strutturati che fanno affinamenti molto lunghi in barrique.

Oggi viene prodotto in quasi tutta la nazione e si possono trovare ottimi Chardonnay anche in Piemonte, Veneto, Valle d'Aosta e Sicilia.

Il luogo di origine è utilizzato per indicare vini prodotti in aree generalmente ampie ma secondo dei requisiti specifici, in modo da poter captare subito la tipologia di vino in associazione con la zona in cui esso cresce. Ha un'importante influenza nello stile, nella qualità e nel prestigio dei prodotti regionali che si producono, come ad esempio il vino. L'indicazione geografica è nata come un modo per identificare tutti i beni originati da una regione particolare, dove qualità, reputazione e altre caratteristiche del prodotto sono essenzialmente attribuibili all'origine geografica (Gambetta J.M. et al., 2017).

Come possiamo vedere dall'immagine, i vitigni di Chardonnay sono sparsi un po' in tutto il mondo, a partire dall'Europa, per arrivare in America e in Oceania, ed è la varietà d'uva da vino bianco più famosa che ci sia a livello internazionale.

Figura n. 1.2: Distribuzione uve Chardonnay nel mondo (OIV, 2017).

1.4 - Profilo sensoriale

L'aroma è uno dei fattori più importanti che influenza la qualità percepita del vino e l'accettazione da parte del consumatore. La componente volatile gioca un ruolo significativo sull'aroma del vino e la presenza/assenza o le differenti proporzioni dei composti volatili possono essere influenzati da fattori come la viticoltura, il clima, il suolo, la cultivar e la crescita dell'uva, ma anche dalle condizioni delle uve, dalla fermentazione e dai trattamenti post fermentativi attuati (Welke J.E. et al., 2014).

Tramite l'analisi sensoriale e fisico chimica è stato possibile studiare e risalire ai composti che confluiscono ai differenti vini l'aroma caratteristico e distintivo di ognuno di essi.

Secondo alcune fonti, sono stati identificati nei vini più di 800 composti volatili, ma non tutti contribuiscono allo stesso modo all'aroma. Per riuscire a risalire all'identità dei composti volatili che caratterizzano l'odore di un vino si utilizza la gas cromatografia-olfattometria. (Jaffrè J. et al., 2011).

L'influenza della componente volatile sull'aroma finale dipende dalla concentrazione dei composti nel vino e dalla soglia di percezione di uno specifico componente. La soglia di percezione olfattiva è definita come la concentrazione più bassa capace di produrre una sensazione olfattiva che può essere rilevata dal naso umano per almeno il 50%, valutazione attuata da un gruppo di persone facenti parte di un panel di valutazione sensoriale (Welke J.E. et al., 2014).

Gli aromi prefermentativi sono quelli che si vengono a formare soprattutto durante il trasporto e durante la pigiatura (ovvero il momento della rottura delle bucce). Ci sono poi gli aromi legati alla fermentazione alcolica, malolattica, ecc., e quindi legati alla tecnica fermentativa; per finire, troviamo gli aromi da post - fermentazione, che sono dovuti ad invecchiamento o maturazione del vino.

In un esperimento (Jaffrè J. et al., 2011), sono stati identificati 140 composti volatili in 28 diversi vini Chardonnay, provenienti dalla Borgogna, Valle della Loira, Valle del Rodano ed Alsazia. Oltre 90 dei 140 componenti identificati nelle annate dal 1976 al 1981 sono alcoli, acetali ed esteri; tra gli altri gruppi chimici maggiori troviamo aldeidi e chetoni (20 componenti), idrocarburi aromatici, alcoli monoterpeni e ossidi. Molti dei componenti del vino sono identificabili come componenti del frutto, come i lieviti o i metaboliti batterici e come i prodotti delle reazioni ossidative, carotenoidi e degradazione dei carboidrati, esterificazione e acetalizzazione (Simpson R.F. et al., 1984).

L'aroma dello spazio di testa dei vini Chardonnay di queste 6 annate vintage è stato analizzato tramite l'utilizzo di gas cromatografia capillare e gas cromatografia accoppiata alla

spettrometria di massa. Il contributo all'aroma dei componenti dello spazio di testa viene determinato prelevando un volume prefissato con una siringa a tenuta di gas, il quale viene poi iniettato in un gascromatografo, nel quale si esegue la separazione gas cromatografica. I composti vengono separati in base alle loro diverse caratteristiche di volatilità ed ognuno di essi fornisce un segnale (picco) che permette l'identificazione del composto sulla base del tempo impiegato per arrivare al rivelatore. I maggiori composti estratti sono esteri ed alcoli di fermentazione, così come l'acido acetico e il damascenone, che sono composti fondamentali che caratterizzano l'aroma dei vini Chardonnay (Simpson R.F. et al., 1984).

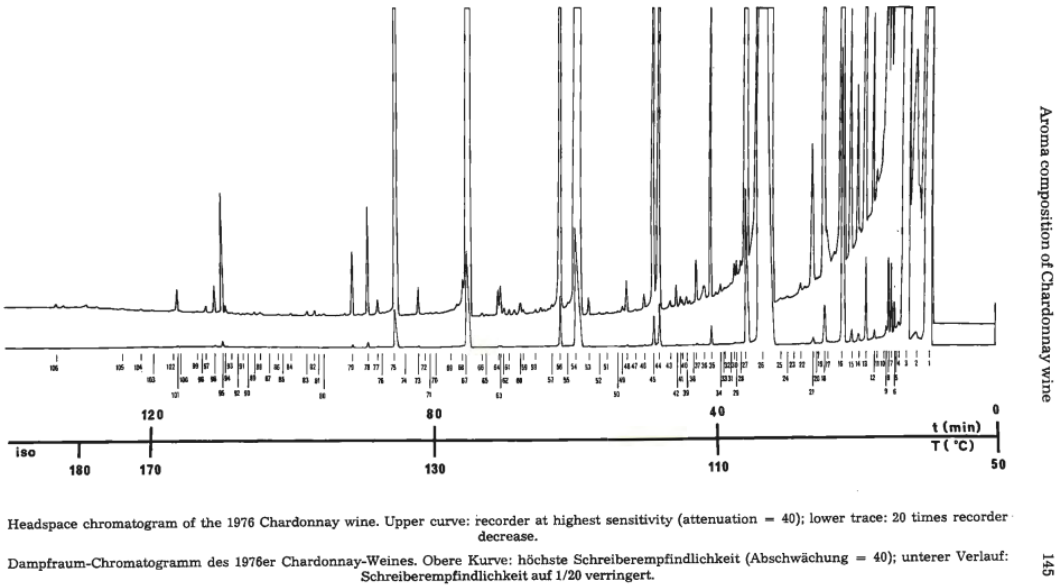


Figura n. 1.3: Gascromatogramma della composizione aromatica del vino Chardonnay (Simpson R.F. et al., 1984).

Solo pochi composti costituenti possono dare al vino uno specifico carattere olfattivo, e per questo ognuno ha il suo segno olfattivo distintivo. Dei 140 composti volatili risultanti dall'analisi dello spazio di testa, sono stati trovati maggiormente esteri e alcoli così come aldeidi, chetoni e fenoli, i quali sono considerati decisamente importanti per l'aroma. La loro concentrazione può essere molto variabile in base al processo di fermentazione. Sono stati identificati inoltre 11 composti chiave, che non sono però necessariamente sufficienti per dare allo Chardonnay il suo aroma caratteristico: 4-idrossi-3-metossibenzaldeide, 2,3-butandione, 2-metossi-4-metilfenolo, etil cinnammato, etil esanoato, etil-2-metilbutanoato, etil butanoato

e 2-metossifenolo; inoltre sono stati individuati tre composti indefiniti, descritti come "zucchero bruciato", "cenere bagnata" e "miele" (Jaffrè J. et al., 2011).

Sebbene un buon numero dei composti aromatici che contribuiscono alla qualità del vino siano prodotti dalla componente non volatile dei lieviti durante la fermentazione o sono derivati dai precursori durante l'invecchiamento del vino, una buona parte di essi sono già presenti nell'uva e vengono fuori attraverso la fermentazione inalterata o solamente tramite delle piccole modifiche (González-Barreiro C. et al., 2015).

Il profilo sensoriale di ogni varietà di uva è dovuto alla combinazione dei vari componenti in essa contenuti. Le famiglie più importanti per l'aroma ed il sapore sono acidi organici, proantocianidine, terpenoidi, e vari precursori aromatici come aldeidi, esteri e tioli.

I terpeni sono i composti varietali maggiormente studiati nella *Vitis Vinifera*. Circa 40 terpeni sono stati identificati nelle uve; possiamo trovare idrocarburi, alcoli, aldeidi, chetoni o esteri ed il loro impatto olfattivo è sinergetico. I composti di questa famiglia sono ampiamente responsabili dell'aroma fruttato e floreale, anche se un certo numero di essi hanno un odore simile alla resina (1-isopropil-4-metil-1,3-cicloesadiene, 4-isopropiltoluene, 7-metil-3-metilen-1,6-ottadiene e 3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-olo). Alcuni dei più aromatici sono alcoli monoterpeni, in particolare 3,7-dimetilotta-1,6-dien-3-olo, (Z)-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-olo, (E)-3,7-dimetil-2,6-ottadien-1-olo, 3,7-Dimetilotta-6-en-1-olo, 2-(4-Metil-1-cicloex-3-enil) propan-2-olo (González-Barreiro C. et al., 2015).

I composti volatili del vino Chardonnay vengono analizzati tramite Gascromatografia olfattometrica, che usa il naso umano come detector, in modo da percepire e registrare i descrittori degli odori presenti, come ad esempio floreale, fruttato, verde, solvente, plastica, tostato o altri.

Sono stati identificati provvisoriamente 243 componenti, utilizzando la Gascromatografia accoppiata alla Spettrometria di massa a tempo di volo ed i risultati ottenuti sono rappresentati nella tabella seguente, in accordo con le loro classi chimiche e in ordine crescente di LTPRI (Welke J.E. et al., 2014).

COMPOSTO	DESCRITTORE ODORE
2-Propanolo	Pungente
1-Propanolo	Alcol, frutta matura
2-Metil-1-propanolo	Alcol
1-Penten-3-olo	Verde
1-Butanolo	Medicinale
3-Metil-1-butanolo	Solvente
1-Pentanolo	Sintetico, balsamico
3-Metil-3-butan-1-olo	Dolce, fruttato
2-Eptanolo	Limone, arancia
2-Pentan-1-olo	Verde, plastica
4-Metil-1-Pentanolo	Tostato, mandorla
3-Metil-1-Pentanolo	Vinoso, erbaceo, cacao
1-Eptan-3-olo	/
1-Esanolo	Erbaceo, legnoso
3-Metil-4-Pentan-1-olo	/
Cicloesanolo	Pungente

COMPOSTO	DESCRITTORE ODORE
3-Metossi-2-butanolo	/
2-Feniletanolo	Rosa, miele
2,6-Dimetil-3,7-ottadien-2,6-diolo	/
1-Dodecanolo	Sgradevole ad alte concentrazioni, fruttato a basse conc.
1-Tridecanolo	/
2-Fenossietanolo	/
Pentadecanolo	/
5-(2-Propinilossi) -2-pentanolo	/
2-Esadecanolo	/
1-Fenol-1,2-propandiolo	/
1-Eptadecanolo	/
4-Metil-2-acido ossovalerico	/
Acido etanoico	Pungente, aceto
Acido propianoico	Pungente, rancido
2-Acido metilpropanoico	Formaggio
Acido	/

3-Etossi-1-propanolo	Fruttato
3-Esan-1-olo	Verde, amaro, grasso
Alcol	/
2-Esan-1-olo	Erba verde
1-Otten-3-olo	Funghi, fiore di castagna
6-Metil-5-Epta-2-olo	/
2-Etil-1-esanolo	Floreale, frutta dolce
2-Butil-1-ottanolo	/
2-Nonanolo	Fruttato, verde
3-Etil-4-Metilpentanolo	/
2-(2-Metilossipropossil) -1-propanolo	/
2-(2-Metossi-etossi) etanolo	/
2-Undecen-1-olo	/
2,3-Butanediolo	Fruttato
1,2-Propanediolo	/
2,7-Dimetil-1-ottanolo	/
2-(etossietossi)etanolo	/

Acido butanoico	Rancido, formaggio
Acido	/
3-Acido metil butanoico	Rancido, acido
Acido pentanoico	Formaggio
(Z)-2-Metil-2-acido butanoico	Piccante, pungente
Acido esanoico	Formaggio, grasso
2-Etil-acido esanoico	/
Acido eptanoico	Dolce, formaggio
(E)-2-acido esanoico	/
Acido ottanoico	Grasso, rancido
Acido nonanoico	Grasso
4-Acido metil ottanoico	/
Acido decanoico	Grasso, rancido
9-Acido decanoico	Grasso, pallido
Acido undecanoico	Oleoso
Acido dodecanoico	Secco, metallico
2-Acido fenilacetico	Miele, rose, polline

(E)-2-Nonen-1-olo	/
4-Butossi-1-butanolo	/
2-Undecanolo	Fruttato
(E)-3-Decenolo	/
1-Decanolo	Dolce, grasso
(Z)-4-Decen-2-olo	/
Alcol	/
Fenilmetanolo	Dolce, fruttato
Esanale	Dolce, arancia
2,3-Dimetilpentanale	/
Ottanale	Grasso
Nonanale	Floreale, agrumato
Decanale	Erbaceo, arancia
4-Etilbenzaldeide	Fruttato, anice
Benzaldeide	Mandorla
Undecanale	Floreale, cereo
2-Feniletanale	Fiorito, rosa
4-Metilbenzaldeide	Mandorla
Dodecanale	Cereo, floreale

3-Acido fenilpropanoico	Floreale, fruttato
Acido tetradecanoico	/
Acido esadecanoico	/
/	/
Etanale	Pungente
2-Propenale	/
3-Metil-1-butanale	Verde, malto
2-Butenale	Pungente
Esil 3-metilbutanoato	/
Etil 2-(1-etossietossi) propanoato	/
Etil eptanoato	Dolce, frutta, pera
3-Metilbutil esanoato	Frutta dolce
Isobutil 2-idrossipropanoato	/
3-Metil ottanoato	/
Etil 2,2-dietossiacetato	/
Etil 6-ossononanoato	/
Metil nonanoato	/
Metil 3-idrossi-2-metilpropanoato	Floreale
Butil 2-idrossipropanoato	Cremoso, dolce, latteo

Tridecanale	Dolce, fruttato
Tetradecanale	Floreale, cereo
3-Fenil-2-propenale	/
4-Metossibenzaldeide	/
Pentadecanale	/
Esadecanale	/
4-Idrossibenzaldeide	/
Etanoato di etile	Ananas, fruttato
Propanoato di etile	Dolce, fruttato
Etil 2-metilpropanoato	Dolce, fruttato
Etil butanoato	Fragola, mela
Etil 2-metilbutanoato	Mela, dolce
Etil pentanoato	Fruttato, mela
Butil etanoato	Fruttato
3-Metilbutil acetato	Banana, fruttato
Isobutil 3-metilbutanoato	/
Butil butanoato	/
Etil esanoato	Fruttato, mela verde
Etil 2-ossopropanoato	/

Etil 2-idrossiesanoato	Anacardo, ciliegia
Etil 2-idrossi-4-metilpropanoato	Fruttato, limone
Metil 2-idrossiesanoato	/
Dietil propandioato	/
Etil nonanoato	Floreale, fruttato
Etil 3-idrossipentanoato	Fruttato, ananas
Metil decanoato	/
Etil 4-ossopentanoato	/
3-Metilbutil 2-idrossipropanoato	/
Butil ottanoato	/
Metil etil butandioato	/
Estere	/
Estere	/
Etil decanoato	Fruttato, uva
Etil benzoato	Fruttato
Estere	/
Estere	/
3-Metilbutil ottanoato	Dolce, crema, oleoso
Etil (Z)-4-decanoato	/

Etanoato di etile	Mela, pera, ciliegia
Etil eptanoato	Fruttato
Propil esanoato	Fruttato
Etil 2-esanoato	Fruttato, ananas
Etil 2-idrossipropanoato	Fruttato, burroso
Metil ottanoato	Fruttato, agrumato
Etil 2-idrossi-3-metilbutanoato	Ananas, fragola, tè, miele
Etil 2-idrossibutanoato	Fruttato, floreale
Propil eptanoato	/
2-Metilpropil ottanoato	/
Metil dodecanoato	/
Etil 2-fenilacetato	Floreale
Etil 3,3-dietossipropionato	/
Estere	/
Isopentil decanoato	/
Metil 3-idrossibutanoato	/

Estere	/
Metil undecanoato	/
Dietil butandioato	Fruttato
Etil 9-decanoato	Rosa
Propil decanoato	/
Etil undecanoato	/
Metil fenilacetato	/
Metil 2-idrossibenzoato	Menta, dolce
Dietil pentandioato	/
Estere	/
Isopropil dodecanoato	/
Etil dodecanoato	Dolce, floreale
3,3,5-Trimetil-2-cicloesen-1-one	/
6-metil-2-(ossirano-2-il)epta-5-en-2-olo	Rosa, legno
(5*E*) -3,7-dimetilocta-1,5,7-trien-3-olo	/
3,7-dimetilocta-1,6-dien-3-olo	Agrume, floreale, dolce

Estere	/	1-etenil-1-metil-2,4-bis(prop-1-en-2-il) cicloesene	/
Estere	/	1-Isopropil-4-metil-3-cicloesen-1-olo	Dolce, erbaceo
Etil tridecanoato	/	2-(4-Metil-1-cicloex-3-enil) propan-2-olo	Floreale, dolce
Metil tetradecanoato	Cereo	2-metil-5-prop-1-en-2-cicloesen-1-olo	/
Dietil 2-idrossibutandioato	Troppo maturo, pesca	(3S)-3,7-dimetilotta-6-en-1-olo	Dolce, agrume
Etil tetradecanoato	/	(*Z*)-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-olo	Rosa, lime
Esil benzoato	/	(3E)-4-(2,6,6-trimetil-1-cicloesen-1-il) -3-buten-2-one	Balsamico, rosa, viola
2-Feniletil esanoato	/	(E)-3,7,11-trimetildodeca-1,6,10-trien-3-olo	Rosa, mela, verde
Etil pentadecanoato	/	(E)-3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-olo	Floreale
Dimetil decandioato	/	(*Z*)-5-(2,3-Dimetiltriciclol[2.2.1.$0^{2,6}$]ept-3-il)-2-metilpenta-2-en-1-olo	Incenso, legno
Etil esadecanoato	Grasso, rancido, dolce	1-metil-4-(1-metiletil) benzene	Fruttato, dolce

Etil 9-esadecanoato	/
2-Fenetil ottanoato	/
Etil ottadecanoato	/
Etil 4-idrossi-3-metossibenzoato	Dolce, miele, vanillina
Acetone	/
4-Metil-2-esanone	/
2-Butanone	Acetone
2,3-Butandione	Burro
1-Penten-3-one	Plastica, pungente
Ciclopentanone	/
5-Metil-3-eptanone	/
3-Ottanone	Erboristico
3-Idrossi-2-butanone	Burro, crema
1-Idrossi-2-propanone	/
Cicloesanone	/
1-Otten-3-one	Funghi
6-Metil-5-epten-2-one	Dolce, fruttato
4-Idrossi-4-metil-2-pentanone	/

3,7,7-Trimetilbiciclo[4.1.0]epta-3-ene	Foglia di mango, dolce
4-Etil-2-metossifenolo	Medicina, legno, fumo
2-metossi-4-(prop-2-en-1-il)-fenolo	Spezie, miele, garofano
4-Etilfenolo	Fenolico
4-Vinilguaiacolo	Spezie, curry
5-Isopropil-3-metilfenolo	/
2-Metossi fenolo	Fumo, dolce, medicina
4-Etilguaiacolo	/
Pirrol-2-carbossaldeide	/
Etil-pirrolo	/
2-Pirrolidinone	/
Etil (metiltio) acetato	Cocomero
Etil 3-(metiltio) propanoato	Ananas
2-Furanmetanolo	Zucchero bruciato
3-(Metiltio)1-propanolo	Verdura cotta
2-Dodecanone	/
2-Tiofene carbossialdeide	/
2-Metil-furano	/

2-Nonanone	Fruttato
2-Decanone	/
3-Metil-2-cicloesanone	/
2,3-Dimetil-2-ciclopenten-1-one	/
2-Idrossi-2-ciclopenten-1-one	/
(*E*)-1-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexa-1,3-dienyl)but-2-en-1-one	Dolce, miele

2-Pentil-furano	Dolce
2-(Dietossimetil) furano	Arrosto
Etil 2-furoato	Balsamico
Metil-2-(3-osso-2-pentil ciclopentil)acetato	/
(5*E*)-6,10-dimetilundeca-5,9-dien-2-one	Floreale

Tabella 1.1 – Composti aromatici presenti nel vino Chardonnay (Welke J.E. et al., 2014).

1.5 - I polifenoli

Negli anni, è apparso evidente come alcuni composti fenolici dei vini bianchi abbiano una funzione fondamentale nella percezione della qualità e siano coinvolti in diverse reazioni chimiche importanti per la stabilità del colore e dell'aroma del vino durante la conservazione in cantina e in bottiglia. In particolare si è riscontrato come le catechine e gli acidi idrossicinnamici svolgano un ruolo centrale in molte di tali reazioni (Ugliano M. et al., 2019).

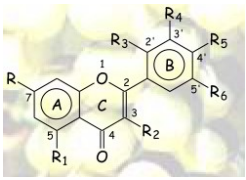
Dopo i carboidrati e gli acidi, i polifenoli o composti fenolici sono il gruppo più abbondante di costituenti chimici dell'uva. Nel vino sono responsabili delle differenze tra vini bianchi e rossi (i primi ne hanno un contenuto inferiore), soprattutto per colore e sapore, in particolare contribuendo al gusto amaro e all'astringenza del vino. Hanno inoltre un ruolo primario nella conservazione e nell'invecchiamento del vino.

A livello macroscopico, i polifenoli rappresentano la parte colorata e colorante del vino. Sono composti contenuti specialmente nella buccia dell'uva e la loro presenza nel vino

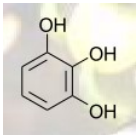
dipende dalla tecnica di vinificazione. Il contatto più o meno prolungato del mosto con le bucce ne determina il contenuto nel vino finale.

Chimicamente i polifenoli si distinguono per la presenza di due o più gruppi fenolici, e sono suddivisibili nelle seguenti famiglie:

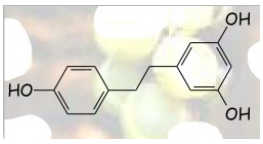
-Flavonoidi, sostanze pigmentate con struttura caratteristica costituita da due gruppi benzenici uniti da un eterociclo con un atomo di ossigeno (comprendono anche antociani e flavan-3-oli);



-Acidi fenolici, come gli acidi benzoici e gli acidi cinnamici;



-Derivati degli acidi fenolici, come gli stilbeni (tra cui il resveratrolo).



(CRA, 2013/14)

I composti fenolici presenti nell'uva sono ampiamente coinvolti in diversi aspetti della qualità del vino, in particolare colore, sensazione in bocca, persistenza aromatica e potenziale di affinamento (Ugliano M. et al., 2019). Vitigno, fattori viticoli, annata e grado di maturità svolgono un ruolo essenziale nella determinazione della composizione fenolica delle uve raccolte e hanno conseguenze sul potenziale qualitativo del vino finito.

In un esperimento (Rocchetti G. et al., 2018), è stata analizzata la componente fenolica dei vini Chardonnay provenienti da differenti aree geografiche. La maggiore componente fenolica trovata in ogni vino è identificata nei seguenti composti: campesterol ferulato, acido caffeico e acido 4-idrossibenzoico, che appartengono alla classe degli acidi fenolici.

Phenolic compound	Aosta Valley (mg/L)	Colli Piacentini (mg/L)	Contessa Entellina (mg/L)	Israel (mg/L)	France (mg/L)	Australia (mg/L)
Naringin	0.07 ± 0.02[a]	0.11 ± 0.07[a]	0.06 ± 0.01[a]	0.06 ± 0.01[a]	0.08 ± 0.01[a]	0.19 ± 0.06[b]
Naringenin 7-*O*-glucoside	0.31 ± 0.00[d]	0.08 ± 0.01[a]	0.14 ± 0.00[b]	0.32 ± 0.02[e]	0.25 ± 0.00[c]	0.21 ± 0.00[c]
Hydroxytyrosol 4-*O*-glucoside	1.20 ± 0.38[a]	9.51 ± 0.11[d]	1.59 ± 0.04[b]	12.67 ± 0.23[e]	1.79 ± 0.03[b]	8.69 ± 0.34[c]
Hydroxytyrosol	0.87 ± 0.17[c]	0.42 ± 0.05[a]	0.35 ± 0.16[a]	0.67 ± 0.12[ab]	0.71 ± 0.16[ab]	0.84 ± 0.17[c]
Protocatechuic aldehyde	4.23 ± 0.46[a]	3.94 ± 0.36[a]	4.12 ± 0.53[a]	4.32 ± 0.37[a]	5.12 ± 0.49[b]	4.62 ± 0.70[ab]
4-Hydroxycoumarin	4.41 ± 1.09[b]	3.45 ± 0.39[ab]	4.39 ± 1.48[b]	3.08 ± 0.29[a]	6.01 ± 0.47[c]	3.41 ± 0.41[ab]
(+)-Catechin	6.81 ± 2.53[b]	1.07 ± 0.48[a]	1.81 ± 0.16[a]	1.19 ± 0.49[a]	1.95 ± 0.48[a]	3.15 ± 0.21[ab]
(–)-Epigallocatechin	3.17 ± 1.11[c]	0.93 ± 0.14[a]	1.43 ± 0.04[b]	2.24 ± 0.07[bc]	1.59 ± 0.86[b]	0.67 ± 0.02[a]
(–)-Epicatechin 3-*O*-gallate	0.44 ± 0.03[b]	0.24 ± 0.00[a]	0.26 ± 0.04[a]	0.37 ± 0.12[b]	0.36 ± 0.01[b]	0.58 ± 0.03[c]
3,7-Dimethylquercetin	0.54 ± 0.29[ab]	1.08 ± 0.59[b]	0.75 ± 0.28[ab]	1.71 ± 0.05[c]	0.16 ± 0.00[a]	0.39 ± 0.01[a]
Quercetin	0.04 ± 0.02[a]	0.07 ± 0.04[ab]	0.09 ± 0.02[ab]	0.19 ± 0.08[b]	0.13 ± 0.03[ab]	0.17 ± 0.05[b]
Kaempferol	0.25 ± 0.04[bc]	0.13 ± 0.07[a]	0.25 ± 0.06[bc]	0.36 ± 0.03[d]	0.34 ± 0.12[cd]	0.18 ± 0.06[ab]
Quercetin 3-*O*-arabinoside	0.07 ± 0.06[a]	0.08 ± 0.06[a]	0.03 ± 0.03[a]	0.03 ± 0.01[a]	0.06 ± 0.02[a]	0.08 ± 0.03[a]
Homovanillic acid	0.52 ± 0.04[a]	0.45 ± 0.00[a]	0.25 ± 0.02[a]	3.21 ± 2.65[b]	2.44 ± 1.03[ab]	5.58 ± 1.89[c]
4-Hydroxybenzoic acid	5.44 ± 0.59[a]	5.07 ± 0.46[a]	5.30 ± 0.68[a]	5.55 ± 0.47[a]	6.58 ± 0.64[b]	5.93 ± 0.91[ab]
Caffeic acid	6.06 ± 1.10[ab]	4.73 ± 0.42[a]	6.06 ± 3.43[ab]	4.84 ± 0.43[a]	7.93 ± 0.57[b]	4.86 ± 0.29[a]
Syringic acid	0.31 ± 0.03[a]	0.34 ± 0.01[b]	0.34 ± 0.00[b]	0.34 ± 0.02[b]	0.37 ± 0.02[c]	0.37 ± 0.02[c]
Ferulic acid	1.81 ± 0.06[a]	2.26 ± 0.13[c]	1.99 ± 0.02[b]	2.08 ± 0.08[b]	2.33 ± 0.10[c]	3.11 ± 0.12[d]
p-Coumaric acid	3.96 ± 0.31[e]	3.34 ± 0.02[d]	1.78 ± 0.14[a]	2.25 ± 0.04[b]	3.83 ± 0.35[e]	2.83 ± 0.07[c]
Vanillic acid	0.39 ± 0.13[a]	0.57 ± 0.17[a]	0.34 ± 0.11[a]	0.68 ± 0.04[a]	1.22 ± 0.59[b]	1.18 ± 0.06[b]
4-Hydroxyphenylacetic acid	0.39 ± 0.01[a]	0.66 ± 0.30[b]	0.81 ± 0.03[bc]	0.94 ± 0.03[c]	0.38 ± 0.15[a]	0.88 ± 0.05[c]
Caffeoyl tartaric acid	0.82 ± 0.03[d]	0.62 ± 0.14[bc]	0.29 ± 0.07[a]	0.93 ± 0.06[d]	0.65 ± 0.15[c]	0.50 ± 0.12[b]
Gallic acid	0.14 ± 0.06[abc]	0.12 ± 0.05[ab]	0.27 ± 0.12[c]	0.26 ± 0.15[bc]	0.11 ± 0.09[a]	0.21 ± 0.04[abc]
5-Caffeoylquinic acid	1.29 ± 0.29[c]	0.09 ± 0.04[b]	nd[a]	0.10 ± 0.02[b]	0.12 ± 0.05[b]	0.16 ± 0.02[b]
Campesteryl ferulate	43.13 ± 0.39[b]	42.05 ± 0.29[a]	42.09 ± 0.49[a]	42.59 ± 0.31[ab]	42.38 ± 0.72[a]	42.02 ± 0.49[a]
Resveratrol 3-*O*-glucoside	0.10 ± 0.00[a]	0.11 ± 0.04[a]	0.27 ± 0.03[b]	0.32 ± 0.06[b]	0.14 ± 0.02[a]	0.62 ± 0.00[c]
Piceatannol	0.09 ± 0.05[c]	0.10 ± 0.04[c]	0.10 ± 0.05[c]	0.03 ± 0.00[b]	0.01 ± 0.00[a]	0.04 ± 0.00[b]
Resveratrol	0.07 ± 0.04[c]	0.02 ± 0.00[a]	0.07 ± 0.03[c]	0.04 ± 0.0[b]	0.02 ± 0.00[a]	0.03 ± 0.01[a]
Total	86.93	81.64	75.23	91.37	87.06	91.50

Figura n. 1.4: Concentrazione dei composti fenolici rilevati in 6 vini Chardonnay differenti provenienti dalle diverse zone geografiche (Jackson R., 1994; Nicolini et al., 1994; Marais et al., 1988).

Sono stati individuati un totale di 258 composti fenolici in 6 vini differenti, provenienti da 6 paesi/zone diverse. Tra questi i più abbondanti sono i flavonoidi, le catechine ed epicatechine, naringenina e forme coniugate di diidroquercetina (Rocchetti G. et al., 2018).

Capitolo 2
TECNICHE DI VINIFICAZIONE

2.1 - Vinificazione in bianco

La vinificazione è allo stesso tempo un'arte e una scienza e ogni diverso tipo di clima o di suolo incide su ogni varietà d'uva. Da metodi di viticoltura differenti risulteranno tipi di vino differenti, e pochi viticoltori accetterebbero l'idea di un unico metodo "corretto" di vinificazione. Il tipo di terreno, le condizioni meteorologiche, le conformazione geologica, i vitigni e lo stile di vinificazione sono tutti fattori tanto decisivi quanto variabili, che conferiscono ad ogni vino un carattere unico che lo contraddistingue.

La possibilità di anticipare determinati fabbisogni di vinificazione per i singoli lotti di uve a partire da parametri analitici semplificherebbe ampiamente il lavoro della cantina, volto a rendere più razionali ed efficienti le procedure di elaborazione. Allo stesso modo il controllo in tempo reale dei cambiamenti nella composizione che avvengono durante la vinificazione permetterebbe di prendere decisioni più pertinenti, ottenendo vantaggi qualitativi ed un potenziale risparmio a livello di costi. In virtù del loro ruolo centrale nella qualità del vino, i composti fenolici rappresentano un interessante target per questo tipo di approccio.

Gli obiettivi della vinificazione in bianco sono:

- Estrarre la frazione liquida, ovvero la parte più ricca di zuccheri, acidi ed amminoacidi;
- Permettere un arricchimento quanto più alto della frazione aromatica;
- Evitare l'estrazione della frazione fenolica, la quale può andare incontro ad ossidazione con modifica del colore e delle qualità organolettiche (con conseguente gusto ossidato) (Grisafi G., 2011).

E' una vinificazione senza macerazione, nella quale viene fatto fermentare solo il succo d'uva, che nella maggior parte dei casi è incolore.

Si attua secondo tre schemi fondamentali:

- Pressatura diretta delle uve;
- Pigiatura, sgrondatura e pressatura delle uve;
- Pigiatura, ammostamento a bassa temperatura, sgrondatura e pressatura delle uve.

La prima fase può essere definita come la fase estrattiva, nella quale possono avvenire tutti quei processi che portano principalmente all'estrazione aromatica.

Abbiamo la diraspatura/pigiatura e / o criomacerazione o macerazione pellicolare, per poi arrivare alla pressatura. Dopodiché abbiamo l'avvio della fermentazione alcolica e due sono

le strade da intraprendere: o si travasa direttamente, si assembla, si stabilizza il vino e si imbottiglia; oppure avviene la fermentazione malolattica, con conseguente travaso alla fine di essa, affinamento in legno e poi di nuovo travaso, assemblaggio, stabilizzazione ed imbottigliamento.

Per la vinificazione di prodotti di qualità è conveniente eseguire una pressatura leggera delle uve intere, che porta alla produzione di succhi poco fecciosi e con un limitato contenuto di sostanze polifenoliche.

Una tecnica utilizzata per separare il mosto dalla feccia prima dell'avvio della fermentazione alcolica è la defecazione, che può essere statica o dinamica. Si attua la defecazione in quanto il mosto ottenuto dalla pigiatura e pressatura presenta sempre un certo grado di fecciosità. Nel metodo statico il mosto si lascia sedimentare per 10-12 ore a circa 10°C e questa fase è seguita da un successivo allontanamento del mosto limpido dal deposito formatosi in fondo alla vasca. Questa operazione può essere accelerata grazie all'aggiunta di coadiuvanti enologici (es. bentonite). Nella metodologia della defecazione dinamica, invece, il processo può essere accelerato mediante tecniche quali filtrazione, flottazione o centrifugazione (Folgaretti V.).

Una volta ottenuto il mosto limpido questo viene avviato alla fermentazione ad una temperatura di 18-20°C.

L'anidride solforosa è l'unico additivo efficace contro le ossidazioni e va aggiunto ai mosti in dosi variabili. Un altro coadiuvante che andrebbe aggiunto dopo la defecazione è la bentonite, che favorisce la formazione di una feccia più compatta e quindi più facilmente scartabile. Anche in questo caso, come si fa per la vinificazione dei vini rossi, per migliorare gli standard qualitativi del prodotto finale, vengono impiegati lieviti selezionati. Se la fermentazione è ben condotta non si ha sviluppo di sottoprodotti.

La conservazione del vino sarà notevolmente diversa, a seconda delle caratteristiche richieste dal prodotto finito. Qualora si voglia ottenere un vino giovane di rapida commercializzazione, si impiegheranno contenitori di materiali inerti non permeabili all'ossigeno, mentre per la maturazione dei grandi vini da affinamento saranno necessarie botti in legno.

Il metodo tradizionale di elaborazione di vini come lo Chardonnay prevede la fermentazione in barriques e l'affinamento sulle fecce, pratiche enologiche originarie della Borgogna (Di Gaetano R.).

2.2 - Macerazione su uve bianche

Come abbiamo appena visto, per la vinificazione in bianco, e quindi senza macerazione, vengono eliminate le bucce prima della fermentazione.

L'utilizzo, invece, della macerazione fa sì che non vengano eliminate le bucce nei primi giorni in cui il mosto comincia a fermentare.

La vinificazione con macerazione solitamente viene utilizzata nei vini rossi, per permettere una maggiore estrazione del colore che ritroveremo poi nel prodotto finito. Oltre al colore, la macerazione assicura una maggiore estrazione degli aromi.

Se ciò avvenisse nei vini bianchi, inizialmente risulterebbero più aromatici ma passerebbe in soluzione un eccesso di sostanza colorante, di tannini e soprattutto di sostanze ossidabili. Ne conseguirebbe una maggiore facilità all'ossidazione del vino, gli aromi si perderebbero in breve tempo e la qualità organolettica diminuirebbe.

Il nuovo trend nel mercato del vino è attualmente attribuito ai vini di corpo ed aromatici. Questa tendenza fa sì che la ricerca sia mirata a delle tecniche atte ad accrescere il sapore e l'estrazione degli aromi dei vini bianchi (Antonelli A. et al., 2010).

Nell'acino le sostanze cosiddette nobili, come i pigmenti, i composti fenolici e quelli aromatici, sono presenti in concentrazioni interessanti soprattutto nella buccia.

Le sostanze con funzione protettiva come i polifenoli si accumulano negli strati più esterni dell'epidermide per contrastare l'attacco dei patogeni o migliorare la resistenza alle condizioni ambientali avverse.

Con la vinificazione in bianco le parti solide (bucce e vinaccioli) sono rapidamente allontanate dal mosto nelle operazioni di pressatura, mentre i frammenti dei tessuti vegetali ancora in sospensione sono separati con le operazioni di illimpidimento.

Così facendo, tuttavia, buona parte dei composti varietali delle uve, aromi e precursori aromatici si perdono con gli scarti delle lavorazioni ed è per questo motivo che da diversi anni i produttori, tenendo conto che sono l'intensità aromatica e l'espressione varietale le caratteristiche più ricercate nei vini bianchi, si adoperano per favorire con mezzi diversi l'estrazione dei composti più interessanti, limitando invece quella di sostanze che potrebbero rappresentare un rischio o un problema per la qualità organolettica, la longevità e la freschezza dei vini.

Nella gestione delle operazioni che si svolgono nelle fasi prefermentative, gli aspetti più importanti da curare sono, dunque, la protezione dalle ossidazioni e il rischio di avvio di fermentazioni indesiderate (Biondi-Bartolini A.).

Compound	Before maceration	After maceration
Gallic acid	1.72 ± 0.63	2.95 ± 2.30
Protocatechic acid	0.20 ± 0.15	0.52 ± 0.29
p-Hydroxybenzoic acid	2.21 ± 2.00	2.70 ± 2.52
Ethyl gallate	0.81 ± 0.47	0.95 ± 0.43
Caffeic acid	1,.51 ± 0.50	1.97 ± 1.00
Ferulic acid	0.47 ± 0.36	0.49 ± 0.29
Coumaric acid	0.63 ± 0.31	0.99 ± 0.29
Caftaric acid	17.96 ± 5.78	28.21 ± 16.44
p-Coutaric acid	2.27 ± 1.80	6.02 ± 4.26
m-Coutaric acid	0.99 ± 0.53	1.20 ± 0.63
Fertaric acid	0.95 ± 0.37	1.15 ± 0.56
Catechin	3.26 ± 3.20	11.40 ± 3.43
Epicatechin	1.20 ± 0.85	11.30 ± 3.63
Quercetin-3-rutinoside	1.30 ± 0.24	4.52 ± 2.19
Quercetin-3-L-rhamnoside	0.69 ± 0.42	2.90 ± 1.82
Quercetin-3-D-galactoside	0.57 ± 0.53	1.94 ± 0.62

Figura n. 2.1: Cambiamenti nel contenuto fenolico (mg/L) del mosto dovuti al processo di macerazione (Darias-Martin J. et al., 2000; Falqué E. et al., 1996).

Come vediamo nella figura 2.1, il processo di macerazione influenza il contenuto dei composti fenolici: ad esempio, l'acido caftarico varia da 17.96 mg/L a 28.21 mg/L e la quantità di epicatechine aumenta da 1.20 mg/L prima della macerazione a 11.30 mg/L.

Possiamo dedurre, quindi, che il processo di macerazione serve ad estrarre i composti aromatici e soprattutto ad aumentare la quantità di polifenoli che troveremo poi nell'aroma finale del vino.

La fase in cui la macerazione avviene è quella che va dalla raccolta fino al momento in cui il mosto chiarificato viene inoculato e avviato alla fermentazione e prende il nome di pre-fermentazione. In questa fase è necessario fare in modo che tutto ciò che si desidera passi in soluzione nel mosto, per poi essere conservato o trasformato nel corso della fermentazione e nelle fasi successive.

I composti aromatici, terpeni e tioli aromatici e i precursori aromatici sono presenti nelle cellule della buccia in forma libera o glicosilata, legata cioè ad uno zucchero che per idrolisi chimica o enzimatica andrà a rilasciare il suo potenziale nelle fasi successive.

Ma non sono solo i composti aromatici ad essere contenuti nella buccia: anche i composti fenolici, acidi fenolici e flavan-3-oli, gli amminoacidi e i composti antiossidanti come il glutatione sono presenti in diverse concentrazioni, in funzione della varietà e delle condizioni di coltivazione e maturazione e possono essere estratti e ceduti ai mosti.

Capitolo 3
LA CRIOMACERAZIONE

3.1 - Metodo e utilizzo

Il gusto di un vino bianco, elaborato a partire da una determinata uva, dipende in larga misura dalle condizioni nelle quali si svolgono le differenti operazioni prefermentative: raccolta, pigiatura, pressatura e chiarificazione dei mosti (Savino M. et al., 2007).

L'aroma varietale del vino è dovuto a particolari composti volatili (terpeni, C-13 norisoprenoidi, benzenoidi, esteri, metossipirazine, tioli ecc.) presenti nelle uve allo stato libero o in forma legata, i quali possono essere liberati in seguito all'azione degli enzimi (dell'uva, dei lieviti o esogeni) e a reazioni catalizzate dall'acidità stessa del vino (Gunata Y.Z., 1984).

In laboratorio l'impiego di enzimi pectolitici con attività glicosidasica secondaria e l'idrolisi chimica sono utilizzati per definire la composizione in metaboliti secondari aromatici delle cultivar (Di Stefano R., 1996).

Tale composizione si rivela indispensabile per la stima delle potenzialità aromatiche dell'uva e per il riconoscimento varietale, in quanto la sintesi dei metaboliti secondari risulta sotto il controllo genetico e quindi è caratteristica di ciascuna varietà (Tamborra P. et al., 2009).

Allo scopo di esaltare le qualità sensoriali del vino, è stata introdotta una nuova tecnica di vinificazione, definita criomacerazione.

La criomacerazione pre-fermentativa è una tecnologia innovativa, che prevede che le uve vengano poste a contatto diretto con un criogeno per poter raggiungere temperature medie inferiori ai 10°C, e quindi tali da non consentire l'instaurarsi della fermentazione alcolica.

E' usata frequentemente nell'elaborazione di vini bianchi per favorire il contatto tra la buccia dell'uva ed il succo in modo da estrarre il maggior numero possibile di aromi e dei loro precursori, entrambi situati maggiormente nella buccia della bacca d'uva (Salinas M.S. et al., 2003; Salinas M.S. et al., 2005; Selli S. et al., 2006).

Le condizioni di contatto delle bucce (quindi tempo e temperatura) e l'effetto della macerazione delle bucce nei vini dipende dalla varietà d'uva (Sanchez Palomo E. et al., 2006).

Il processo di macerazione aumenta le parti solide dell'uva nel mosto e ciò può spiegare l'arricchimento in alcoli e la piccola perdita di esteri che caratterizzano la macerazione a freddo (Piombino P. et al., 2010).

Dopo la pigia diraspatura (i raspi vengono tolti perché potrebbero cedere tannini indesiderati), il pigiato viene raffreddato a bassa temperatura (5 o 6°C) e stazionato per un breve periodo (6-12 ore) in una cisterna. Si è costretti a raggiungere temperature così basse per evitare l'azione degli enzimi ossidasici, che aggredirebbero il mosto, compromettendone la qualità. La macerazione che ne deriva consente l'estrazione di sostanze odorose delle bucce, aumentando l'aroma del vino. Su uve già ricche di aroma il rischio è di estrarre anche componenti meno delicate, con il risultato di sensazioni intense, ma meno equilibrate.

Nell'elaborazione dei vini bianchi la fase prefermentativa gioca un ruolo di primaria importanza per la qualità del futuro vino. Infatti solo dopo la compartimentazione dell'acino, dovuta agli interventi tecnologici (trasporto, pigiatura, pressatura) sull'uva, intervengono profonde modificazioni a carico di vari costituenti dei mosti che condizionano fortemente la qualità del vino (Ferrarini R. et al., 2015).

Infatti, nel lasso di tempo che intercorre fra la rottura dell'acino (pigiatura o pressatura diretta dell'uva) e l'avvio della fermentazione alcolica, il mosto è soggetto a profonde modificazioni dovute all'azione degli enzimi endogeni dell'uva e/o apportati dalla *Botrytis cinerea* (muffa "grigia") (Dubernet M. et al., 1977).

L'importanza di tempo e temperatura è cruciale nel risultato e, ad esempio, la vendemmia durante la notte, il raffreddamento prima o dopo della pigiadiraspatura e la macerazione prefermentativa a basse temperature mettono in risalto maggiormente i vini con più alte caratteristiche varietali (Jackson R., 1994; Nicolini et al., 1994; Marais et al., 1988).

In linea generale, il mosto viene portato a 4-5°C e tale temperatura viene mantenuta per un tempo variabile tra uno e cinque giorni con conseguenti vantaggi organolettici per il vino finito.

E' una macerazione che viene effettuata a freddo, partendo da uve intere o diraspate o pigiate e conservate a bassa temperatura, in modo tale da assicurare un adeguato controllo dei microrganismi, evitando una solfitazione eccessiva che estrarrebbe troppi polifenoli.

Per ottenere il freddo necessario si ricorre al ghiaccio secco (o anidride carbonica solida) che provoca il congelamento delle bucce e la conseguente rottura cellulare, con rilascio e solubilizzazione di precursori aromatici, composti odorosi e fenoli.

Lo shock termico dovuto all'immissione di ghiaccio rallenta l'attività enzimatica (della polifenolo ossidasi) e sublimando, forma uno strato di gas che lo protegge dai deleteri effetti dell'ossigeno precedente alla fermentazione.

Figura 3.1: Uve sottoposte al trattamento di criomacerazione (Pietrobattista A., 2012).

Considerando l'intero processo di vinificazione, lo step più insidioso è lo schiacciamento delle uve. Durante questa fase, la percentuale di consumo di ossigeno può essere molto elevata.

La presenza nelle uve della polifenolo ossidasi fa sì che l'ossidazione dei polifenoli sia estremamente rapida. L'uso di atmosfera inerte è un metodo effettivo per prevenire ossidazioni indesiderate (Carillo M. et al., 2011).

Nel caso dell'attività polifenolo ossidasica, la suscettibilità all'ossidazione dipende dalla composizione dei mosti ed in particolare dal tenore e rapporto in glutatione e derivati dell'acido cinnamico dei mosti (Cheynier V. et al., 1989).

I principali fenomeni della macerazione prefermentativa sono:

- Diffusione prioritaria dei composti idrosolubili dell'uva;
- Reazione dei composti idrosolubili tra di loro: durante la macerazione tutte le sostanze passate in soluzione sono substrati di reazioni fisico-chimiche;
- Disgregazione delle cellule dell'acino, in particolare di quelle della polpa;
- Rischio di sviluppo di microrganismi d'alterazione del mosto se gli elementi di gestione non vengono applicati: lieviti apiculati, lieviti ossidati, muffe e batteri. Nel mosto questi germi producono diversi composti che restano stabili nel vino, come acetato di etile, acido acetico, composti con odori terrosi e vegetali.

In una ricerca (Carillo M. et al., 2011) è stato attuato un processo di inertizzazione e raffreddamento per la criomacerazione delle uve. Il processo in questione è stato eseguito in un impianto innovativo che raffredda le uve rapidamente in circa 8 secondi fino a che essi raggiungono la temperatura di criomacerazione stabilita, usando iniezione diretta di CO_2 liquida. Si lavora con uno scorrimento delle uve approssimativamente di 2-3 tonnellate all'ora,

con un gradiente termico massimo di 20 K tra la temperatura in ingresso e quella in uscita. In questo impianto si attua un meccanismo vibrante che permette soltanto ad uno strato di uve raggruppate di formarsi sul nastro trasportatore dopo che le uve sono state messe all'interno di un contenitore. E' stato attuato un modello che permette di avere un tunnel di raffreddamento e viene fatta una simulazione per determinare i parametri operativi della macchina in questione. Lo studio mostra l'attenta esclusione di aria combinata con ossidazione prevenuta durante il processo di raffreddamento, realizzato con un impianto innovativo e i lieviti danno vini finali con più carattere.

Il contatto più o meno prolungato tra mosto e buccia determina un aumento della dissoluzione dei componenti presenti, sia positivi (in particolare aromi varietali), sia negativi (composti fenolici ossidabili).

Le basse temperature della criomacerazione inibiscono dunque l'attività degli enzimi ossidativi, così da poter essere effettuata senza l'aggiunta di SO_2 nella fase iniziale. E' condotta precedentemente alla fermentazione, in modo da essere attuata senza la formazione di etanolo (Radeka S. et al., 2012).

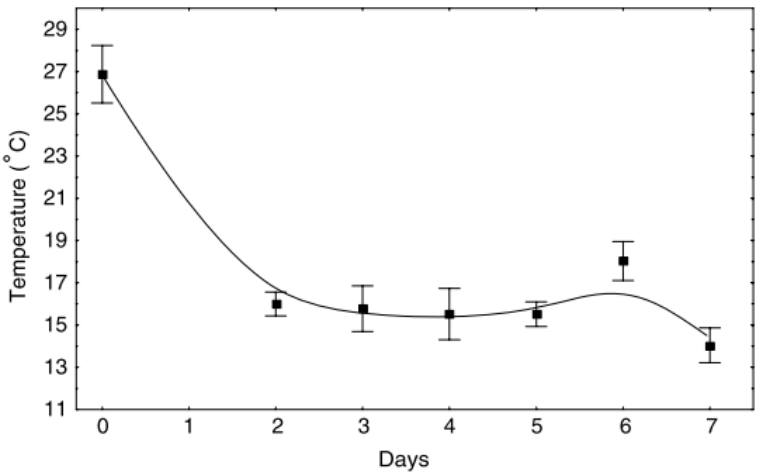


Figura n. 3.2: Profilo della temperatura del mosto durante la macerazione prefermentativa a freddo (Gómez-Míguez M. et al., 2007).

Questo grafico mostra l'andamento della temperatura registrato durante il periodo di macerazione prefermentativa a freddo (Gómez-Míguez M. et al., 2007). Viene misurata la temperatura per un periodo di sei giorni, che mostra il tempo di contatto del mosto con le bucce.

La criomacerazione rappresenta quindi una tecnica enologica in grado di mettere in evidenza le caratteristiche chimico-compositive ed organolettiche delle uve impiegate, anche se queste non sembrano particolarmente adatte per produrre vini ricchi di colore e profumi. Questa potenzialità tende ad assecondare le attuali richieste del consumatore che predilige vini facilmente identificabili e fortemente legati al territorio di produzione rispetto a prodotti che, pur privi di difetti, risultano carenti di personalità ed originalità.

Sono ovviamente da considerare i costi non indifferenti richiesti prima dell'abbassamento della temperatura per la criomacerazione e successivamente per il riscaldamento, indispensabile per l'avvio della fermentazione.

3.2 - Crioestrazione selettiva

In Francia, nella zona del Sauternes, a partire dal 1983, Chovet ed i suoi collaboratori hanno sperimentato la crioestrazione selettiva (Morando A. et al.).

La crioestrazione selettiva è una pratica enologica innovativa che, grazie ad una opportuna applicazione della tecnologia del freddo, consente di portare nel bicchiere di vino tutto ciò che di meglio l'uva esprime.

In questo processo ogni singolo acino viene parzialmente congelato prima di essere pressato. I vini ottenuti da questo procedimento sono particolarmente ricchi in aromi primari. Il processo si ottiene insufflando azoto liquido per 2-5 minuti a -50°C. L'abbattimento avviene facendo passare le uve all'interno di un tunnel.

Prevede il congelamento delle uve intere, che poi vengono pressate per estrarre un mosto maggiormente ricco di zucchero. La temperatura scende sotto lo 0, e si utilizzano criogeni dal forte potere frigorigeno, come l'azoto liquido. Queste temperature risultano sufficienti ad evitare l'azione degli enzimi ossidativi, ma anche di altri enzimi presenti nelle uve. Sono indispensabili anche per evitare una delle possibili cause di deterioramento qualitativo del prodotto che sono le lipasi.

Il congelamento che si attua è rapido e questo meccanismo si ripete anche per le varie zone della polpa dell'acino, la cui composizione notoriamente non è omogenea; pertanto è possibile ottenere anche un ulteriore effetto selettivo all'interno dell'acino stesso. Con la diminuzione della temperatura il fenomeno dell'incremento del tenore zuccherino e delle sostanze estratte in generale nelle prime frazioni di mosto risulta essere favorevole per effetto di una vera e propria crio concentrazione.

La successiva pressatura permette di ottenere un frazionamento del mosto estratto: le prime aliquote di mosto sono costituite dal succo degli acini sani e più maturi; per contro, le ultime frazioni si riferiscono al contenuto dell'uva più matura e/o con stato sanitario compromesso.

L'uso di azoto liquido sull'uva appena raccolta consente di raggiungere, in tempi rapidi e con tecnologie industriali, temperature molto basse del vendemmiato.

In questo modo si può avere una pressoché completa inibizione delle attività enzimatiche, molte delle quali responsabili di degradazione qualitativa dei componenti del frutto. Le basse temperature inducono una parziale disgregazione tissutale che provoca una maggiore detraibilità dei costituenti della buccia (aromi e polifenoli) in fase di pressatura. Operando con la tecnica della crio estrazione selettiva si ottengono vini di maggior struttura, aromaticamente più complessi ed integri (Ferrarini R. et al., 2011).

Il freddo offre opportunità interessanti a tutti i processi industriali. Ma solo una sperimentazione attenta e continua, nella quale convergono competenze e capacità diverse, consente di dare vita a processi industriali nuovi che siano realmente efficaci e codificati.

Consente di ottenere vini bianchi dalle caratteristiche indubbiamente più marcate e personali e vini estremamente caratterizzati, che all'analisi sensoriale si fanno notare per una evidente maggiore complessità, per struttura ed armonia.

Questi vini sono profondamente diversi dai campioni di confronto, ovvero quelli ottenuti con tecniche convenzionali. Rivelano, infatti, una stupefacente ricchezza di aromi primari, dei profumi dell'uva di cui sono espressione e soprattutto di quegli elementi costitutivi più ossidabili, che normalmente si perdono nelle prime fasi di lavorazione.

Si ipotizza, pertanto, che con questa tecnica si possa avere un miglioramento della qualità dei vini bianchi, sia per l'aumento del grado alcolico che delle sostanze che possono essere estratte e ciò è dovuto al congelamento differenziale delle bacche migliori.

Si ha quindi l'incremento dell'intensità e della qualità aromatica e quindi della tipicità dei vini, dovuta non solo all'estrazione di aromi conseguente alla maggiore disgregazione dei tessuti della buccia in seguito al trattamento, ma anche per il fatto che le basse temperature rallentano la velocità delle reazioni degradative di natura ossidativa e/o enzimatica.

3.3 - I criogeni

La parola "Criogeno" è definita come lo studio scientifico dei materiali e dei loro comportamenti a temperature estremamente basse. Deriva dal greco "Cryo", che significa freddo e da "genic", ovvero produttore.

L'U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST) considera criogeni tutti quelli che arrivano a temperature al di sotto di -180°C, ovvero al di sopra della quale i comuni refrigeranti sono gas e al di sotto della quale i gas permanenti (idrogeno, ossigeno, elio ecc.) sono liquidi.

La temperatura può essere ridotta in modi differenti:

- Usando uno scambiatore di calore per raggiungere una temperatura media sufficientemente uniforme nel mosto per tutto il tempo;
- Un contatto diretto dei grappoli schiacciati con un criogeno così che, nelle zone di contatto, la temperatura sia più bassa della temperatura media del mosto (CO_2 liquida, solida e N_2 liquida). L'uso di un criogeno aumenta però i costi di processo (De Santis D. et al., 2010).

Il processo di criomacerazione può essere attuato quindi in modi differenti.

Il primo di questi richiede l'uso di un gruppo refrigerante ad ampia capacità per poter raggiungere il raffreddamento rapido richiesto. Questo gruppo refrigerante comprende un alto consumo di energia e costi d'impianto molto elevati che possono essere ammortizzati solo durante il loro utilizzo stagionale. Inoltre, essi molto spesso causano danni al prodotto raffreddato, dovuto all'attrito generato nelle tubature durante il passaggio dei grappoli schiacciati che, a turno, causano la formazione della feccia (Carillo M. et al., 2011).

Un sistema di raffreddamento che evita questo svantaggio è basato sull'utilizzo di gas criogeni (CO_2 o N_2). L'utilizzo di impianti per la criomacerazione dei grappoli tramite l'utilizzo di CO_2 liquida rappresenta un'importante innovazione tecnologica nel processo di vinificazione.

Consiste nell'iniezione di CO_2 liquida direttamente sulla linea, che, durante la sua transizione allo stato gassoso, rimuove calore dal prodotto, che viene quindi raffreddato.

Questo processo è più consigliabile rispetto all'utilizzo del sistema di refrigerazione tradizionale perché, nel campo della vinificazione, è molto conosciuto come l'uso della CO_2 liquida assicuri criomacerazione dei grappoli schiacciati senza necessità di un sistema di refrigerazione ampio (e i loro relativi costi di direzione e mantenimento); in secondo luogo, la criomacerazione tramite CO_2 liquida previene maltrattamenti del prodotto dovuti ad interazioni meccaniche tra i grappoli schiacciati ed il calore scambiato. Infine, sebbene i costi

operativi relativi al raffreddamento tramite CO_2 liquida possano essere superiori a quelli dei sistemi di refrigerazione tradizionali, la tecnica permette una buona riduzione in termini di investimento stabilito (Carillo M. et al., 2011).

L'utilizzo di anidride carbonica solida (ghiaccio secco) che, evaporando, sottrae calore per contatto, consente un raffreddamento anticipato (già sulle uve), abbastanza omogeneo su tutta la massa e più "soffice", non essendo necessari interventi meccanici o passaggio in scambiatori di calore. Inoltre il ghiaccio secco si trasforma in anidride carbonica gassosa, che crea un ambiente protettivo per la massa del pigiato, ostacolando il contatto con l'aria e quindi i processi di ossidazione.

L'impiego dell'anidride carbonica in forma liquida o solida (ghiaccio secco o neve carbonica) come agente criogenico, in sostituzione dei tradizionali sistemi di raffreddamento per scambio termico (piastre o fasci tubieri), ha determinato numerosi vantaggi. Uno di questi riguarda il processo di estrazione della sostanza colorante grazie al duplice effetto sull'aumento della fragilità delle pareti cellulari delle bucce durante il repentino passaggio di stato della CO_2 liquida o solida a CO_2 gassosa. Un altro è quello sulla protezione degli antociani nei confronti delle perdite per ossidazione enzimatica da parte della CO_2 gassosa liberata (Bosso A. et al., 2007).

Il processo considerato è inerte, perché la CO_2, che è presente nella pianta, è più pesante dell'aria e protegge i prodotti che andranno raffreddati evitando qualsiasi problema di ossidazione.

Da quando l'intero processo viene effettuato in un ambiente inerte, sono ottenuti vini di alta qualità e quindi va ad essere un ottimo risultato per i produttori (Carillo M. et al., 2011).

La macerazione a freddo prefermentativa usando il contatto diretto coi grappoli schiacciati con un criogeno è una tecnica di vinificazione innovativa da quando le temperatura nell'area di contatto tra il mosto ed il criogeno è inferiore a 0°C. Queste temperature causano il congelamento in parte dell'acqua intracellulare dei grappoli, che aumenta il volume causando la rottura della membrana plasmatica e la dissoluzione dei composti cellulari che si trovano all'interno del succo. L'estrazione dei composti fenolici dipende dai vari fattori tecnologici e biochimici. Le pareti cellulari della buccia dell'uva matura rendono più favorevole la fuoriuscita del composti inclusi in esse (De Santis D. et al., 2010).

L'utilizzo di ghiaccio secco, quindi, è probabilmente la tecnica più utilizzata da quando sono stati rivelati alcuni dei suoi vantaggi, come l'inibizione dell'enzima polifenolo ossidasi, dovuto al rapido raffreddamento del mosto e la prevenzione dall'ossidazione, da quando la

sublimazione del ghiaccio secco causa uno spostamento di ossigeno tramite il gas carbonico che si viene a generare (Heredia F.J. et al., 2010).

A seguito del contatto diretto del criogeno con l'epidermide del frutto si induce il parziale congelamento dell'acqua intracellulare presente nelle uve integre o parzialmente ammostate. Il conseguente aumento di volume, dovuto al passaggio di stato dell'acqua provoca la lacerazione delle membrane cellulari e facilita la diffusione in fase liquida dei composti (sostanze fenoliche, aromi, polisaccaridi) presenti nelle cellule ancora integre dell'uva e, in particolare, di quelle delle bucce e dei vinaccioli. A questo meccanismo sarebbe dovuta l'espressione di quei sentori varietali tipici dei vitigni non aromatici.

Inoltre, operando a queste temperature, si nota un rallentamento della cinetica connessa all'ossidazione degli antociani, più di quanto lo sia quella relativa alla loro estrazione dall'epidermide dell'uva e quindi il mosto ed il vino finito tendono ad assumere tonalità di colore più vivo ed intenso.

Il cospicuo quantitativo di gas che si libera a seguito del contatto mosto-criogeno permette di limitare l'assorbimento dell'ossigeno all'interno della massa liquida e preservare così dall'ossidazione non solo i composti fenolici in generale e gli antociani in particolare, ma anche i componenti aromatici che si liberano, grazie all'intervento degli enzimi ad attività β-glucosidasica, dall'unità glicidica a cui sono uniti per trasferirsi in fase gassosa, dove potranno interagire con i nostri recettori olfattivi.

In virtù delle caratteristiche che li contraddistinguono ed in particolare della loro atossicità, ridotta reattività, costo contenuto e facilità di reperimento, l'anidride carbonica allo stato solido o liquido e l'azoto allo stato liquido, rappresentano i criogeni più frequentemente impiegati in campo alimentare in generale e in quello enologico in particolare (Zinnai A. et al., 2008).

Lasciando espandere liberamente l'anidride carbonica liquida operando a pressione atmosferica, si ottiene CO_2 solida (neve carbonica) e CO_2 a vapore, tra loro in equilibrio ad una temperatura di -80°C, in proporzioni variabili in funzione delle condizioni (P e T) che caratterizzavano la fase liquida sottoposta ad espansione (Couasnon M.B., 1999).

Nella figura seguente (n. 3.3) sono schematizzate delle caratteristiche fondamentali nella scelta del fluido criogenico che si andrà ad utilizzare per la criomacerazione.

Le proprietà che troviamo sono:

- Il peso molecolare;
- Il punto di ebollizione (K);
- Il punto triplo (sia in K che in kPa);

- La temperatura critica (in K);
- La pressione critica (bar);
- La densità del liquido (kg/m^3);
- La densità del liquido/vapore.

	He^3	He^4	H_2	N_2	CO	F_2	Ar	O_2
Peso molec. (amu)	3.00	4.003	2.016	28.01	28.00	38.00	39.95	32
Ebollizione (K)	3.19	4.22	20.4	77.4	81.7	85.0	87.3	90.2
Punto triplo (K)			13.96	63.1	68.1	53.5	83.8	54.4
Punto triplo (kPa)			7.2	12.5	15.4	0.25	68.9	0.15
Temp. critica (K)	3.32	5.2	33.2	126.3	132.9	144.3	150.9	154.6
Press. critica (bar)	1.16	2.27	13.2	34	35	52.2	49.06	50.4
Densità liq. (kg/m^3)		125	71.0	809	792	1502	1393	1141
Densità liq/vap		7.4	53	175	181	267	241	255

Figura n. 3.3: Proprietà dei fluidi criogenici (Hands B.A., 1986).

Viene richiesta la prevenzione dei possibili pericoli associati all'accidentale fuoriuscita di liquidi criogenici perché questi liquidi sono comunemente usati e molti di essi sono infiammabili e tossici (Nguyen L.-D. et al., 2019). La diffusione e la vaporizzazione di un gruppo di liquidi criogenici devono essere controllati accuratamente. I liquidi bollono durante la diffusione in risposta alla differenza di temperatura tra il suolo ed il punto di ebollizione del liquido.

Pertanto, una nuvola di vapore si forma rapidamente e si disperde e questo può causare un'esplosione o una fiamma di diffusione (Nguyen L.-D. et al., 2017).

3.3 - Gli effetti sull'aroma

La criomacerazione prefermentativa delle bucce è usata normalmente dai vinificatori per accrescere il carattere varietale dei vini bianchi (Peinado R.A. et al., 2004).

La procedura porta alla produzione di vini ben bilanciati, dal gusto rotondo, con un buon corpo in bocca; questo effetto può però alterare la tipicità dei vini e portare alla formazione di aromi pesanti e poco raffinati (Delteil D., 2004).

Le basse temperature della macerazione prefermentativa sono usate nell'elaborazione di vini bianchi, per migliorare il contatto tra bucce e mosto, in modo da estrarre nel maggior numero possibile gli aromi ed i loro precursori, entrambi presenti nella buccia degli acini d'uva. E' possibile pertanto ottenere un passaggio limitato di polifenoli tannici e l'arricchimento con sostanze volatili ed aromatiche (Carillo M. et al., 2011).

L'incremento dei composti aromatici è dovuto all'azione combinata dell'aumento della concentrazione dei precursori coniugati e dalla successiva attività enzimatica dei lieviti su questi precursori (Albanese D. et al., 2013).

L'impiego delle basse temperature sul pigiato ha, appunto, lo scopo di determinare una selettività del processo di macerazione, favorendo l'estrazione delle sostanze volatili o dei loro precursori presenti nelle bucce e degli antociani, rispetto a quella dei tannini (Cai J. et al., 2014).

I composti estratti includono: composti fenolici come antociani e tannini che influenzano il colore e la struttura generale, ma anche composti aromatici, polisaccaridi (in particolare pectine), composti azotati e minerali (Baiano A. et al., 2016).

La rapida diminuzione della temperatura fa aumentare la formazione di cristalli di ghiaccio che rompono le pareti cellulari, favorendo il rilascio di antociani, tannini e precursori aromatici (Couasnon M., 1999).

Riguardo la tecnica di raffreddamento per la ricerca delle basse temperature necessarie per la macerazione prefermentativa a freddo, la refrigerazione delle uve prima di essere pressate porta alla produzione di vini con una più alta concentrazione di antociani così come di fenoli rispetto ai vini ottenuti usando solo ghiaccio secco (Heredia F.J. et al., 2010).

Il cospicuo quantitativo di gas che si libera a seguito del contatto mosto-criogeno permette di limitare l'assorbimento dell'ossigeno all'interno della massa liquida e preservare così dall'ossidazione non solo i composti fenolici in generale e gli antociani in particolare, ma anche i componenti aromatici che si liberano, grazie all'intervento degli enzimi ad attività β-glucosidasica, dall'unità glicidica a cui sono uniti per trasferirsi in fase gassosa, dove potranno interagire con i nostri recettori olfattivi.

L'estrazione anticipata degli antociani durante la fase prefermentativa non sempre risulta nell'aumento finale del colore del vino dovuto ad una modesta estrazione delle sostanze polifenoliche a basse temperature.

Inoltre, questa tecnica può potenzialmente promuovere un'estrazione selettiva e significativa dei fenoli. Questo comporta un gusto meno aggressivo e riduce l'uso di diossido di solfuro come antimicrobico e antiossidante (De Santis D. et al., 2010).

Il contenuto dei composti fenolici sembra seguire una progressione logica, con valori maggiori nel vini provenienti dal trattamento di criomacerazione (Cejudo-Bastante M.J. et al., 2014). Inoltre, la concentrazione dei polifenoli nel vino finale aumenta considerevolmente con un aumento del contatto delle bucce nella fase prefermentativa (Marais J., 2003).

Nel caso di uve con un basso contenuto fenolico, l'uso della criomacerazione dà risultati migliori favorendone un aumento (Ortega-Heras M. et al., 2012).

Sia i composti aromatici che i pigmenti antociani vengono protetti dalle reazioni di ossidazione. Ciò è dovuto al congelamento delle bucce d'uva favorisce il rilascio e la solubilizzazione dei pigmenti (Zamora F., 2003; Zamora F., 2004).

L'effetto del trattamento della criomacerazione sui composti aromatici e sul profilo aromatico dipende, inoltre, dal tipo di fermentatore usato (Cai J. et al., 2014).

A 13°C si attivano una serie di reazioni biochimiche in cui sono coinvolti alcoli superiori che producono composti aromatici chiave, come il feniletanolo ed i suoi acetati.

Dopo la fermentazione, viene effettuata l'analisi proteomica, cioè una mappatura delle proteine espresse o che sono attive a ciascuna delle temperature prese in considerazione.

Attraverso questo studio comparativo, i ricercatori hanno trovato l'attivazione a 13°C, anziché a 25°C, di alcuni processi biochimici che portano alla produzione di determinati composti aromatici.

La criomacerazione prefermentativa permette, quindi, di ottenere vini più alcolici, meno acidi e più ricchi in proantocianidine dei vini standard (Baiano A. et al., 2016).

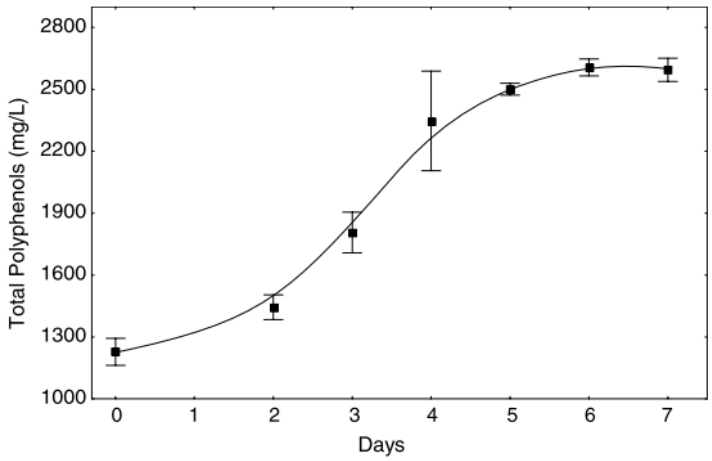


Figura n. 3.4: Evoluzione dei polifenoli totali durante la macerazione prefermentativa a freddo (Gómez-Míguez M. et al., 2007).

In questo grafico viene valutato l'andamento dei polifenoli per il tempo in cui viene attuata la criomacerazione. Abbiamo un costante incremento dei polifenoli totali nel mosto durante l'intero periodo di macerazione a freddo, anche se il tasso di estrazione è molto più alto durante i primi quattro giorni. Poi abbiamo una stabilizzazione nell'estrazione di questi composti, quindi, estendendo il periodo di criomacerazione, possiamo favorire l'estrazione di antociani maggiormente rispetto all'estrazione degli altri composti fenolici (Gómez-Míguez M. et al., 2007).

La differenza, dal punto di vista aromatico, fra la vinificazione tradizionale in bianco rispetto a quella con macerazione a bassa temperatura non è dovuta solamente alla maggiore cessione di aromi delle bucce, ma anche alla maggiore azione dei lieviti (che ad esempio formano più acidi grassi), i quali sono stimolati dalla cessione, da parte delle bucce, di composti stimolanti il metabolismo dei lieviti, quali amminoacidi, steroli e polipeptidi.

La tecnica usata per ottenere le basse temperature, quindi, influenza la composizione chimica finale del vino, specialmente per quanto riguarda i composti fenolici aventi un alto potere co pigmentante, che sono di grande interesse per la stabilità del colore dei vini sottoposti a processi di invecchiamento (Heredia F.J. et al., 2010).

Capitolo 4
DIFFERENZA TRA MACERAZIONE E CRIOMACERAZIONE

La macerazione standard consiste nel semplice contatto delle parti solide dell'uva con il mosto. Il tempo di contatto, la temperatura del mosto e la concentrazione di etanolo influenzano la solubilità e la diffusione dei tannini ed antociani. La criomacerazione invece promuove l'estrazione selettiva degli antociani e dei tannini a basso peso molecolare. Questa procedura consiste nel contatto del mosto con le parti solide dell'uva a basse temperature in un ambiente privo di alcol precedentemente all'avvio della fermentazione alcolica (Baiano A. et al., 2016).

La macerazione è responsabile di tutte le caratteristiche specifiche di vista, olfatto e gusto, dove i composti volatili (precursori aromatici ed aromi primari) e composti fenolici (antociani e tannini) sono estratti dalle bucce e dai vinaccioli (Ribèreau-Gayon P. et al., 2006).

La criomacerazione, invece, è una tecnica di macerazione che consiste nell'abbassare la temperatura delle vinacce o dell'uva intera fino ad un minimo di -18°C e mantenerla per uno specifico periodo di tempo (Tartian A.C. et al., 2017).

La macerazione prefermentativa a freddo obbliga ad investimenti e costi di produzione superiori ad una vinificazione classica, e conseguentemente va riservata ai prodotti per i quali le migliorie sono valorizzate sia in termini economici (prezzo di vendita del vino più elevato, commercializzazione più rapida), sia in termini d'immagine (differenziazione rispetto ai concorrenti, acquisizione di nuovi clienti) (Delteil D., 2004).

La macerazione a temperatura normale produce vini con una bassa densità di colore e bassa concentrazione di polifenoli totali, antociani e derivati degli acidi idrossicinnamici. D'altro canto, per esempio, vini rossi prodotti con macerazione a bassa temperatura (15°C) risultano molto più colorati e meno marroni (Heatherbell D. et al., 1997).

Generalmente, i vini ottenuti con una macerazione a freddo hanno una maggiore complessità aromatica e la criomacerazione, dunque, favorisce l'estrazione degli aromi varietali come i monoterpeni (Gerbi V. et al., 1991; Radeka S. et al., 2008).

I vini prodotti con uve sottoposte al trattamento della criomacerazione mostrano un aroma più intenso, una maggiore stabilità e proprietà gustative superiori rispetto ai vini preparati tradizionalmente tramite la macerazione senza raffreddamento (Carillo M. et al., 2011).

Il contatto con le bucce può essere definito come un processo prefermentativo applicato all'elaborazione del vino: le bucce delle uve bianche pressate e diraspate sono poste a macerare nel loro succo in condizioni controllate di tempo e temperatura precedentemente alla fase fermentativa (Darias-Martin J. et al., 2000; Darias-Martin J. et al., 2004).

Questa tecnica di contatto con le bucce serve a migliorare la qualità dei vini bianchi, dovuta ad un incremento dell'estrazione aromatica dalle bucce (Darias-Martin J. et al., 2000; Falqué E. et al., 1996).

Le basse temperature della criomacerazione hanno un effetto inibitorio sugli enzimi ossidativi, che permette al processo di macerazione di essere fatto senza l'aggiunta di diossido di solfuro, il quale è responsabile dell'incremento della solubilità dei polifenoli e quindi della loro estrazione dalle bucce.

La temperatura utilizzata durante la macerazione può influenzare significativamente la concentrazione totale finale dei polifenoli nei vini ottenuti (Radeka S. et al., 2008).

Con un lungo tempo di contatto con le bucce (12-24 ore) e utilizzando le basse temperature (5°C), i fenoli totali sono maggiori e troviamo differenze notevoli nella concentrazione di acido 3,4,5-triidrossibenzoico, acido 3-(3,4-diidrossifenil) prop-2*E*-enoico, 4-idrossibenzoato di metile e flavonoidi (Hernanz D. et al., 2007).

	Skin contact wine								
Temperature[a]	20 °C			10 °C			5 °C		
Time[b]	2	6	12	6	12	24	6	12	24
Compound									
Gallic acid	0.119	0.581	0.637	0.561	1.369	2.236	0.969	2.169	2.123
Protocatechic acid	0.128	0.119	0.247	0.126	0.399	1.326	0.369	0.416	0.963
p-Hydroxybenzoic acid	0.203	0.334	0.722	0.145	0.172	1.121	0.101	0.237	1.294
Ethyl gallate	0.061	0.079	0.374	0.112	0.236	0.171	0.142	0.212	0.292
Caffeic acid	0.263	0.34	0.622	0.152	0.531	0.701	0.185	0.443	1.225
Ferulic acid	0.005	0.085	0.156	0.077	0.125	0.132	0.054	0.139	0.169
Coumaric acid	0.195	0.221	0.278	0.197	0.299	0.318	0.528	0.362	0.489
Caftaric acid	6.729	4.658	4.672	3.465	5.599	29.167	3.408	16.288	28.225
p-Coutaric acid	1.717	1.192	2.592	3.435	5.802	7.322	3.596	6.459	5.127
m-Coutaric acid	0.078	0.112	0.411	0.008	0.202	0.569	0.229	0.548	0.406
Fertaric acid	0.028	0.132	0.259	0.171	0.258	0.214	0.299	0.244	0.195
Catechin	1.17	1.65	4.088	1.185	6.79	13.336	3.356	8.346	32.643
Epicatechin	2.988	6.955	12.128	7.586	9.855	11.924	8.342	10.346	17.596
Quercetin-3-rutinoside	0.748	1.868	2.494	2.201	3.977	4.771	3.491	6.131	7.445
Quercetin-3-L-rhamnoside	0.676	1.609	2.571	1.514	1.727	2.957	1.441	2.123	3.937
Quercetin-3-D-galactoside	0.628	1.165	2.241	0.881	1.882	2.012	1.026	1.966	2.651
Total benzoic acids	0.511	1.113	1.98	0.944	2.176	4.854	1.581	3.034	4.672
Total hydroxycinnamics	9.015	6.74	8.99	7.505	12.816	38.423	8.299	24.483	35.836
Total flavonoids	6.21	13.247	23.522	13.367	24.231	35.000	17.656	28.912	64.272
Total phenolics	15.736	21.1	34.492	21.816	39.223	78.277	27.536	56.429	104.78

Mean values.
[a] Temperature (°C) during skin contact.
[b] Time (h).

Figura n. 4.1: Incremento dei fenoli durante il processo di macerazione a temperature e tempi differenti (mg/L) (Hernanz D. et al., 2007).

Come vediamo dalla figura 4.1, il numero di fenoli totali varia da 15.736 mg/L con un tempo di contatto del mosto con le bucce di 2 ore alla temperatura di 20°C, fino a 104.78 mg/L attuando una macerazione di 24 ore a 5°C.

Tra di essi, il composto che varia notevolmente è l'acido caftarico, che risulta essere 6.729 mg/L con una macerazione a 20°C per 2 ore, fino ad arrivare a 28.225 mg/L con un tempo di contatto di 24 ore ad una temperatura di 5°C.

Anche le catechine e le epicatechine aumentano in modo significativo, passando da 1.17 mg/L (20°C – 2 ore) a 32.643 mg/L (5°C – 24 ore) le prime e 2.988 mg/L (20°C – 2 ore) a 17.596 mg/L (5°C – 24 ore) le seconde.

Infine, notiamo una differenza sostanziale anche nel caso degli acidi idrossicinnamici totale e dei flavonoidi totali, che aumentano rispettivamente da 9.015 a 35.836 mg/L e da 6.21 a 64.272 mg/L, sempre con un tempo di macerazione a 20°C per 2 ore e a 5°C per 24 ore.

Come abbiamo appena visto, oltre alla temperatura, anche la durata e quindi il tempo di macerazione influenza il contenuto dei fenoli (Hernanz D. et al., 2007).

Nell'industria enologica, vengono attuate differenti pratiche enologiche (pressatura, travaso, chiarificazione, filtrazione ecc.) in modo da ottenere vini di qualità. Queste pratiche servono a modificare la composizione dei vini e le loro proprietà sensoriali, come il gusto o il colore.

Il processo di macerazione prefermentativa con il contatto delle bucce è stato studiato per oltre trenta anni in modo da migliorare la qualità dei vini bianchi. Esiste una procedura standard in molte aree di produzione dei vini bianchi (Selli S. et al., 2002).

E' necessario tenere sotto controllo le condizioni di contatto con le bucce per ottenere vini bianchi di alta qualità (Darias-Martin J. et al., 2000; Darias-Martin J. et al., 2004).

La tecnica utilizzata di contatto con le bucce serve a migliorare la qualità dei vini bianchi perché provoca un aumento dell'estrazione degli aromi contenuti nelle bucce (Darias-Martin et al., 2000; Falqué & Férnandez, 1996; Ough C.S., 1969).

In un esperimento sono stati elaborati nove differenti vini bianchi applicando tempi di contatto con le bucce differenti (2, 4, 6, 8, 12, 18 e 24 ore) e temperature differenti (5, 10 e 20°C). Un tempo di contatto esteso (tempo di macerazione superiore o uguale a 12 ore) porta ad un aumento significativo del livello dei fenoli nel vino finale; alcuni di essi sono composti importanti come agenti antiossidanti, così come l'acido 3-(3,4-diidrossifenil) prop-2*E*-enoico (Gómez-Míguez M.J. et al., 2007).

Secondo l'esperimento fatto su questi vini, si nota che i composti fenolici identificati sono estratti in maggior quantità in corrispondenza di lunghi tempi di contatto con le bucce.

I vini finali ottenuti applicando condizioni differenti di contatto con le bucce sono significativamente differenti in quanto al colore e alla loro composizione fenolica. Per lunghi tempi di contatto (12, 18 e 24 ore) e basse temperature (5 e 10°C), è stato trovato che il colore dorato ed intenso dei vini era maggiore, sebbene risulti accettabile come colore per un vino bianco (Gómez-Míguez M.J. et al., 2007).

In quanto al profilo dei composti volatili, è stato evidenziato che i vini ottenuti con la tecnica della criomacerazione portano ad una produzione di composti superiore, i quali vanno a conferire il tipico carattere aromatico di quell'uva al vino.

Capitolo 5
EFFETTI DELLA CRIOMACERAZIONE SULLE UVE CHARDONNAY

Lo Chardonnay è una varietà di uva bianca versatile, che si presta ad essere un vino di corpo con uno stile leggero e fruttato. I composti fenolici influenzano il corpo ed il gusto del vino (Olejar K.J. et al., 2016).

Negli ultimi anni, l'utilizzo del gas inerte è stato largamente impiegato nei processi di vinificazione per raffreddare e proteggere il mosto dall'ossidazione, con risultati soddisfacenti (Carillo M. et al., 2011; Marais J., 2010).

La criomacerazione delle uve col contatto diretto delle uve schiacciate con un gas criogenico è una tecnica promettente di vinificazione (Cejudo-Bastante M.J. et al., 2011; Kechagia D. et al., 2008).

Questo processo permette al mosto di raggiungere rapidamente temperature al di sotto di 10°C e quindi di prevenire un incremento della popolazione dei lieviti, della fermentazione alcolica e la perdita dei composti volatili aromatici (Albanese D. et al., 2013).

La criomacerazione prefermentativa delle uve bianche è usata normalmente per accrescere il carattere varietale dei vini bianchi tramite l'estrazione dell'aroma contenuto nelle bucce e il contatto dell'uva con le bucce è condotto a condizioni controllate di tempo e temperatura.

La macerazione prefermentativa è realizzata sottoponendo le uve schiacciate a temperature inferiori a 18-20°C. Questo processo può essere attuato controllando le temperature dei contenitori refrigerati, facendo scorrere le uve schiacciate attraverso uno scambiatore di calore tubulare oppure tramite contatto diretto del gas criogeno con le uve schiacciate.

La buccia dell'uva, la polpa ed i vinaccioli contengono un elevato numero di composti fenolici differenti che sono parzialmente estratti durante il processo di vinificazione (Jones P.R. et al., 2008; Jung D.M. et al., 2003).

Questi composti fenolici, insieme a quelli che vengono prodotti durante le reazioni chimiche che avvengono nella vinificazione o nell'invecchiamento, influiscono sul colore, sul gusto e sulla struttura dei vini. La struttura chimica dei polifenoli permette loro di agire come antiossidanti e neutralizzare i radicali liberi (Kanner J. et al., 1994).

Il consumo di CO_2 dipende sia dalla quantità della massa che deve essere raffreddata, sia dalla temperatura finale; esso aumenta all'aumentare della differenza di temperatura del processo.

Questo processo causa cambiamenti di fase: infatti, a 0°C e 5°C, la sostanza acquosa delle uve schiacciate diventa ghiaccio, con conseguenti alterazioni delle proprietà chimico-fisiche.

Viene effettuato un esperimento per determinare gli effetti della criomacerazione a differenti temperature sul contenuto polifenolico durante il processo di vinificazione del vino Chardonnay. Campioni di uva Chardonnay sono sottoposti ad un rapido raffreddamento tramite iniezione diretta di CO_2 liquida per ottenere temperature finali di 10, 8, 6 e 4°C.

I vini ottenuti sono stati poi elaborati tramite analisi chimiche.

Si osserva l'elevata estrazione dei composti fenolici con le basse temperature della criomacerazione, in modo particolare quando la temperatura è stata ridotta da 10 a 6°C. Quando invece la temperatura viene ridotta sotto i 6°C, l'incremento del contenuto fenolico nel vino risulta trascurabile, mentre il consumo di CO_2 aumenta (Naviglio D. et al., 2018).

Le temperature rispettive vengono mantenute costanti in ogni cisterna e vengono monitorate durante tutto il periodo dell'esperimento. L'uva è soggetta ad una macerazione delle bucce subito dopo la pressatura.

La fermentazione inizia nelle cisterne e viene mantenuta a 22°C.

Parameters	T_{out} = 10.0 °C	T_{out} = 8.0 °C	T_{out} = 6.0 °C	T_{out} = 4.0 °C
Alcohol (%) (v/v)	11.43 ± 0.30 [a]	11.42 ± 0.10 [a]	11.41 ± 0.20 [a]	11.40 ± 0.10 [a]
Density 20.0 °C	0.9901 ± 0.002 [a]	0.9901 ± 0.001 [a]	0.9901 ± 0.010 [a]	0.9901 ± 0.003 [a]
Titratable acidity (g/L)	6.05 ± 0.05 [a]	6.03 ± 0.02 [a]	6.00 ± 0.03 [a]	6.00 ± 0.01 [a]
Volatile acidity (g/L)	0.30 ± 0.02 [a]	0.31 ± 0.01 [a]	0.30 ± 0.01 [a]	0.3 ± 0.02 [a]
Total extract (g/L)	21.00 ± 0.48 [a]	21.90 ± 0.51 [a]	22.70 ± 0.46 [a]	22.73 ± 0.59 [a]
pH	3.20 ± 0.06 [a]	3.23 ± 0.05 [a]	3.25 ± 0.02 [a]	3.26 ± 0.03 [a]
OD 420 nm	0.11 ± 0.01 [a]	0.15 ± 0.03 [a]	0.162 ± 0.04 [a]	0.163 ± 0.02 [b]
OD 320 nm	6.9 ± 0.72 [a]	7.7 ± 0.53 [a]	8.4 ± 0.77 [a]	8.5 ± 0.54 [b]
OD 280 nm	8.5 ± 0.74 [a]	9.3 ± 0.67 [a]	10.8 ± 0.75 [a]	10.9 ± 0.69 [b]
Total phenols (mg/L)	233.5 ± 13.5 [a]	336.4 ± 12.7 [a]	438.4 ± 14.7 [a]	440.4 ± 12.5 [b]
Catechins (mg/L)	18.3 ± 0.24 [a]	18.5 ± 0.32 [a]	18.7 ± 0.24 [a]	18.9 ± 0.33 [b]
(+)-Catechin (mg/L)	3.39 ± 0.02 [a]	3.40 ± 0.01 [a]	3.42 ± 0.03 [a]	3.43 ± 0.01 [b]
(−)-Epicatechin (mg/L)	20.5 ± 3.7 [a]	21.3 ± 2.9 [a]	22.5 ± 3.9 [a]	22.9 ± 2.8 [b]
Proanthocyanidins (mg/L)	38 ± 2 [a]	46 ± 5 [a]	50 ± 3 [a]	51 ± 4 [b]

OD optical density; (Mean value ± dxm = standard deviation of the mean). Analysis of variance (ANOVA): mean values within different columns designated by different letters are significantly different by the Fisher's tests at $p \leq 0.005$; mean values within different columns designated by the same letters are not significantly different by the Fisher's tests at $p \leq 0.005$.

Figura n. 5.1: Parametri principali del vino Chardonnay sottoposto al trattamento di criomacerazione a quattro differenti temperature (Naviglio D. et al., 2018).

Il contenuto dei polifenoli aumenta da 233.5 mg/L fino a 438.4 mg/L al diminuire della temperatura da 10 a 6°C e tra di essi, individuiamo una variazione notevole delle proantocianidine da 38 a 50 mg/L, sempre passando da 10 a 6°C.

Una rapida diminuzione della temperatura da 6 a 4°C non aumenta, invece, in modo significativo il contenuto polifenolico, che varia da 438.4 mg/L a 440.4 mg/L.

Tutti i vini ottenuti con questa tecnica, quindi, hanno un alto tenore in fenoli, dovuto all'utilizzo delle basse temperature della criomacerazione.

Sebbene le catechine non siano sensibili alle differenti temperature di criomacerazione, uno dei suoi monomeri, le epicatechine, mostrano alti livelli a temperature basse. Ciò significa che le deviazioni standard dei parametri fenolici mostrano significative differenze quando vengono usate più basse temperature di criomacerazione.

E' stata condotta, inoltre, un'analisi sensoriale utilizzando test fatti ai consumatori sul prodotto finale, ottenuto per determinare le differenze che sono state evidenziate nella percezione e nella piacevolezza del prodotto posto al trattamento (10, 8, 6 e 4°C).

Treated Grape	Visual	Smelling	Gustatory	Harmony	Scores
Chardonnay 10.0 °C	6.7 ± 1.2^{b}	13.2 ± 2.5^{b}	19.0 ± 1.5^{b}	8.0 ± 2.0^{b}	46.3 ± 4.7
Chardonnay 8.0 °C	5.9 ± 1.1^{c}	11.3 ± 2.6^{c}	18.4 ± 1.7^{c}	9.9 ± 2.4^{c}	43.9 ± 6.9
Chardonnay 6.0 °C	5.1 ± 1.3^{d}	10.1 ± 2.7^{b}	17.1 ± 1.6^{c}	9.1 ± 2.6^{d}	41.4 ± 6.7
Chardonnay 4.0 °C	5.2 ± 1.1^{d}	10.2 ± 2.6^{b}	17.2 ± 1.8^{c}	9.1 ± 2.5^{d}	41.7 ± 6.9

Analysis of variance (ANOVA): mean values within different columns designated by different letters are significantly different by Fisher's tests at $p \leq 0.005$; mean values within different columns designated by the same letters are not significantly different by Fisher's tests at $p \leq 0.005$.

Figura n. 5.2: Risultati dell'analisi sensoriali condotta sul vino Chardonnay macerato a quattro differenti temperature (Naviglio D. et al., 2018).

Basandoci su questi risultati, possiamo concludere che il prodotto ottenuto con le temperature di criomacerazione vicine a 6°C ha ottenuto il miglior risultato nel test. Il dato ottenuto nel test della preferenza suggerisce che i campioni ottenuti con una macerazione di 6°C corrispondono al miglior sapore tra i vini in analisi.

Diminuzioni di temperatura da 10 a 6°C risultano corrispondenti ad un aumento di polifenoli. Al di sotto di 6°C, maggiori incrementi di polifenoli risultano trascurabili, mentre il consumo di CO_2 aumenta notabilmente. Questo incremento, oltre ad aumentare i costi di produzione del vino, provoca anche un notevole impatto ambientale.

Nello studio seguente (Olejar K.J. et al., 2016) si evidenzia l'importanza della macerazione criogenica nell'estrazione dei polifenoli e nell'aroma.

In questo esperimento sono stati confrontati diversi metodi di macerazione sulle uve Chardonnay, tra cui la criomacerazione (indicata con CR).

	C	CM	CR	ESC
Gallic acid	0.18 ± 0.02	0.14 ± 0.01	0.35 ± 0.02	9.87 ± 0.62***
Syringic acid	0.45 ± 0.08	0.39 ± 0.05	2.79 ± 0.26***	8.86 ± 0.21***
Ferulic acid	0.26 ± 0.03			2.80 ± 0.03***
Caffeic acid	0.57 ± 0.31	1.24 ± 0.12**	0.83 ± 0.16	
Caftaric acid	15.4 ± 0.9	14.6 ± 1.7	44.0 ± 2.9***	10.9 ± 0.7**
p-coumaric acid				0.15 ± 0.01
Coutaric acid	2.05 ± 0.04	2.97 ± 0.28**	9.67 ± 0.67***	2.73 ± 0.22
GRP	11.3 ± 0.6	10.4 ± 0.3	11.6 ± 1.0	10.7 ± 0.4
(+)-catechin	1.77 ± 0.44	1.89 ± 0.05	8.97 ± 0.61***	32.9 ± 0.5***
(−)-epicatechin	1.42 ± 0.09	0.90 ± 0.09	2.36 ± 0.17	55.8 ± 0.9***
EGCG				4.16 ± 0.16
Quercetin glycoside	0.25 ± 0.05	3.37 ± 0.23*	6.93 ± 0.57***	16.15 ± 1.24***

*$P < 0.01$, **$P < 0.05$, ***$P < 0.0001$. Dunnett's test with control.

Figura n. 5.3: Quantità dei diversi polifenoli (mg/L) in base al tipo di macerazione utilizzata (Olejar K.J. et al., 2016).

I valori mostrati nella figura 5.3 indicano la differenza nella quantità dei vari polifenoli utilizzando metodi di macerazione differenti. La C rappresenta una vinificazione controllata, CM sta per macerazione carbonica, CR per criomacerazione ed ESC significa tempo di contatto con le bucce prolungato (Olejar K.J. et al., 2016).

Come possiamo notare, numericamente la criomacerazione è la tecnica che comporta una maggiore estrazione dei composti fenolici, in quanto ad esempio l'acido caftarico risulta essere 44 mg/L contro i 15.4, 14.6 e 10.9 delle altre tre tecniche.

L'efficienza della capacità antiossidante del vino riflette il profilo polifenolico, infatti è basata sul valore totale dei composti fenolici del vino. Un vasto incremento nell'attività antiossidante viene individuato, infatti, attuando la tecnica della criomacerazione.

	Macerazione	Criomacerazione			
Parametri	**T 18/20°C**	**T 10°C**	**T 8°C**	**T 6°C**	**T 4°C**
pH	3.63	3.20	3.23	3.25	3.26
Estratto secco (g/L)	20.43	21.00	21.90	22.70	22.73
Acidità totale (g/L)	6.24	6.35	6.34	6.30	6.30
Catechine (mg/L)	11.03	18.30	18.50	18.70	18.90
Epicatechine (mg/L)	11.70	20.50	21.30	22.50	22.90
Proantocianidine (mg/L)	35.00	38.00	46.00	50.00	51.00
Fenoli totali (mg/L)	230.46	233.50	336.40	438.40	440.40

Tabella n. 5.1: Differenza tra macerazione e criomacerazione delle uve Chardonnay riguardo ai parametri principali. Tabella rielaborata a partire da Naviglio D. et al., 2018 – Rocchetti G. et al., 2018 – Obradović V. et al., 2017 – Serratosa M.P. et al., 2014.

Analizzando i dati mostrati nella tabella 5.1, viene confermato l'effetto positivo della criomacerazione sulla componente aromatica, in quanto nel vino ottenuto con la macerazione classica a 18/20°C troviamo una componente fenolica di 230.46 mg/L, mentre con la criomacerazione a 4°C la quantità dei fenoli totali risulta essere di 440.40 mg/L.

L'abilità della macerazione criogenica è, quindi, quella di incrementare i polifenoli, l'attività antiossidante e mantenere elevate le caratteristiche sensoriali.

La macerazione, in ogni caso, risulta essenziale per evidenziare gli aspetti organolettici caratteristici di un vino.

CONCLUSIONI

Tramite la gascromatografia delle uve Chardonnay sono stati individuati 243 composti che caratterizzano il profilo sensoriale del vitigno e che andranno a dare il caratteristico aroma al vino finale.

Le basse temperature della criomacerazione hanno un effetto inibitorio sugli enzimi ossidativi, che permette al processo di macerazione di essere fatto senza l'aggiunta di diossido di solfuro, il quale è responsabile dell'incremento della solubilità dei polifenoli e quindi della loro estrazione dalle bucce.

La presenza nelle uve della polifenolo ossidasi fa sì che l'ossidazione dei polifenoli sia estremamente rapida, quindi l'utilizzo di atmosfera inerte è un metodo efficace per prevenire ossidazioni indesiderate.

Sia la temperatura che la durata utilizzate durante la macerazione possono influenzare significativamente la concentrazione totale finale dei polifenoli presenti nel vino ottenuto.

L'utilizzo di ghiaccio secco nella criomacerazione è la tecnica più utilizzata da quando sono stati rivelati alcuni dei suoi vantaggi, come l'inibizione dell'enzima polifenolo ossidasi, dovuta al rapido raffreddamento del mosto, e la prevenzione dall'ossidazione, in quanto la sublimazione del ghiaccio secco causa uno spostamento di ossigeno tramite il gas carbonico che si viene a generare.

Il cospicuo quantitativo di gas che si libera a seguito del contatto mosto-criogeno permette di limitare l'assorbimento dell'ossigeno all'interno della massa liquida e preservare così dall'ossidazione non solo i composti fenolici, ma anche i componenti aromatici che si liberano, grazie all'intervento degli enzimi ad attività β-glucosidasica.

Le basse temperature della macerazione prefermentativa sono usate nell'elaborazione di vini bianchi, per migliorare il contatto tra bucce e mosto, in modo da estrarre nel maggior numero possibile gli aromi ed i loro precursori, entrambi presenti nella buccia degli acini d'uva. E' possibile pertanto ottenere un passaggio limitato di polifenoli tannici e l'arricchimento con sostanze volatili ed aromatiche.

La tecnica usata per ottenere le basse temperature, quindi, influenza la composizione chimica finale del vino, specialmente per quanto riguarda i composti fenolici aventi un alto potere co pigmentante, che sono di grande interesse per la stabilità del colore dei vini sottoposti a processi di invecchiamento.

Per quanto riguarda le analisi effettuate sul vino Chardonnay, il contenuto dei polifenoli aumenta al diminuire della temperatura da 20 a 6°C; in particolare, l'impatto più significativo

si nota abbassando la temperatura da 10 a 6°C. Una diminuzione della temperatura da 6 a 4°C, invece, non aumenta in modo significativo il contenuto polifenolico.

I composti fenolici in generale, dunque, mostrano significative differenze quando vengono usate temperature molto basse di criomacerazione.

L'efficienza della capacità antiossidante del vino riflette il profilo polifenolico ed è quindi basata sul valore totale dei composti fenolici del vino. Un vasto incremento nell'attività antiossidante viene individuato, infatti, attuando la tecnica della criomacerazione.

BIBLIOGRAFIA

Albanese D., Attanasio G., Cinquanta L., Di Matteo M. (2013). Volatile Compounds in Red Wines Processed on an Industrial Scale by Short Pre-fermentative Cold Maceration. Food Bioprocess Technology, 6, 3266-3272.

Antonelli A., Arfelli G., Masino F., Sartini E. (2010). Comparison of traditional and reductive winemaking: influence of some fixed components and sensorial characteristics. European Food Research and Technology, 231, 85-91.

Baiano A., Previtali M.A., Viggiani I., De Gianni A. (2016). Maceration procedures alternative to the standard vinification in red: the case of Nero di Troia wine. European Food Research and Technology, 242, 825-835.

Biondi Bartolini A. Uve Bianche, estrarre e conservare. Mille Vigne, 22-24.

Bosso A., Panero L., Guaita M., Petrozziello M. (2007). La tecnica della macerazione prefermentativa a freddo con neve carbonica nella vinificazione in rosso di alcune cultivar italiane. CRA – Istituto Sperimentale per l'Enologia.

Cai J., Zhu B-Q., Wang Y-H., Lu L., Lan Y-B., Reeves M.J., Duan C-Q. (2014). Influence of pre-fermentation cold maceration treatment on aroma compounds of Cabernet Sauvignon wines fermented in different industrial scale fermenters. Food Chemistry, 154, 217-229.

Carillo M., Formato A., Fabiani A., Scaglione G., Pucillo G.P. (2011). An inertizing and cooling process for grapes cryomaceration. Electronic Journal of Biotechnology, 14, 1-14.

Cejudo-Bastante M.J., Pérez-Coello M.S., Hermosín-Gutiérrez I. (2011). Effect of wine micro-oxygenation treatment and storage period on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics. Food Science and Technology, 44, 866-874.

Cejudo-Bastante M.J., Gordillo B., Hernanz D., Escudero-Gilete M.L., González-Miret M.L., Heredia F.J. (2014). Effect of the time of cold maceration on the evolution of phenolic compounds and

colour of Syrah wines elaborated in warm climate. International Journal of Food Science and Technology, 49, 1886-1892.

Cheynier V., Souquet J.M., Moutounet M. (1989). Glutathione content and glutathione to hydroxycinnamic acid ratio in Vitis vinifera grapes and musts. Am. J. Enol. Vitic., 40, 320-324.

Couasnon M. (1999). Une nuvelle technique: la maceration pre-fermentative a froid-Extraction a la nieve carbonique, part I. Revue des oenologues et des techniques vitivinicoles et oenologiques, 92, 26-30.

Couasnon M.B. (1999). Une nouvelle technique: la macération préfermentaire à froid. Extraction à la neige carbonique. Revue des œnologues, 93, 267-272.

Darias-Martín J., Rodríguez O., Díaz E., Lamuela-Raventós R.M. (2000). Effect of skin contact on the antioxidant phenolics in white wine. Food Chemistry, 71, 483-487.

Darias-Martín J., Díaz-González D., Díaz-Romero C. (2004). Influence of two pressing processes on the quality of must in white wine production. Journal of Food Engineering, 63, 335-340.

Delteil D., Feuillat M., Guilloux-Benatier M., Sapis J.C. (2000). Los vinos blancos secos. Enologia: Fundamentos cientificos y tecnológicos.

Delteil D. (2004). La macerazione pre-fermentativa a freddo (MPF). Vinidea.net – Rivista Internet Tecnica del Vino, 9, 1-3.

De Santis D., Frangipane M.T. (2010). Effect of prefermentative cold maceration on the aroma and phenolic profiles of a Merlot red wine Italian. Italian Journal of Food Science, Volume 22, Numero 1, 47-53.

Di Gaetano R. Vinificazione in bianco. Scuola enologica di Conegliano.

Di Stefano R. (1996). Metodi chimici nella caratterizzazione varietale. Rivista di Viticoltura ed Enologia, 49,1, 51-56.

Distribution of the world's grapevine varieties (2017). OIV International Organisation of Vine and Wine.

Dubernet M., Ribereau-Gayon P., Kerner H.R., Harel E., Mayer A.M. (1977). Purification and properties of laccase from Botrytis cinerea. Phytochemistry, 16, 191-193.

Falqué E., Fernández E. (1996). Effects of different skin contact times on Treixadura wine composition. America Journal of Enology and Viticulture, 47, 309-311.

Ferrarini R., Nicolis E., Cisamolo L., Bocca E. (2011). Trattamenti criogenici delle uve per la produzione di vini bianchi di qualità. Oicce Times, 46, 35-35.

Ferrarini R., Simonato B., Cisamolo L., Bocca E. (2015). Trattamenti criogenici con azoto liquido delle uve per la produzione di vini bianchi di qualità.

Folgaretti V. Vinificazione in bianco. Confronto tra aspetti teorici e pratici del processo.

Gambetta J.M., Bastian S.E.P., Cozzolino D., Jeffery D.W. (2014). Factors influencing the Aroma Composition of Chardonnay Wines. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 62, 6512-6534.

Gambetta J.M., Cozzolino D., Bastian S.E.P., Jeffery D.W. (2017). Exploring the Effects of Geographical Origin on the Chemical Composition and Quality Grading of *Vitis vinifera* L. cv. Chardonnay Grapes. Molecules, 22, 218.

Gerbi V., Zeppa G., Manara C., Minati J.L. (1991). Esperience in cold maceration with Muscat grapes. L'enotecnico, 27, 57-66.

Gómez-Míguez M., Golzález-Miret M.L., Heredia F.J. (2007). Journal of Food Enineering 79, 271-278.

Gómez-Mínguez M.J., González-Miret M.L., Hernanz D., Fernández M.A., Vicario I.M., Heredia F.J. (2007). Effects of prefermentative skin contact conditions on colour and phenolic content of white wines. Journal of Food Engineering, 78, 238-245.

González-Barreiro C., Rial-Otero R., Cancho-Grande B., Simal-Gándara J. (2015). Wine Aroma Compounds in Grapes: A Critical Review. Critical Reviews in Food Science and Nutricion, 55:2, 202-218.

Grisafi G. (2011). Pratiche di cantina per una vinificazione di qualità. ARSSA Agenzia Regionale per lo Sviluppo e per i Servizi in Agricoltura.

Gunata Y.Z. (1984). Recherches sur la fraction lieè de nature glycosidique de l'arome du raisin: importance des terpenyglycosides, action des glycosidases. These Univ. des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.

Hands B.A. (1986). Impianti criogeni. Cryogenic Engineering, Academic Press.

Heatherbell D., Dicey M., Goldsworthy S., Vanhanen L. (1997). Effect of prefermentation cold maceration on the composition, color and flavor of Pinot Noir wine. Fourth international symposium on cool climate enology and viticulture, 6, 10-17.

Heredia F.J., Escudero-Gilete M.L., Hernanz D., Gordillo B., Meléndez-Martínez A.J., Vicario I.M., Golzález-Miret M.L. (2010). Influence of the refrigeration technique on the colour and phenolic composition of syrah red wines obtained by pre-fermentative cold maceration. Food Chemistry, 118, 377-383.

Hernanz D., Recamales A.F., González-Miret M.L., Gómez-Míguez M.J., Vicario I.M., Heredia F.J. (2007). Phenolic composition of white wines with a prefermentative maceration at experimental and industrial scale. Journal of Food Engineering, 80, 327-335.

I cloni originali VCR di Chardonnay – VCR (Vivai cooperative rauscedo) – Quaderni tecnici VCR 02.

Jackson R. (1994), Nicolini et al. (1994), Marais e Rapp. (1988). Wine Science: principles and applications.

Jaffrè J., Valentin D., Meunier J.M., Siliani A., Bertuccioli M., Le Fur Y. (2011). The Chardonnay wine olfactory concept revisited. A stable core of volatile compounds, and fuzzy boundaries. Food Research International, 44, 456-464.

Jones P.R., Gawel R., Francis I.L., Waters E.J. (2008). The influence of interactions between major white wine components on the aroma, flavor and texture of model white wine. Food Quality and Preference, 19, 595-607.

Jung D.M., Ebeler S.E. (2003). Headspace solid-phase microextraction method for the study of the volatility of selected flavor compounds. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 200-205.

Kanner J., Frankel E.N., Granit R., German B. Kinsella J.E. (1994). Natural antioxidants in grapes and wines. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42, 64-69.

Kechagia D., Paraskevopoulos Y., Symeou E., Galiotou-Panayotou M., Kotseridis Y. (2008). Influence of prefermentative treatments to the major volatile compounds of Assyrtiko wines. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56, 4555-4563.

Marais J. (2003). Effect of Different Wine- Making Techniques on the Composition and Quality of Pinotage Wine. I. Low-Temperature Skin Prior to Fermentation. South African Journal for Enology and Viticulture, Vol. 24, N.2, 70-75.

Marais J. (2010). Effect of different wine- making techniques on the composition and quality of Pinotage wine. Low-temperature skin contact prior to fermentation. South African Journal for Enology and Viticulture, 24, 70-75.

Morando A., Taretto E. Gli impianti del freddo in enologia, III parte – Scopi della refrigerazione. Vini d'Italia, 43-54

Naviglio D., Formato A., Scaglione G., Montesano D., Pellegrino A., Villecco F., Gallo M. (2018). Study of the Grape Cryo-Maceration Process at Different Temperatures. Foods, 7, 107, 1-13.

Nguyen L.-D., Kim M., Choi B. (2017). An experimental investigation of the evaporation of cryogenic-liquid-pool spreading on concrete ground. Applied Thermal Engineering, 123, 196-204.

Nguyen L.-D., Kim M., Choi B., Chung K. (2019). Validation of numerical models for cryogenic-liquid pool spreading and vaporization on solid ground. International Journal of Heat and Mass Transfer, 128, 817-824.

Obradović V., Mesić J., Ergović Ravančić M., Mijowska K., Svitlica B. (2017). Chemical and Sensory Properties of Chardonnay Wines Produced in Different Oak Barrels. New York USA, 19 (6), Part I, 81-86.

Olejar K.J., Fedrizzi B., Kilmartin P.A. (2016). Enhancement of Chardonnay antioxidant activity and sensory perception through maceration technique. Food Science and Technology, 65, 152-157.

Ortega-Heras M., Pérez-Magariño S., Golzález-Sanjosé M.L. (2012). Comparative study of the use of maceration enzymes and cold pre-fermentative maceration on phenolic and anthocyanin composition and colour of a Mencía red wine. Food Science and Technology, 48, 1-8.

Ough C.S. (1969). Substances extracted during skin contact with white musts. General wine composition and quality changes with contact time. American Journal of Enology and Viticulture, 20, 93-100.

Peinado R.A., Moreno J., Bueno J.E., Moreno J.A., Mauricio J.C. (2004). Comparative study of aromatic compounds in two young white wines subjected to pre-fermentative cryomaceration. Food Chemistry, 84. 585-590.

Pietrobattista A. (2012). Cos'è la criomacerazione e perchè dovrebbe interessarci. Intravino.

Piombino P., Genovese A., Gambuti A., Lamorte S.A., Lisanti M.T., Moio L. (2010). Effects of off-vine bunches shading and cryomaceration on free and glycosilated flavours of Malvasia delle Lipari wine. International Journal of Food Science & Technology, 45, 234-244.

Radeka S., Herjavec S., Peruri, Luki I., Sladonja B. (2008). Effect of different maceration treatments on free and bound varietal aroma compounds in wine of *Vitis Vinifera* L. cv. Malvazija istarska bijela. Food Technology and Biotechnology, 46, 86-92.

Radeka S., Lukic I., Peršurić D. (2012). Influence of Different Maceration Treatments on the Aroma Profile of Rosé and Red Wines from Croatian Aromatic cv. Muškat ruža porečki (*Vitis vinifera* L.). Food Technology and Biotechnology, 50 (4), 442-453.

Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Donéche B., Lonvaud A. (2006). The Microbiology of Wine and Vinifications. Handbook of Enology Volume I, 2 Edizione, 347.

Rocchetti G., Gatti M., Bavaresco L., Lucini L. (2018). Untargeted metabolomics to investigate the phenolic composition of Chardonnay wines from different origins. Journal of Food Composition and Analysis 71, 87-93.

Salinas M.S., Garijo J., Pardo F., Zalacain A., Alonso G.L. (2003). Color, polyphenol, and aroma compounds in rosé wines after prefermentative maceration and enzymatic treatments. American Journal of Enology and Viticulture, 54, 195-202.

Salinas M.S., Garijo J., Pardo F., Zalacain A., Alonso G.L. (2005). Influence of prefermentative maceration temperature on the colour and the phenolic and volatile composition of rosé wines.

Sanchez Palomo E., Perez-Coello M.S., Diaz-Maroto M.C., Gonzales Vinas M.A., Cabezuto M.D. (2006). Contribution of free and glycosidically- bound volatile compounds to the aroma of Muscat "a petit grains" wines and effect of skin contact. Food Chemistry, 95, 279-289.

Sarah (2014). A Beginner's Guide to Chardonnay. Wine Cooler.

Savino M., Limosani P., Lovino R., Chieppa G., Scazzarriello R., Poli G., Tamborra P. (2007). Influenza delle operazioni prefermentative nella vinificazione del bombino bianco. Rivista internet di viticoltura ed enologia, n. 5/2, 1-6.

Scienza A. La storia e la nobiltà del vitigno, la ricchezza delle sue forme e la sua plasticità ambientale. OIFB – Osservatorio Internazionale Food – Beverage – Equipment.

Selli S., Cabaroglu T., Canbas A., Erten H., Nurgel C. (2002). Effect of skin contact on the aroma composition of the musts of Vitis vinifera L. cv. Muscat of Bornova and Narince grown in Turkey. Food Chemistry, 81, 341-347.

Selli S., Canbasa A., Cabaroglua T., Ertena H., Günatab Z. (2006). Aroma components of cv. Muscat of Bornova wines and influence of skin contact treatment. Food Chemistry, 94, 319-326.

Serratosa M.P., Marquez A., Moyano L., Zea L., Merida J. (2014). Chemical and morphological characterization of Chardonnay and Gewürztraminer grapes and changes during chamber-drying under controlled conditions. Food Chemistry, 159, 128-136.

Simpson R.F., Miller G.C. (1984). Aroma composition of Chardonnay wine. Vitis, 23, 143-158.

Sweet L.N. (2007). Chardonnay History and Selections at FPS. Foundation Plant Services, 20-21.

Tamborra P., Piracci A., Coletta A., Esti M.(2009). Ottimizzazione delle tecnologie di vinificazione per l'incremento dell'aroma del Fiano. Food Science and Technology. 56-67.

Tartian A.C., Cotea V.V., Niculaua M., Zamfir C-I., Colibaba C.L., Moroşanu A-M. (2017). The influence of the different techniques of maceration on the aromatic and phenolic profile of the Busuioacă de Bohotin wine. BIO Web of Conferences, 9, 1-8.

Tecnologie di trasformazione dell'uva. (2013/14). CRA Consiglio per la ricerca e la sperimentazione in agricoltura.

Ugliano M., Wirth J., Bégrand S., Diéval J.B., Pascal C., Vidal S. (2019). Un nuovo approccio voltammetrico per l'analisi dei polifenoli delle uve bianche e il controllo delle operazioni prefermentative. Infowine, 4/1, 1-7.

Welke J.E., Zanus M., Lazzarotto M., Alcaraz Zini C. (2014). Quantitative analysis of headspace volatile compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography and their contribution to the aroma of Chardonnay wine. Food Research International 59, 85-99.

Zamora F. (2003). Elaboración y crianza del vino tinto. Aspectos científicos y práticos. AMV ed. Madrid: Editorial Mundi-Prensa.

Zamora F. (2004). La maceracíon prefermentativa en frío de la uva tinta. Enólogos, 32, 36-39.

Zinnai A., Venturi F., Calamita Y., Andrich G. (2008). L'impiego della criomacerazione nella vinificazione di uve sangiovese. Bollettino della Comunità Scientifica in Australasia. 47-56.