

L'ENOLOGO

DAL 1893 LA VOCE DELLA CATEGORIA



MENSILE DELL'ASSOCIAZIONE ENOLOGI ENOTECCNICI ITALIANI
ORGANIZZAZIONE NAZIONALE DI CATEGORIA DEI TECNICI DEL SETTORE VITIVINICOLO



Perfecting enology
around the world

www.enartis.com



PADIGLIONE 15
STAND E09 F10



DOCUMENTO
TECNICO

Giorgio Nicolini
Sergio Moser
Roberto Larcher
Giuseppe Versini

*FEM-IASMA
Laboratorio Chimico
e Consulenza Enologica
San Michele all'Adige (TN)*



*Da sinistra:
R. Larcher,
G. Nicolini,
S. Moser*

CARATTERIZZAZIONE DELLA MALVASIA AROMATICA DI CANDIA COLTIVATA SULLE COLLINE PARMENSI

Si discute la disponibilità di azoto assimilabile nei mosti varietali così come il quadro dei composti aromatici in forma libera e glicosilata dei vini, oltre alla variabilità indotta sulla composizione aromatica da alcune opzioni tecnologiche quali la scelta del ceppo di lievito e l'applicazione di tecniche di vinificazione di tipo riduttivo.

Introduzione

Nel quadro vitienologico parmense le uve Malvasia aromatica di Candia giocano un ruolo non irrilevante essendo coltivate, nell'ambito della DOC Colli di Parma, nelle aree collinari tra i 200 e gli 800 m s.l.m. di 15 comuni della provincia e producendo vini - delle tipologie fermo, frizzante o spumante - di lunga tradizione ed apprezzata qualità. Il letteratura sono già presenti lavori sulle caratteristiche delle uve di

questa varietà - benché non specificatamente ancorate alla zona di Parma (Giust et al., 2005; Costacurta et al., 2005; Borsa et al., 2005) - e su quelle dei suoli dell'area parmense (Buscaroli e Zamboni, 2007). Mancano invece approfondimenti sugli aspetti di interesse più prettamente enologico.

Conseguentemente - con il supporto del Consorzio Tutela Vini Colli di Parma - in anni recenti sono stati realizzati alcuni studi indirizzati al miglioramento della com-

preensione delle caratteristiche varietali e della gestione della trasformazione enologica. Nel presente articolo si dà conto dei risultati e delle conoscenze acquisite. Verranno discussi in particolare dati relativi alla disponibilità di azoto assimilabile nei mosti varietali così come il quadro dei composti aromatici in forma libera e glicosilata dei vini, oltre alla variabilità determinata nella composizione aromatica da alcune opzioni tecnologiche quali la scelta del ceppo di lievi-

Tab. 1 - Composti volatili in vini Malvasia aromatica di Candia

<i>In forma libera</i> (µg/L)	2004 (n = 11)					2005 (n = 20)				
	min	25° per centile	mediana	75° per centile	max	min	25° per centile	mediana	75° per centile	max
metanolo (mg/L)	44	48	52	63	82	40	54	61	67	82
1-propanolo (mg/L)	8,2	11,1	11,9	21,2	34,5	6,4	11,1	14,4	20	36,2
2-metil-1-propanolo (mg/L)	6,4	24,3	42,9	47,2	54	11,4	25,4	30,3	47,3	75,2
2-metil-1-butanolo (mg/L)	8,6	35,5	42,1	49,7	55	10,2	26,2	36,8	44,1	66,2
3-metil-1-butanolo (mg/L)	38	166	212	233	267	37,7	180	207	227	337
Somma alcoli sup. (mg/L)	62,3	240	311	344	401	67,2	242	291	344	491
acetaldeide (mg/L)	15	20,8	34,6	43,5	115	15,9	24,5	31,2	47,7	124
acetato di etile (mg/L)	21,7	23,6	25,2	27,9	43	5	13	15,4	20,1	40,5
linalolo	254	281	317	380	435	97	177	271	340	483
alfa-terpineolo	22	62	74	84	117	14	42	90	104	135
geraniolo	10	26	35	105	135	16	37	56	81	203
Ho-diolo (I)	951	1199	1271	1306	1456	619	956	1049	1169	1566
Ho-diolo (II)	47	65	70	95	159	5	15	21	33	62
endiolo	34	52	57	75	89	14	63	84	134	228
alcol benzilico	10	17	20	48	79	3	19	27	51	98
esano	1129	1316	1422	1664	2046	803	1047	1263	1763	3484
trans 3-esenolo	23	36	44	48	57	25	41	57	64	129
cis 3-esenolo	14	21	29	36	60	17	32	44	52	71
2-feniletanolo (mg/L)	39	66	74	102	112	40	60	67	87	133
acetato di isobutile	11	13	24	29	134	10	20	21	29	53
acetato di isoamile	316	541	667	1011	11561	303	868	1013	1422	9082
acetato di n-esile	11	42	67	178	735	17	19	33	67	480
acetato di 2-feniletile	135	254	371	478	1433	138	248	336	619	2167
acetato 1,3-propandiolo	105	425	526	702	1024	422	608	683	808	1154
acetato 1,4-butandiolo	104	135	180	267	401	53	146	175	203	357
Somma degli "acetati"^a	533	959	1280	1669	13863	852	1153	1392	1994	10812
etil butirrato	87	197	202	242	290	87	189	225	266	420
etil esanoato	136	307	342	540	999	83	298	419	845	1120
etil ottanoato	24	486	539	768	1424	23	261	461	877	1732
etil decanoato	48	138	189	215	635	16	56	118	208	1052
Somma degli "esteri"^b	370	1121	1278	1738	3274	209	799	1213	2243	3888
3-metil-1-propanolo	46	698	879	1316	2159	83	614	1043	1180	2686

a = acetati di isobutile + isoamile + n-esile + 2-feniletile
b = butirrato + esanoato + ottanoato + decanoato di etile

to e l'applicazione di tecniche di vinificazione di tipo riduttivo.

Materiali e metodi

Il contenuto di azoto assimilabile è stato analizzato in dieci mosti della vendemmia 2004 e venti del 2005 con il metodo proposto da Nicolini et al., (2004). I contenuti di acetaldeide, acetato di etile e di alcoli superiori sono stati misurati in undici campioni di vini monovarietali 2004 ed in venti del 2005 (Gabri e

Salvagiotto, 1980; Usseglio-Tomasset e Matta, 1983).

I composti aromatici liberi e legati sono stati quantificati per GC-FID dopo fissazione su Isolute ENV+, secondo quanto proposto da Boido et al. (2003) ed esprimendo i valori come n-eptanolo (µg/L, R.F. = 1). Il 3-mercaptoesano (3MH) ed il suo acetato (3MHA) sono stati analizzati secondo Fedrizzi et al. (2007, 2008).

I campioni di vino sono stati raccolti nelle cantine di produzione alla fine della fermentazione alcolica e stoccati a 5°C fino al mo-

mento dell'analisi al fine di evitare ogni interferenza dovuta ad eventuali fermentazioni malolattiche.

Risultati e discussione

L'azoto assimilabile dei mosti. I mosti Malvasia aromatica di Candia delle colline parmensi, comparati con quelli di altri mosti italiani (Nicolini et al., 2004), sono caratterizzati da livelli di azoto assimilabile (AN; Fig. 1) veramente limitati, con mediane tra i 30 ed i 50

Tab. 2 - Composti aromatici in forma glicosilata in vini Malvasia aromatica di Candia

<i>In forma legata</i> ($\mu\text{g/L}$)	2004 (n = 11)					2005 (n = 20)				
	min	25° per centile	mediana	75° per centile	max	min	25° per centile	mediana	75° per centile	max
ossido di linalolo furanico trans	156	258	327	353	370	103	153	188	213	300
ossido di linalolo furanico cis	29	36	48	51	88	18	27	33	36	50
ossido di linalolo piranico trans	55	79	100	106	140	24	42	52	59	76
ossido di linalolo piranico cis	12	14	16	20	39	2	5	6	7	11
linalolo	63	116	217	272	393	42	64	82	104	256
alfa-terpineolo	24	41	47	63	74	35	42	48	59	149
citronellolo	8	13	15	17	27	7	12	17	27	43
nerolo	153	324	442	502	666	149	240	353	467	633
geraniolo	801	1434	1975	2159	2499	933	1392	1986	2401	3368
Ho-diolo (I)	14	28	43	61	90	7	16	25	36	58
Ho-diolo (II)	9	17	24	41	51	2	18	29	36	59
Ho-trienolo	5	10	15	18	24	5	9	12	18	36
alcol benzilico	300	346	425	544	803	211	255	359	436	489
2-feniletanolo	144	208	251	300	369	242	290	371	430	529

mg/L e valori massimi raramente superiori agli 80 mg/L. È interessante notare che i bassi livelli di AN - oltre a dare vini con aromi fruttati tendenzialmente limitati (Rapp e Versini, 1991; Nicolini et al., 2000) - in un passato non particolarmente tecnologico rendevano probabilmente più semplice che non oggi l'ottenimento di vini frizzanti con ancora un qualche residuo zuccherino utile alla conservazione della piacevole frazione aromatica terpenica varietale.

Composti aromatici dei vini

Il profilo dei composti aromatici in forma libera e glicosilata - mostrato rispettivamente in Tab. 1 e 2 - è coerente con quanto riportato in letteratura per le uve (Scienza et al., 1989; Lacombe et al., 2007). Relativamente alle forme libere - e con particolare riguardo ai contenuti di linalolo, geraniolo, alfa-terpineolo e Ho-diolo (I) - il profilo osservato colloca la Malvasia in una posizione in qualche modo intermedia tra il Moscato bianco ed il Riesling renano. Discutendo

in termini tecnologico-sensoriali sulla base dei valori delle mediane, il profilo aromatico varietale dei vini è caratterizzato da una significativa presenza di linalolo libero (300 $\mu\text{g/L}$); vi è inoltre una quantità importante di Ho-diolo I (1100 $\mu\text{g/L}$) la cui utilità in termini sensoriali è legata alla sua potenziale trasformazione durante l'invecchiamento in Ho-trienolo e ossido di nerolo, caratterizzati rispettivamente da un aroma tipo tiglio e resinoso-balsamico. Il geraniolo libero è attorno ai 40 - 60 $\mu\text{g/L}$.

Tra le forme legate (Tab. 2) si evidenzia la significativa variabilità inter-annuale del linalolo (mediane tra 80 e 220 $\mu\text{g/L}$), mentre l'elevatissimo contenuto di geraniolo (2000 $\mu\text{g/L}$) sembra essere più stabile tra le annate. Anche, il nerolo è a livelli molto alti. Sono invece decisamente limitati i contenuti di Ho-diolo (I).

In annate con vini dall'aromaticità limitata, geraniolo e nerolo legati possono costituire una interessante riserva di aroma tecnologicamente sfruttabile mediante aggiunte mirate di enzimi ad attività beta-glucosidasi (Nicolini et al., 1993). A

riguardo va però posta attenzione sia ad eccessivi spostamenti dalla tipicità, sia ad una qualche degradazione di acetati di alcoli superiori ("acetati") ed esteri etilici di acidi grassi ("esteri") che al possibile incremento di produzione di vinilfenoli in fermentazione o rifermentazione. A causa dei bassi livelli naturali di azoto assimilabile il contenuto di "acetati" e "esteri", composti di origine fermentativa responsabili delle componenti fruttate dei vini, tende ad essere piuttosto limitato (Tab. 1) e talvolta carente rispetto all'elevata intensità delle note floreali terpeniche. Per la stessa ragione il 2-feniletanolo tende ad essere elevato contribuendo ulteriormente all'aromaticità floreale poiché al di sopra della sua soglia sensoriale (25 mg/L).

In alcune Malvasie "contadine" della torrida vendemmia del 2003 - e probabilmente anche in concomitanza di macerazioni pellicolari più lunghe di quanto opportuno - si è osservata la presenza di 4-etilguaiacolo in concentrazioni superiori al 4-etilfenolo, composti entrambi più "tipici" dei vini rossi (Fig. 2). Tale rapporto

Fig. 1 - Box plot del contenuto di azoto assimilabile (mg/L) nei mosti di Malvasia aromatica di Candia di 2 annate

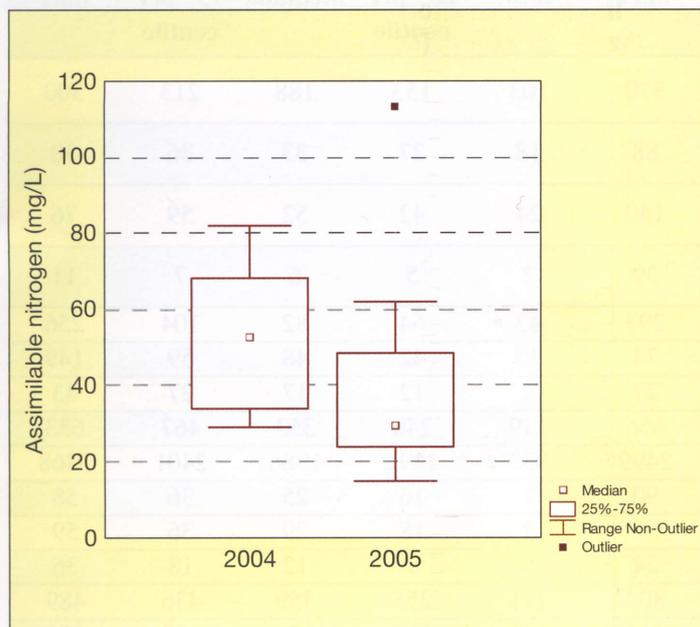
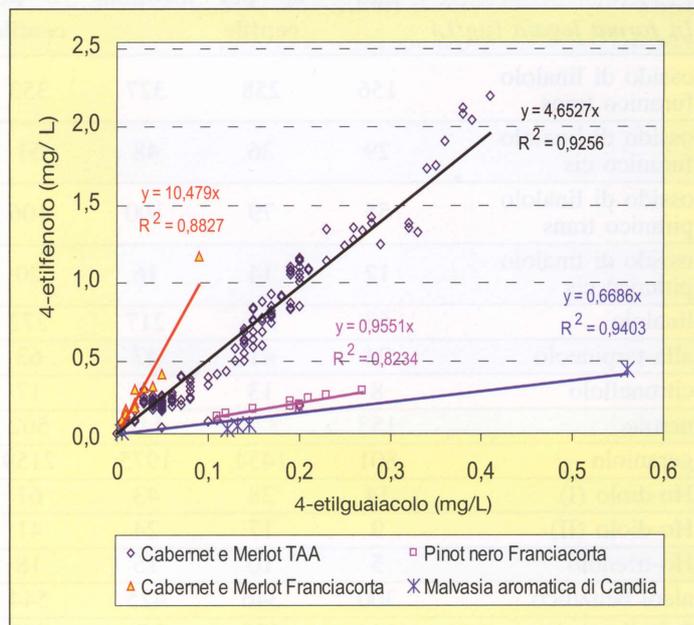


Fig. 2 - Rapporti tra 4-etilfenolo e 4-etilguaiacolo in vini Malvasia e in vini rossi di diverse varietà (Versini e al., 2005; ridisegnato)



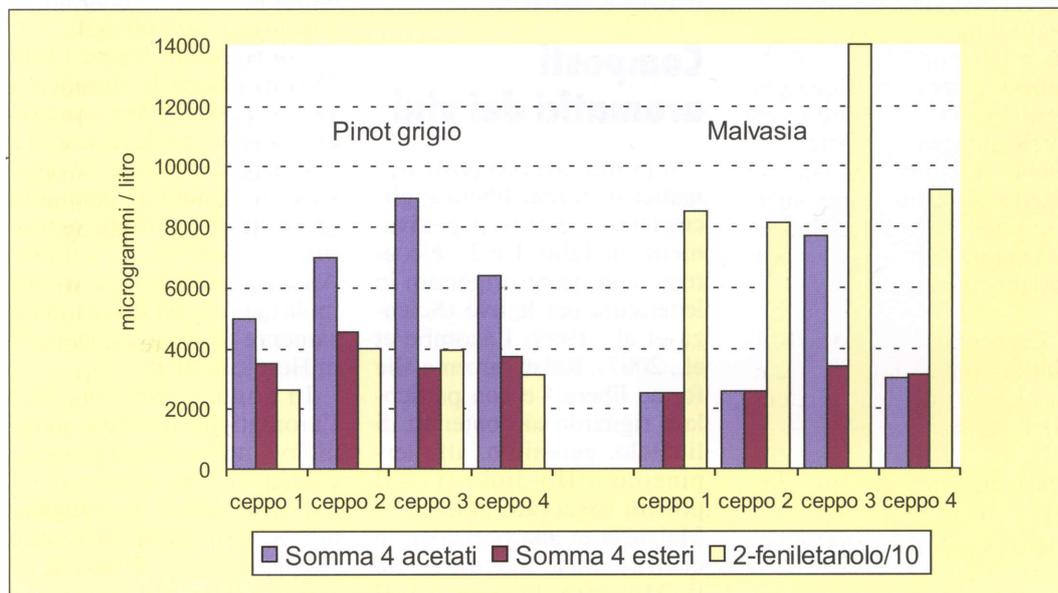
tra etilfenoli ha dimostrato di essere correlato a più elevati tenori di acido ferulico rispetto al cumarico dei mosti (Mattivi, inf. pers.) e, naturalmente, ad un qualche livello di inquinamento da *Brettanomyces* favorito anche dalla tradizionale presenza di zucchero residuo nei vini.

Alcune opzioni tecnologiche

Alcune opzioni tecnologiche possono aumentare e migliorare la componente fruttata dei vini Malvasia aromatica di Candia. Tra le più note, l'aggiunta di adeguate dosi di azoto assimilabile ed il controllo delle tem-

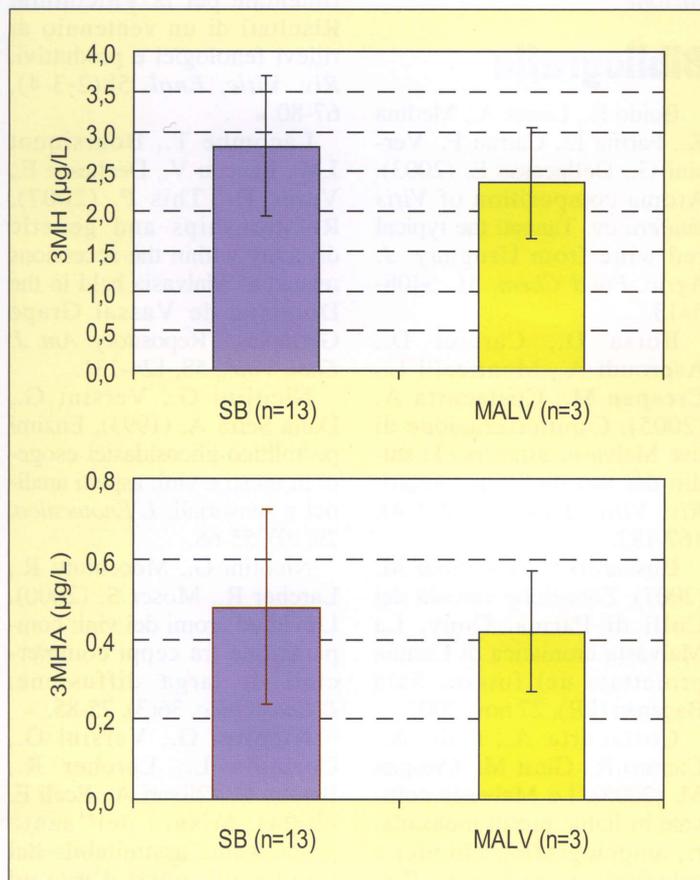
perature di fermentazione. Un'altra è la scelta di un ceppo di lievito che sia capace di produrre elevati livelli di acetati e di esteri pur in condizioni di limitata disponibilità di azoto assimilabile (Fig. 3). A questo riguardo - e al di là degli attesi maggiori livelli di composti "fruttati" e del minor 2-feniletanolo prodotti nel Pinot grigio in

Fig. 3 - Acetati, esteri (vedi Tab. 1) e 2-feniletanolo prodotti da 4 ceppi di lievito a partire da mosti Pinot grigio (220 mg/L azoto assimilabile) e Malvasia (80 mg/L azoto assimilabile)



Gli originali contenuti di 2-feniletanolo sono riportati divisi per 10 per esigenze grafiche

Fig. 4 - Contenuti medi (\pm dev.st) di 3-mercaptoesanolo (3MH) e di acetato di mercaptoesile (3MHA) in vini Colli di Parma DOC Sauvignon blanc (SB) e Malvasia aromatica di Candia (MALV) prodotti con tecnica di iper-riduzione

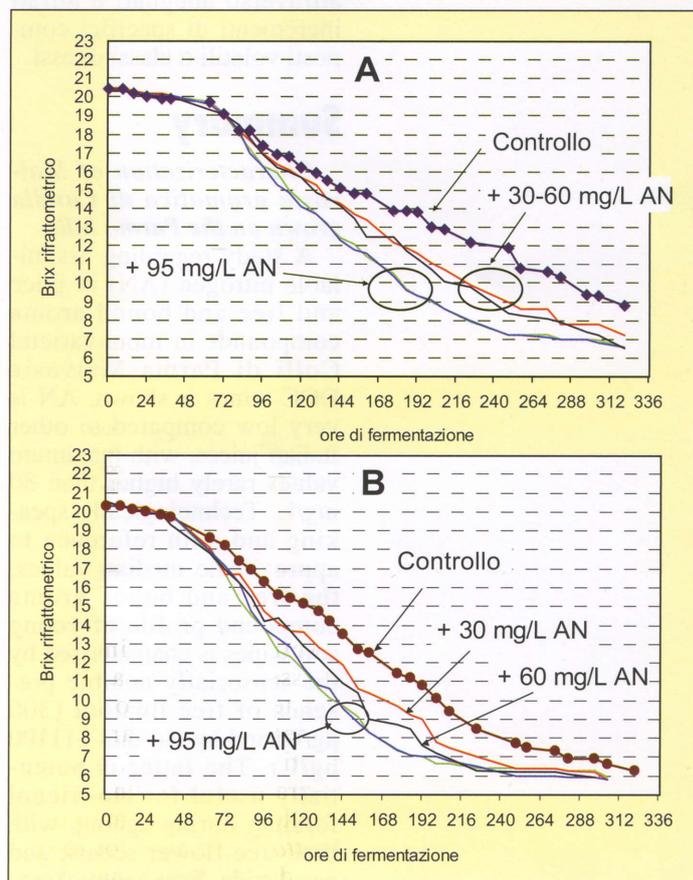


relazione al più elevato azoto assimilabile (220 mg/L) -, la Fig. 3 mostra la notevole variabilità riscontrata utilizzando 4 diversi ceppi commerciali su mosti di Malvasia dotati di ca. 80 mg/L di azoto. In particolare si osserva, ad esempio nel caso del ceppo 3, una triplicazione degli acetati e più elevati livelli non solo di esteri ma anche di 2-feniletanolo, con sicure ripercussioni sulle componenti fruttato-floreali di origine fermentativa sensorialmente percepibili.

La tecnica di iper-riduzione. Come è noto, la tecnica di iper-riduzione contempla la copertura con CO₂, Ar o N₂ in tutte le fasi del processo di vinificazione dall'uva in avanti, oltre che l'aggiunta di acido ascorbico e solforosa sulle uve e l'utilizzo di alcuni ceppi di lievito già ben pubblicizzati

sul mercato per loro peculiari attività liasi a carico di precursori aromatici di composti solforati olfattivamente interessanti. La realizzazione di protocolli di vinificazione in iper-riduzione - i cui risultati sono stati da noi valutati in termini di produzione di 3-mercaptoesanolo (3MH) e acetato di 3-mercaptoesile (3MHA) - ha dimostrato che anche con la Malvasia aromatica di Candia si possono ottenere risultati simili a quelli osservati su Sauvignon blanc (Fig. 4). I due composti citati sono caratterizzati da soglie olfattive particolarmente basse e piacevoli sensori fruttato-agrumati che ricordano il pompelmo e possono essere prodotti in quantità sensorialmente percepibile anche in Malvasia. Va tuttavia posta una certa attenzione al fatto che i vini di questa varietà aromatica sono già naturalmente ricchi

Fig. 5 - Andamenti fermentativi di un mosto di Malvasia aggiunto di 50 g/hL di 4 differenti coadiuvanti di fermentazione e inoculato con un ceppo di lievito nutrizionalmente esigente (A) e con uno meno esigente (B)



di polifenoli e che la tecnica iper-riduttiva tende a portarne ulteriormente in alto i contenuti, con ciò rischiando di accentuare anche le note amare. A questo riguardo va tenuta in conto l'opportunità di intervenire con collaggi (es. gelatine, caseinati ...) o prodotti ad attività proteico-simile (es. PVPP ...) e di gestire oculatamente la sosta sulla feccia di lievito, strategie utili anche per minimizzare il rischio di "pinking".

Fermentazioni stentate. L'aggiunta di azoto assimilabile ai mosti, oltre ad elevare la produzione di esteri e di acetati, può minimizzare il rischio di fermentazioni stentate. La Fig. 5 mostra come l'uso di un ceppo di lievito nutrizionalmente esigente (A, controllo) possa tradursi in fermentazioni stentate, mentre un ceppo meno esigente (B, controllo) sia in

grado di portare regolarmente a fondo la fermentazione. In ogni caso, a maggiori apporti di azoto assimilabile corrispondono andamenti fermentativi più rapidi rispetto ai controlli. I coadiuvanti utilizzati avevano concentrazioni crescenti di azoto assimilabile (AN) bilanciato diversamente tra fosfati, solfati e altre forme.

Considerazioni conclusive

Lo studio di caratterizzazione varietale presentato ha focalizzato i composti tecnologicamente e sensorialmente più importanti per i vini Malvasia aromatica di Candia. Ha mostrato inoltre come adeguate scelte tecnologiche possano da una parte contribuire a minimizzare eventuali problemi legati alla tipica limitatezza di azoto

assimilabile della varietà coltivata sui colli di Parma e dall'altra a migliorarne sia l'intensità che la complessità degli aromi fruttati dei vini attraverso adeguati e mirati incrementi di specifici composti volatili o classi di essi.

Summary

Characterization of Malvasia aromatica di Candia grown on the Parma hills.

A study regarding assimilable nitrogen (AN) in juice and free and bound aroma compounds in monovarietal Colli di Parma Malvasia DOC wines is shown. AN is very low compared to other Italian juices, with maximum values rarely higher than 80 mg/L. Technologically speaking and with reference to approximate median values, the free and bound aroma compound profile of young still wines is characterised by the sensorially notable presence of free linalool (300 µg/L) and by Ho-diol I (1100 µg/L). The latter is potentially useful for Ho-trienol forming during ageing, with lime-tree flower scents, and neroloxide. Free geraniol ranges from 40 to 60 µg/L. Glicosidically bound linalool shows substantial inter-annual variability (medians between 80 and 220 µg/L), while the very high content of geraniol (2000 µg/L) seems to be more stable. As a consequence of low AN, the natural content of higher alcohol acetates (acetates) and fatty acid ethyl esters (esters) is low and sometimes lacking compared to the high terpenic floral intensity. The choice of a suitable yeast strain has made it possible to triplicate acetates and significantly increase esters, while right adjuvants have minimised languishing fermentations. The reductive winemaking technique has produced 3-mercaptohexan-1-ol and 3-mercaptohexyl acetate in sensorially useful amounts. ■

Ringraziamenti. Gli autori ringraziano il Consorzio

Tutela Vini Colli di Parma DOC per il supporto economico e i colleghi Bruno Fedrizzi, Fulvio Mattivi e Silvia Carlin per la gentile collaborazione.

Bibliografia

Boido E., Lloret A., Medina K., Fariña L., Carrau F., Versini G., Dellacassa E. (2003). Aroma composition of *Vitis vinifera* cv. Tannat: the typical red wine from Uruguay. *J. Agric. Food Chem.* 51, 5408-5413.

Borsa D., Carniel D., Asproudi A., Monticelli L., Crespan M., Costacurta A. (2005). Caratterizzazione di uve Malvasia attraverso lo studio dei metaboliti secondari. *Riv. Vitic. Enol.*, 58(2-3-4), 167-182.

Buscaroli C., Zamboni M. (2007). Zonazione viticola dei Colli di Parma. Conv. La Malvasia aromatica di Candia proiettata nel futuro, Sala Baganza (PR), 27 nov. 2007.

Costacurta A., Calò A., Carraro R., Giust M., Crespan M. (2005). Le Malvasie coltivate in Italia: profili molecolari, ampelografici, chimici e relazioni di pedigree. *Riv. Vitic. Enol.*, 58(2-3-4), 55-65.

Fedrizzi B., Versini G., Lavagnini I., Badocco D., Nicolini G., Magno F. (2008). Hyphenated gas chromatography-mass spectrometry analysis of 3-mercaptohexan-1-ol and 3-mercaptohexyl acetate in wine. Comparison with results of other sampling procedures via a robust regression. *Anal. Chim. Acta* 621, 38-43.

Fedrizzi B., Versini G., Lavagnini I., Nicolini G., Magno F. (2007). Gas chromatography - mass spectrometry determination of 3-mercaptohexan-1-ol and 3-mercaptohexyl acetate in wine. A comparison of headspace headspace solid phase microextraction and solid phase extraction methods. *Anal. Chim. Acta*, 596, 291-297.

Gabri G., Salvagiotto R. (1980). Dosamento gas-cromatografico simultaneo della acetaldeide, del metanolo, dell'acetato e del lattato d'etile, e degli alcoli superiori nei distillati alcolici. *Vini d'Italia*, 124,

37-43.

Giust M., Costacurta A., Carraro R., Aggio L., Morbin E. (2005). Le Malvasie nella collezione dell'Istituto Sperimentale per la Viticoltura. Risultati di un ventennio di rilievi fenologici e produttivi. *Riv. Vitic. Enol.* 58(2-3-4), 67-80.

Lacombe T., Boursiquot J.M., Laucou V., Dechesne F., Varès D., This P. (2007). Relationships and genetic diversity within the accessions related to Malvasia held in the Domaine de Vassal Grape Germplasm Repository. *Am. J. Enol. Vitic.*, 58, 124-131.

Nicolini G., Versini G., Dalla Serra A. (1993). Enzimi pectolitico-glicosidasi esogeni in mosti e vini: aspetti analitici e sensoriali. *L'Enotecnico*, 29(10), 55-68.

Nicolini G., Mocchiutti R., Larcher R., Moser S. (2000). Lieviti ed aromi dei vini: comparazione tra ceppi commerciali di larga diffusione. *L'Enotecnico*, 36(3), 75-85.

Nicolini G., Versini G., Corradin L., Larcher R., Beretta C., Olivari A., Eccli E. (2004). Misura dell'azoto prontamente assimilabile dal lievito nei mosti d'uva ed esempi di applicazione. *Riv. Vitic. Enol.*, 57, 13-27.

Rapp A., Versini G. (1991). Influence of nitrogen compounds in grape on aroma compounds of wines. In: *Proc. Int. Symp. on Nitrogen in Grapes and Wines*, Seattle, Washington, USA, 18-19 June 1991, J.M. Rantz ed., ASEV publ., 156-164.

Scienza A., Versini G., Mattivi F. (1989). Il profilo aromatico ed antocianico dell'uva e del vino di Moscato rosa. *Atti Acc. Ital. Vite Vino*, 41, 159-182.

Usseglio-Tomasset L., Matta M. (1983). Valutazione dei risultati di un'analisi gascromatografica collaborativa degli alcoli superiori nelle grappe. *Boll. Chim. Lab. Prov.*, 34, 185-207.

Versini G., Sicurelli A., Moser S., Carlin S., Dalla Serra A., Barchetti P. (2005). Tenori e rapporti relativi degli etilfenoli in vini di diversa origine varietale. *Enoforum 2005*, Piacenza, 21-23 marzo.