



CHIANINA & SYRAH

CORTONA, 17-19 MARZO 2023



CONVEGNO CORTONA TERRA DI SYRAH

EDIZIONE 2022

LA NOTA SPEZIATA NEI VINI ITALIANI: IL CASO DELLO SYRAH

*Silvia Carlin*¹, *Stefano Tiefenthaler*² e *Fulvio Mattivi*^{1,2}

¹Unità di Metabolomica, Area Alimenti e Nutrizione, Centro Ricerca e Innovazione, Fondazione Edmund Mach, Via Edmund Mach 1, 38098 San Michele all'Adige, TN, Italia;

²C3A-Centro Agricoltura Alimenti Ambiente, Università degli Studi di Trento, Via Edmund Mach 1, 38098 San Michele all'Adige, TN, Italia

Il Rotundone è stato scoperto nel 2008 da parte di un gruppo di ricercatori australiani nel vino Syrah. Questa molecola, appartenente alla classe chimica dei sesquiterpeni, da sola riesce a dare una chiara nota speziata al vino e possiede una soglia olfattiva estremamente bassa (8 ng/L in acqua e 16 ng/L nel vino) (Wood et al. 2008). A seguito di questa scoperta, l'interesse per questo composto è andato aumentando attivando la ricerca di numerosi ricercatori. Questi lavori hanno portato ad importanti risultati, il Rotundone è risultato essere un composto determinante per l'aroma di molte varietà, oltre allo Shiraz, il Grüner Veltliner, lo Schioppettino, la Vespolina, la Corvina, il Corvinone e molte altre ancora. Presso il laboratorio di metabolomica della Fondazione Mach nel 2011 si è scoperto, infatti, che questo composto è presente anche in alcuni vini rossi italiani ed in una varietà a bacca bianca diffusa sia in Alto Adige che in Austria. I vini rossi inclusi in questi lavori erano lo Schioppettino e la Vespolina, il primo è una varietà autoctona del Friuli, coltivata soprattutto nella zona dei Colli Orientali che spesso porta alla produzione di vini molto longevi. In un recente lavoro di tesi focalizzato sulla varietà Schioppettino sono stati analizzati vini provenienti da diverse aree di coltivazione e di 5 annate. È stato quindi possibile dedurre che la biosintesi del Rotundone è influenzata sia da fattori climatici (effetto annata) fig. 1, che dalla zona di produzione e che tra queste aree alcune riescono sempre a produrre vini molto speziati.

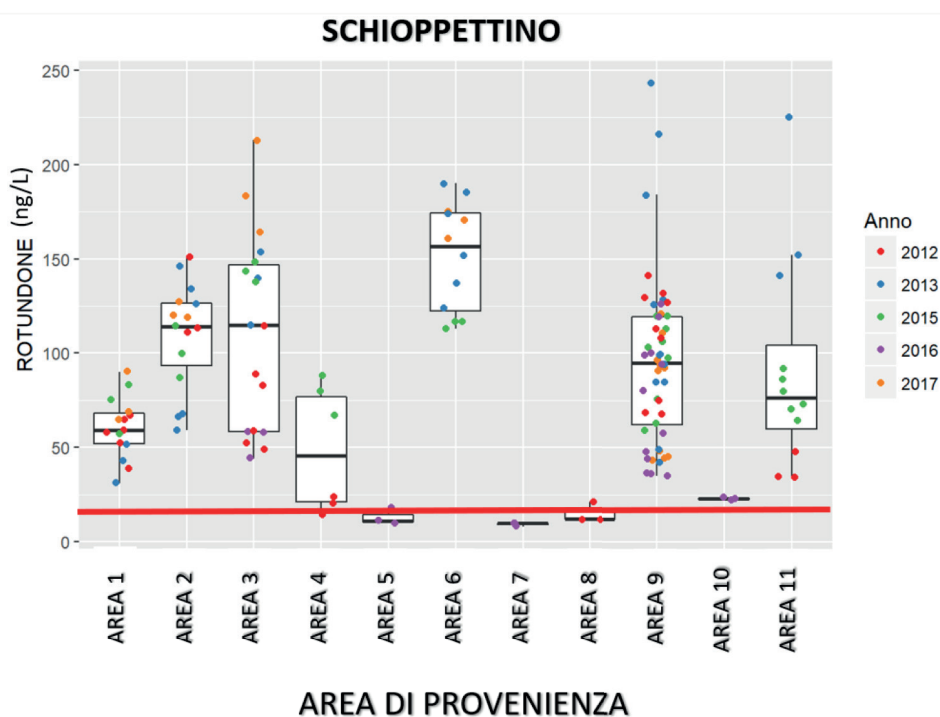


Fig. 1 - Contenuto di Rotundone in alcune aree di produzione e in diverse annate

La Vespolina, chiamata anche Ughetta di Canneto, è una cultivar rossa autoctona del nord ovest italiano. Il contenuto di Rotundone di questi vini è sempre maggiore anche di dieci volte la soglia sensoriale, confermando la caratteristica speziata di questa varietà. Un ulteriore aspetto importante è quello del clone: dall'analisi di tre diversi cloni di Grüner Veltliner coltivati nello stesso vigneto in Austria (Thermenregion) si è visto che vi è una notevole differenza nell'accumulo di Rotundone. Questo spiega il fatto che i vini Grüner Veltliner provenienti dall'Austria siano sempre più ricchi di Rotundone rispetto a quelli provenienti dall'Alto Adige.

Biosintesi e localizzazione del Rotundone nella bacca

In una ricerca del 2011 svolta nel laboratorio di Metabolomica della Fondazione Edmund Mach è stato monitorato l'accumulo del Rotundone durante la maturazione dell'uva Vespolina, rivelando che il composto si forma dall'invasatura alla raccolta e raggiunge il massimo della concentrazione 14 giorni dopo la maturazione tecnologica. È stato anche osservato, in due diverse annate, che il meso clima influenza l'accumulo del composto, e quindi la "nota speziata" dell'uva. Le analisi hanno evidenziato che un clima più "fresco" aumenta la concentrazione di Rotundone. È stato anche dimostrato che il Rotundone si accumula quasi esclusivamente nell'esocarpo delle bacche, suggerendo che il contatto con la buccia durante la vinificazione potrebbe essere utilizzato per modulare il carattere pepato del vino rosso. Tuttavia, la resa dopo il processo di vinificazione si è dimostrata relativamente bassa, infatti solo il 10% del Rotundone presente nell'uva veniva estratto durante la fermentazione e solo il 6% veniva rimaneva nel vino imbottigliato.

Il Rotundone nello Syrah di Cortona

Fino ad oggi lo studio del contenuto di Rotundone non aveva interessato le produzioni di Syrah italiane ma grazie alla collaborazione con il Consorzio di Cortona ed alcuni piccoli produttori è nata l'idea di analizzare questo composto nei vini Shiraz di diverse annate provenienti principalmente da Cortona, in Toscana, ma anche da altre regioni italiane, quali: Abruzzo, Alto Adige, Lazio e Puglia, per capire la risposta della varietà in funzione delle diverse caratteristiche pedoclimatiche. Lo studio sulla presenza del Rotundone nei vini cortonesi è stato oggetto della tesi triennale in viticoltura ed enologia del dottor Stefano Tiefenthaler che ha campionato oltre 60 campioni di vino provenienti da diverse aziende (tabella 1). Il lavoro di tesi, oltre alla parte analitica, ha focalizzato l'attenzione sulla raccolta di dati meteorologici, principalmente temperature e piovosità, nella zona di Cortona. Questi dati si sono rivelati importanti per spiegare i risultati ottenuti in quanto, come già riportato sopra, sono dei fattori chiave nella sintesi e nell'accumulo di Rotundone nella bacca. Attraverso il SIR (settore idrologico e Geologico Regionale) è stato possibile recuperare i dati meteo storici delle annate prese in considerazione ovvero dalla 2012 fino alla 2019. Il periodo più interessante è il periodo vegetativo partendo dal germogliamento arrivando fino alla raccolta in quanto alcuni ricercatori hanno osservato che la quantità di Rotundone è influenzata dal clima durante tutta la stagione vegetativa. Essendo molto difficile recuperare i dati dei

	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Cantina A						4.57±1.05		49.3±2.7
Cantina B				4.48± 1.32				15.6±0.56
Cantina C					4.06±2.15	1.16±0.68		
Cantina D				2.03±1.26				4.74±1.79
Cantina E		7.65±1.03	16.6±2.9	6.57±2.38	15.5±2.7		6.17±0.63	4.17±0.88
Cantina F		6.10±1.51	26.3±2.5	5.29±1.06		12.7±2.3	3.36±0.40	
Cantina G							3.34±1.47	
Cantina H							11.9±4.47	6.07±1.58
Cantina I	8.98±1.07	6.31±1.77		4.31±0.59	3.19±1.01			2.93±1.87
Cantina L			58.5±2.0	10.1±2.1	30.5±5.2	3.57±0.29		6.60±4.46
Cantina M			24.5±0.1	15.9±2.6	36.2±1.3	6.22±1.73	11.9±1.9	8.37±0.51
Cantina N		31.3±4.4			4.49±0.76	8.12±0.72	6.04±0.85	8.46±0.76

Tabella 1: contenuto di Rotundone (ng/L) nei vini delle cantine di Cortona

vari periodi fenologici, è stato deciso di prendere in considerazione il periodo che va dal 1° aprile fino al 10 ottobre. Dai grafici (fig 2a) possiamo notare che le annate più calde sono state la 2017 (con una temperatura media superiore ai 21 °C e temperature massime di 41 °C), la 2018 (con una temperatura media di 20.8°C e

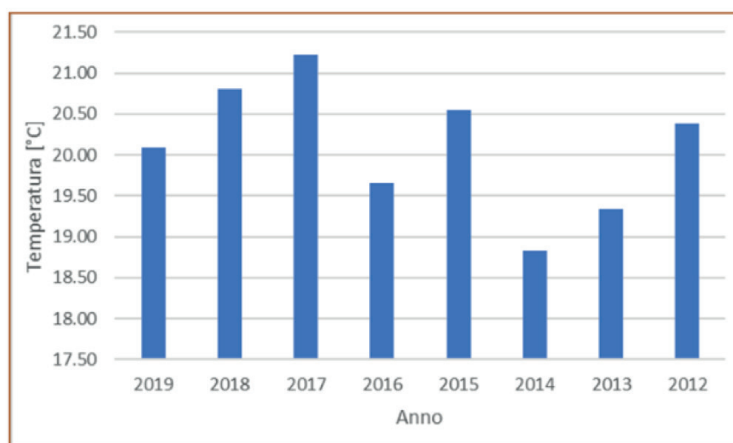


Fig. 2a - Medie delle temperature nella zona di Cortona nelle annate considerate

temperature massime di 36 °C) e la 2015 con temperatura media di 20.6 °C e massima di 38 °C. Le annate più fresche sono state invece la 2014, la 2013 e la 2016 con temperature medie sotto i 20 °C. Il grafico delle precipitazioni (fig. 2b) evidenzia il fatto che le annate più calde sono anche quelle con le precipitazioni minori con soli 200 mm nell'annata 2017. I risultati analitici confermano che il Rotundone è presente a concentrazioni più elevate nelle annate più fresche, nel 2014 tutti i

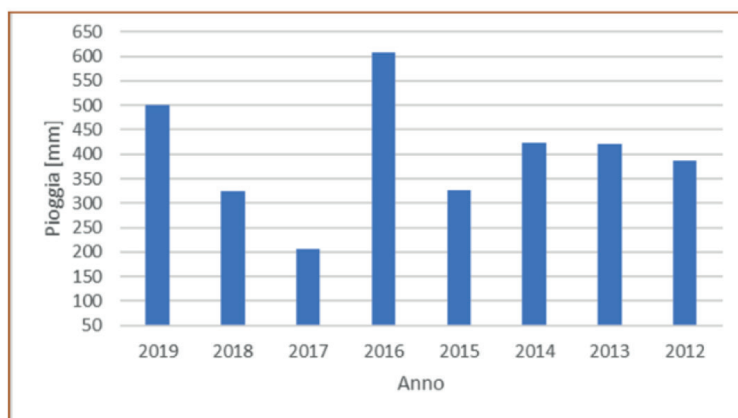


Fig. 2b - Medie delle precipitazioni nella zona di Cortona nelle annate considerate

vini delle cantine prese in considerazione (M, F, L, E) avevano un contenuto sopra soglia tra i 20 e i 58 ng/L, nel 2016 troviamo le concentrazioni più elevate nei vini di due cantine (M, L) con contenuti tra i 30 e i 40 ng/L mentre nelle annate 2017, 2018 e 2015 tutti i vini erano sotto la soglia olfattiva. Per alcune cantine è stato possibile analizzare più annate e questo rende ancora più evidente l'effetto del clima. La fig. 3 mostra come, per tutte le cantine, le annate più speziate siano state la 2014 e la 2016. Si può anche notare che i vini della stessa annata, ma di aziende diverse hanno differenti quantità del sesquiterpene sebbene il clima risulti essere lo stesso. Una possibile spiegazione di questo riguarda il metodo di produzione delle uve dato che la degradazione del Rotundone nella bacca è influenzata dall'esposizione del grappolo. Pertanto, sfogliature più o meno decise anziché più o meno precoci possono influenzare notevolmente la quantità di Rotundone presente. Un altro fattore chiave che determina la quantità presente nei vini finiti riguarda le scelte enologiche adottate durante la vinificazione. A tal riguardo già esperienze dei primi anni duemila avevano evidenziato che macerazioni più lunghe si traducono in maggior concentrazioni nel vino e che alcune operazioni come la filtrazione possono incidere sulla perdita della molecola.

L'analisi strumentale del Rotundone

Il Rotundone è stato estratto dal vino utilizzando la tecnica di estrazione in fase solida con cartuccia Bond Elut PPL 200 mg, 3 mL, 50 / PK (Agilent Technologies Italia) ed è stato quantificato in GC-MS-MS utilizzando il metodo. Il metodo prevedeva di aggiungere 20 µL di soluzione di standard interno (Rotundone d₅ 10 mg/L in etanolo) in 50 mL di vino, che è stato quindi eluito in una cartuccia Bond Elut precedentemente condizionate con 4 mL di diclorometano, 4 mL di metanolo e 4 mL

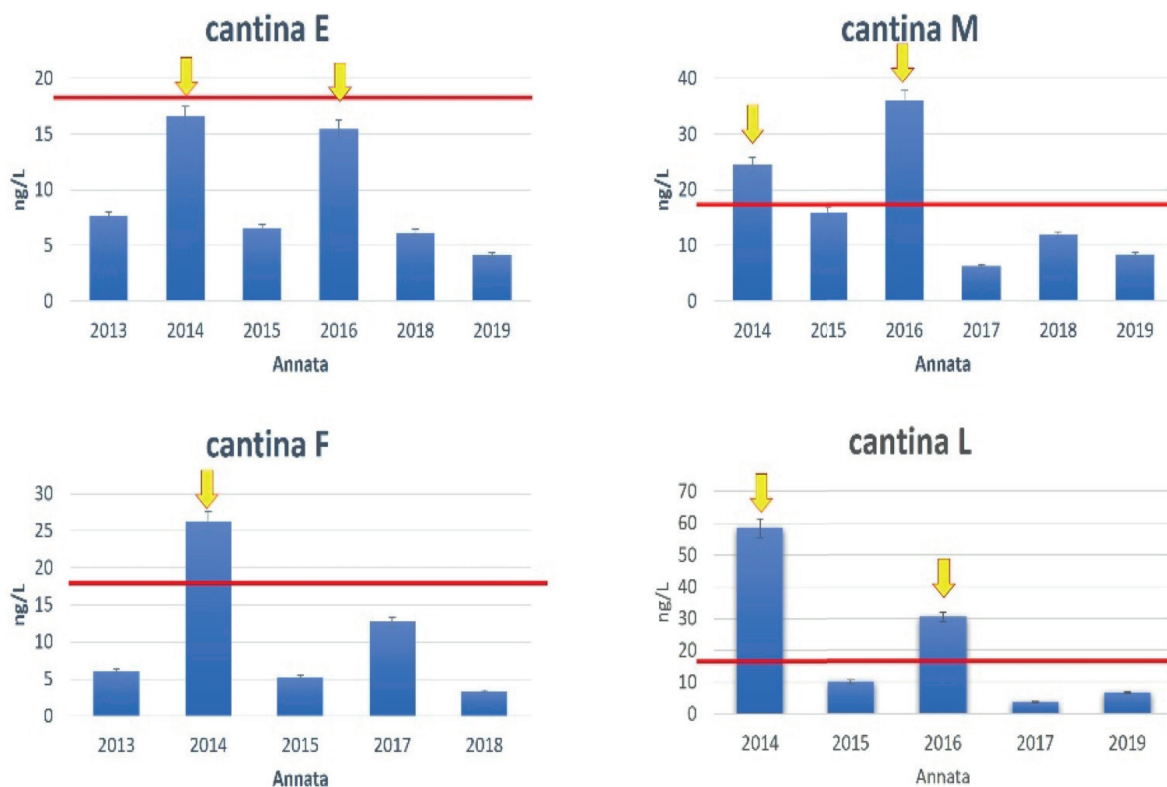


Fig. 3 - Possibile effetto annata per il contenuto di Rotundone (ng/L) nei vini provenienti dalla stessa azienda (in rosso la soglia olfattiva del Rotundone pari a 16 ng/L)

di una soluzione idroalcolica contenente il 12% (v/v) di etanolo. Dopo l'eluizione del campione la fase di lavaggio è stata effettuata con 5 mL di acqua milliQ e con 20 mL di una soluzione acquosa contenente metanolo (70% (v/v) e 1% di NaHCO_3 . Dopo aver asciugato le cartucce per 20 minuti, si è eluito con 2 mL di esano contenente il 25% (v/v) di etere etilico. L'estratto ottenuto è stato concentrato fino a 200 μL mediante un leggero flusso di azoto. Sono state effettuate tre repliche per ciascun campione. L'analisi strumentale dell'estratto è stata effettuata utilizzando un gascromatografo Trace GC Ultra, abbinato ad uno spettrometro di massa TSQ Quantum XLS (Thermo Electron Corporation, Waltham, MA) e con un autocampionatore Triplus (Thermo Electron Corporation, Waltham, MA). La colonna cromatografica utilizzata è stata una VF-WAXms (Varian, Inc., USA), delle dimensioni 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm di spessore del film. L'iniezione è avvenuta con un iniettore a 250 °C in modalità splitless con Surge, iniettando 1 mL di estratto. Si è utilizzato elio (purezza 5.5) come carrier gas con un flusso pari a 1.20 mL/min, mantenuto costante durante tutta la durata dell'analisi. Programma di temperatura del forno: 4 minuti a 80°C, 8°C/min fino a 220°C, 1 minuto e 15°C/min fino a 250°C per 10 minuti; durata complessiva 30 minuti. Temperatura della transfer line: 250 °C. Lo spettrometro di massa è stato utilizzato con una sorgente EI riscaldata a 250°C, acquisendo in modalità massa-massa. Le transizioni acquisite sono state 218>161 e 218>163 per il Rotundone e 222>165 e 223>166 per il Rotundone deuterato. La curva di calibrazione è stata acquisita analizzando un vino rosso non speziato aggiunto di Rotundone nel range di concentrazione 5-500 ng/L. I dati acquisiti e le analisi sono stati ottenute usando il software Xcalibur Workstation.

Conclusioni

Il Rotundone è un composto presente in molte varietà alle quali conferisce una nota speziata. Si è visto che la biosintesi di questo composto è favorita da climi freschi e da un posticipo della raccolta e che cloni diversi possono accumulare quantità diverse di questo composto. Da questo primo studio del vino Syrah nella zona di Cortona è emerso che vi sono concentrazioni molto variabili di Rotundone, le quali appaiono essere influenzate principalmente dai dati climatici e infatti si notano anche delle diversità tra gli anni presi in considerazione. Purtroppo, non è stato per ora possibile raccogliere maggiori informazioni sull'identità clonale della varietà e sui metodi di produzione sia delle uve che dei vini. Prendendo in considerazione la zona di Cortona si può notare che le annate 2014, 2016 e 2019 si caratterizzano da una temperatura media più fresca e con maggiori precipitazioni rispetto alle altre annate comportando maggiori concentrazioni di Rotundone in tali prodotti. Si può anche notare che i vini della stessa annata ma di aziende diverse hanno differenti quantità del sesquiterpene sebbene il clima risulti essere lo stesso. Queste differenze potrebbero essere dovute alla gestione della chioma, al suolo ma anche alle tecniche enologiche utilizzate. Si può quindi concludere che lo Syrah italiano può presentare diversi livelli di speziatura in funzione della zona di produzione e di conseguenza del clima, tenendo sempre presente che anche la vinificazione gioca un ruolo fondamentale. Appare però doveroso sottolineare il fatto che la quantità di Rotundone dei vini non determina la qualità del vino bensì la tipicità e il rispetto dei marker sensoriali della varietà. Infine, prendendo in considerazione l'analisi di mercato, si può anche notare che l'aroma pepato dei vini non sempre è gradito dal consumatore e per questo motivo molte aziende mirano ad ottenere vini più fruttati e meno speziati al fine di avere un maggior successo di mercato.

Letteratura

Caputi, L., S. Carlin, I. Ghiglieno, M. Stefanini, L. Valenti, U. Vrhovsek, and F. Mattivi. 2011. "Relationship of Changes in Rotundone Content during Grape Ripening and Winemaking to Manipulation of the 'peppery' Character of Wine." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59 (10): 5565–71. <https://doi.org/10.1021/jf200786u>.

Culleré, Laura, Ignacio Ontañón, Ana Escudero, and Vicente Ferreira. 2016. "Straightforward Strategy for Quantifying Rotundone in Wine at NgL–1 Level Using Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography-Quadrupole Mass Spectrometry. Occurrence in Different Varieties of Spicy Wines." *Food Chemistry* 206 (September): 267–73. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.03.039>.

Geffroy, O., J. Descôtes, E. Serrano, M. Li Calzi, L. Dagan, and R. Schneider. 2018. "Can a Certain Concentration of Rotundone Be Undesirable in Duras Red Wine? A Study to Estimate a Consumer Rejection Threshold for the Pepper Aroma Compound." *Australian Journal of Grape and Wine Research* 24 (1): 88–95. <https://doi.org/10.1111/ajgw.12299>.

Geffroy, Olivier, Marco Li Calzi, Kasper Ibpfelt, Olivier Yobregat, Carole Feilhes, and Thierry Dufourcq. 2019. "Using Common Viticultural Practices to Modulate the Rotundone and 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazine Composition of *Vitis Vinifera* L. Cv. Fer Red Wines from a Temperate Climate Wine Region with Very

Cool Nights." *OENO One* 53 (4). <https://doi.org/10.20870/oeno-one.2019.53.4.2459>.

Mattivi, F., L. Caputi, S. Carlin, T. Lanza, M. Minozzi, D. Nanni, L. Valenti, and U. Vrhovsek. 2011. "Effective Analysis of Rotundone at Below-Threshold Levels in Red and White Wines Using Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry." *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 25 (4): 483–88. <https://doi.org/10.1002/rcm.4881>.

Wood, C., T.E. Siebert, M. Parker, D.L. Capone, G.M. Elsey, A.P. Pollnitz, M. Eggers, et al. 2008. "From Wine to Pepper: Rotundone, an Obscure Sesquiterpene, Is a Potent Spicy Aroma Compound." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56 (10): 3738–44. <https://doi.org/10.1021/jf800183k>.

Scarzella, A., (2017-2018) Influenza dell'ambiente di coltivazione sulla concentrazione di Rotundone nei vini

Schioppettino. Elaborato finale del Corso di Laurea Interateneo in Viticoltura ed Enologia (UniUd-Fem)

Tiefenthaler, S., (2019-2020) Determinazione della concentrazione di Rotundone nei vini Syrah italiani.

Elaborato finale del Corso di Laurea in Viticoltura ed Enologia (C3A-UniTN)

Zhang, Pangzhen, Snow Barlow, Mark Krstic, Markus Herderich, Sigfredo Fuentes, and Kate Howell. 2015. "Within-Vineyard, Within-Vine, and Within-Bunch Variability of the Rotundone Concentration in Berries of *Vitis Vinifera* L. Cv. Shiraz." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63 (17): 4276–83. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00590>.