

COMPOSIZIONE CHIMICA ED EVOLUZIONE DEL PROFILO AROMATICO DI SPUMANTI RIBOLLA GIALLA PRODOTTI CON DIVERSI METODI DI RIFERMENTAZIONE

Voce S.*, **Battistutta F.***, **Tat L.***, **Sivilotti P.***, **Comuzzo P.***

*Università degli Studi di Udine, Dipartimento di Scienze Agroalimentari, Ambientali e Animali, via Sondrio 2/A, 33100, Udine
sabrina.voce@uniud.it

Introduzione

La Ribolla Gialla è una varietà autoctona a bacca bianca originaria dell'Europa orientale, attualmente coltivata in Friuli Venezia Giulia e in Slovenia. Essendo la zona di coltivazione molto limitata, in letteratura si ritrovano pochi lavori scientifici, la maggior parte dei quali concentrati sull'origine del vitigno e sulle caratteristiche delle uve (Rusjan et al., 2010, De Lorenzis et al., 2013; Imazio et al., 2014; Imazio et al., 2016), mentre poco è stato fatto a riguardo della caratterizzazione dei vini (Bavčar et al., 2011a; Bavčar et al., 2011b). Nessuno studio invece è stato condotto per la caratterizzazione del vino spumante di Ribolla Gialla.

L'interesse crescente nei confronti di questo vitigno è legato a diversi fattori: 1) l'inserimento della varietà Ribolla Gialla per la produzione di vini a denominazione di origine controllata (D.O.C. Collio e D.O.C. Friuli Colli Orientali); 2) l'attitudine della varietà alla produzione, oltre che di vini fermi, anche della tipologia spumante; 3) l'attitudine del consumatore a preferire vini con forte legame al territorio di origine. Ciò ha portato negli ultimi anni ad un aumento della superficie destinata alla coltivazione di questo vitigno: da circa 370 ettari nella vendemmia 2015 ha superato abbondantemente i 1000 ha negli ultimi anni .

Le uve Ribolla Gialla sono caratterizzate da un buona acidità costituzionale, che le rende adatte alla produzione di vini spumanti di qualità; per contro, sono povere di composti aromatici varietali, presenti perlopiù in forma glicosilata e comunque al di sotto della rispettiva soglia di percezione; pertanto il profilo sensoriale dei vini ottenuti è principalmente influenzato da composti volatili che si sviluppano nelle diverse fasi della vinificazione (pre-fermentazione, fermentazione primaria e/o secondaria, post-fermentazione), in particolar modo alcoli superiori, acidi grassi e esteri.

Il metodo più comunemente utilizzato dai produttori friulani per la produzione di Ribolla gialla spumante è la rifermentazione in autoclave (metodo Martinotti). D'altro canto, esistono diverse realtà in cui si ricorre al metodo di rifermentazione in bottiglia (metodo Classico) o ad un periodo di affinamento su feccia nell'autoclave di rifermentazione (metodo Martinotti lungo), con sosta variabile dai 4 ai 10 mesi. Ciò consente la diversificazione delle tipologie di Ribolla Gialla spumante sul mercato.

Data la mancanza di informazioni relativa alle caratteristiche compositive dei vini, in particolare della tipologia spumante, l'obiettivo del presente lavoro è stato quello di: 1) confrontare diversi metodi di rifermentazione per l'ottenimento di vini spumanti; 2) caratterizzare dal punto di vista chimico e sensoriale i vini ottenuti; 3) eventualmente valutare la tecnica di spumantizzazione che meglio si adatta alle caratteristiche del vitigno.

MATERIALI E METODI

Il piano sperimentale ha previsto l'applicazione di tre metodi di rifermentazione: Martinotti breve (MB) con periodo di rifermentazione di 40 giorni, Martinotti lungo (ML), periodo di rifermentazione di 40 giorni seguito da sosta sui lieviti nella stessa autoclave di rifermentazione pari a circa 4 mesi; metodo Classico (Cl) con periodo di sosta su feccia di 11 mesi.

Per ogni tesi sperimentale, condotta in triplo, è stato utilizzato lo stesso vino base di Ribolla Gialla in purezza vinificato presso la Viticoltori Friulani la Delizia S.c.a. (Casarsa della Delizia, Pordenone). Il vino veniva addizionato di 18 g/L di zucchero e 400 mg/L di lievito secco attivo, previa reidratazione e adattamento alle condizioni del mezzo. Le rifermentazioni in autoclave (MB e ML) sono state condotte utilizzando fusti in acciaio inox dalla capacità di 9L, mentre per il metodo classico sono state utilizzate bottiglie da 0,75L; autoclavi e bottiglie sono state poste quindi in un locale a temperatura controllata (~18°C); la rifermentazione è stata monitorata mediante la valutazione del contenuto zuccherino residuo e dell'aumento della sovrappressione.

Per le tesi MB e ML, al termine della rifermentazione e/o del periodo di sosta sui lieviti, le autoclavi sono state trasferite in cella frigo a 4°C per la stabilizzazione tartarica e l'imbottigliamento è stato eseguito in condizioni isobariche. Per il metodo classico invece, al termine della fermentazione, le bottiglie sono state poste su pupitres per un periodo complessivo di 11 mesi.

Analisi di base

Sui vini spumanti ottenuti sono state condotte le principali analisi di base: zuccheri residui (g/L di glucosio), grado alcolico (% v/v), pH, acidità titolabile (g/L di acido tartarico).

Inoltre, il profilo degli acidi è stato valutato in cromatografia liquida (HPLC) con rivelatore UV; la separazione cromatografica è stata effettuata in condizioni isocratiche, utilizzando una colonna Aminex HPX-87H (Biorad) termostata a 65 °C. Il flusso era di 0,8 mL/min e il volume di iniezione pari a 20 µL.

L'analisi semiquantitativa è stata effettuata confrontando l'area dei composti individuati e l'area ottenuta dall'iniezione di standard esterni a concentrazione nota (acidi tartarico, malico, lattico, succinico, citrico, acetico).

Componente aromatica varietale e non varietale

Per quanto concerne la frazione aromatica di origine varietale, le analisi condotte hanno riguardato principalmente la frazione terpenica in forma libera e glicosilata. Per valutare entrambe le forme, è stata effettuata un'estrazione in fase solida (SPE). In aggiunta, è stata effettuata un'idrolisi enzimatica al fine di rilasciare le molecole aromatiche glicosilate. Tale processo è stato poi seguito da un'estrazione liquido-liquido (LLE). Gli estratti così ottenuti sono stati poi analizzati in gas cromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS). I composti aromatici non varietali sono stati invece determinati mediante estrazione liquido-liquido (LLE) seguita dall'analisi GC-MS (Comuzzo et al., 2018).

L'identificazione dei composti volatili è stata effettuata in via tentativa in funzione di tre parametri: 1) confronto dello spettro di massa dei composti individuati con quelli riportati nelle librerie in dotazione dello strumento; 2) confronto degli indici di ritenzione dei composti identificati con quelli riportati in

letteratura; 3) confronto dei composti identificati con standard commerciali precedentemente iniettati nelle stesse condizioni operative.

L'analisi quantitativa è stata invece condotta rapportando l'area assoluta dei picchi corrispondenti ai composti volatili di interesse con quella dello standard interno, considerando un fattore di risposta pari a 1.

Analisi sensoriale

Un panel costituito da produttori e esperti del settore enologico friulano è stato scelto per la valutazione del profilo sensoriale dei vini ottenuti. La scheda di valutazione sensoriale (profilo libero) si componeva di quattro parti: sensazioni olfattive (descrittori: floreale, vegetale secco, agrumi, lievito, mela verde, tropicale, note di ossidazione), sensazioni gustative (descrittori: acidità, astringenza, amarezza, sapidità, corpo, finezza della spuma), sensazioni retroolfattive (descrittori: liquirizia/sotolone, vegetale erbaceo, frutta secca, pietra focaia), piacevolezza generale.

Analisi statistica

Per l'elaborazione statistica dei dati è stato utilizzato il software Statistica versione 8.0.

Tutti i dati relativi alla caratterizzazione chimica dei vini sono stati sottoposti ad analisi della varianza (ANOVA), e quando il test è risultato significativo le medie sono state separate mediante il test HSD di Tukey, ($p < 0.05$), valutando inoltre l'omogeneità della varianza con il Test di Brown-Forsythe.

Inoltre, per i composti aromatici e per le analisi sensoriali è stata effettuata un'analisi delle componenti principali (PCA).

RISULTATI E DISCUSSIONE

In tabella 1 sono riportati i dati relativi ai principali parametri di base che sono risultati significativamente diversi all'analisi della varianza (ANOVA).

	MB				ML				CI			
	Medi a	±	DS		Medi a	±	DS		Medi a	±	DS	
pH	3,27	±	0,0 2	a	3,50	±	0,0 1	c	3,41	±	0,0 1	b
AT (g/L acido tartarico)	4,29	±	0,0 9	b	3,20	±	0,0 4	a	4,17	±	0,0 6	b
grado alcolico (%v/v)	11,0	±	0,1	b	10,8	±	0,1	a	11,3	±	0,0	c
zuccheri residui totali (g/L)	4,3	±	0,7	b	2,3	±	0,3	a	3,8	±	0,3	b
acido malico (g/L)	2,5	±	0,2	b	<0,1			a	0,2	±	0,0	a
acido lattico (g/L)	<0,01			a	1,5	±	0,0	b	1,5	±	0,0	b
acido acetico (g/L)	<0,1			a	0,2	±	0,1	b	0,2	±	0,0	b

Tabella 1. Composizione chimica di base dei vini spumante. MB: Martinotti breve; ML: Martinotti lungo; CI: metodo classico; DS: deviazione standard. A lettere diverse corrispondono differenze significative al test di Tukey ($p < 0,05$).

Osservando i dati sopra riportati si evidenzia chiaramente la diversa evoluzione dei tre prodotti: la tesi MB non ha svolto fermentazione malo-lattica grazie al tempo di produzione relativamente breve (40 giorni), mentre le altre due tesi (ML e CI) hanno subito tale processo portandolo a compimento.

Probabilmente ciò potrebbe essere legato alla mancata correzione del pH o alla ridotta aggiunta di anidride solforosa a livello di vino base.

Relativamente a grado alcolico e residuo zuccherino, anche se dall'analisi statistica risulta una differenza significativa tra le diverse tesi sperimentali, dal punto di vista tecnologico tale differenza appare minima.

Nella figura 1 sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi delle componenti principali (PCA) condotta considerando come variabili terpeni e C₁₃-norisoprenoidi in forma libera. La frazione aromatica varietale in forma legata non è stata considerata in quanto, essendo inespressa nei vini analizzati, ha solo un impatto potenziale sul profilo sensoriale degli stessi.

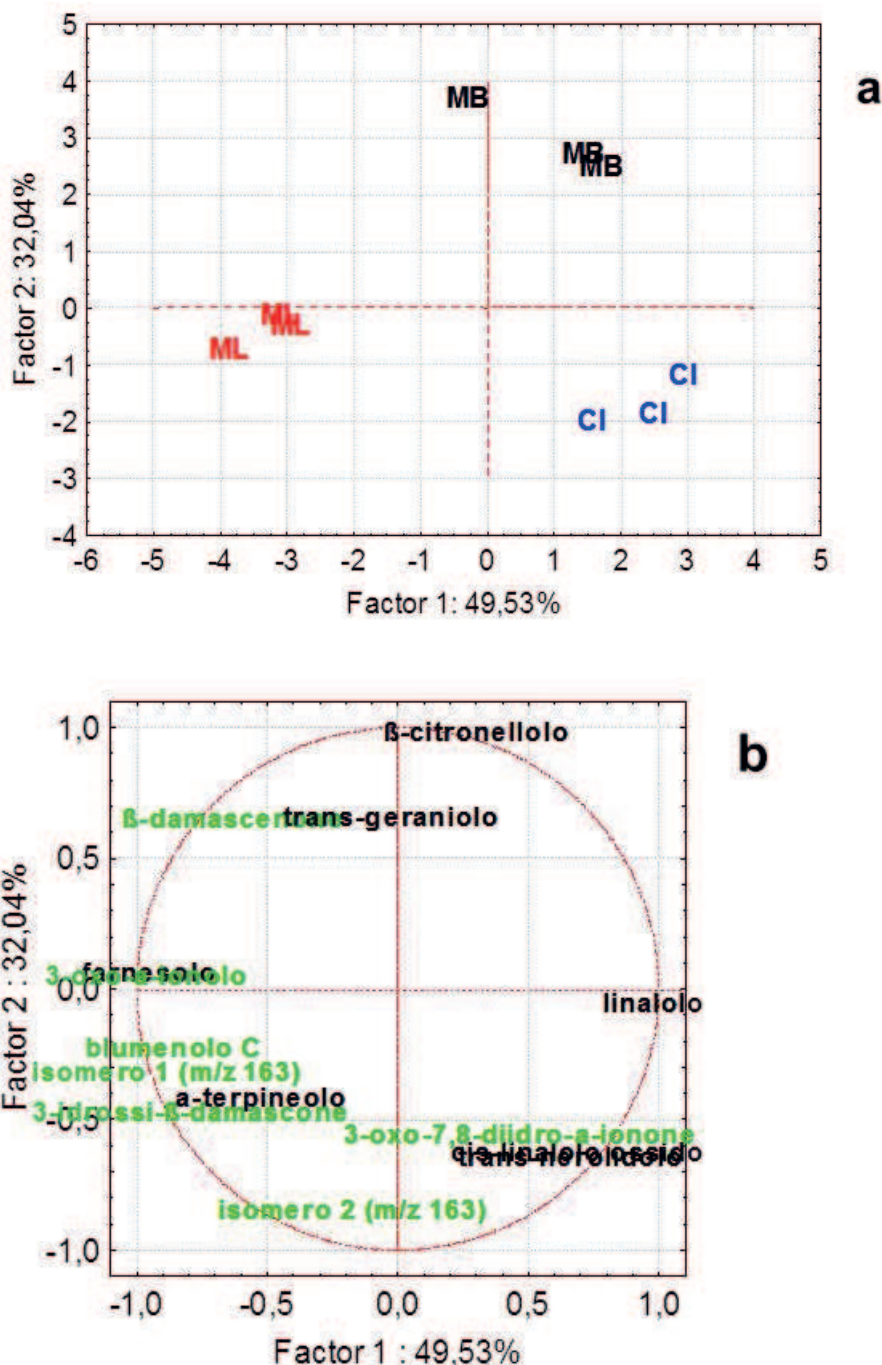


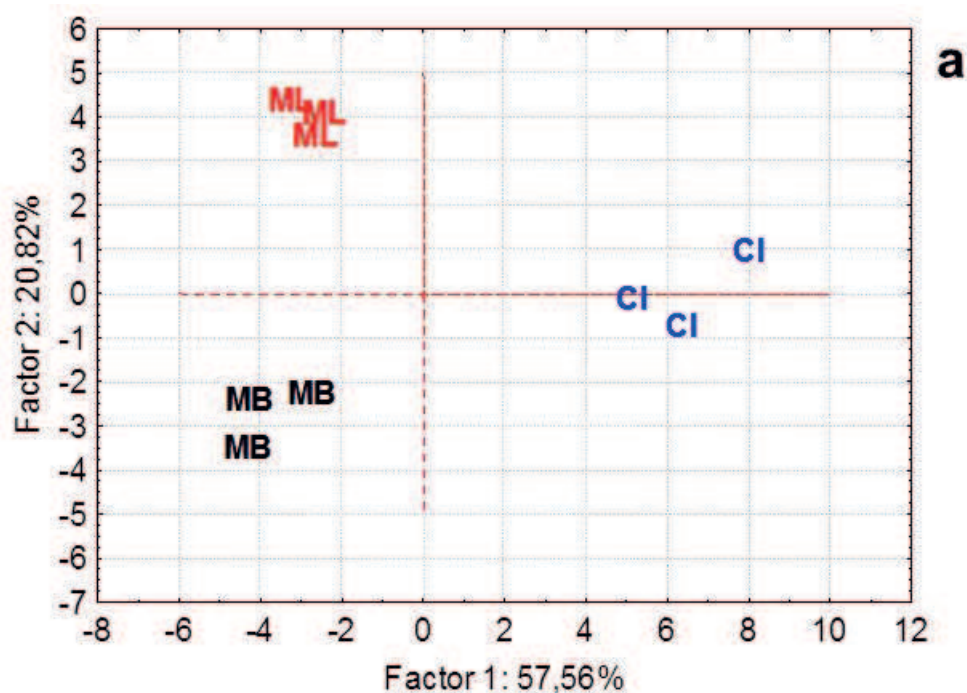
Figura 1. Risultati dell'analisi delle componenti principali effettuata considerando le concentrazioni dei composti aromatici varietali (terpeni, in nero; C₁₃-norisoprenoidi, in verde). Le proiezioni dei casi (campioni)(a) e delle variabili (composti aromatici)(b) sono riportate sul piano fattoriale.

Dalla figura è possibile notare come le tesi a confronto siano chiaramente distinte tra loro, con una buona omogeneità tra le repliche. I terpeni sembrano non essere particolarmente influenzati dalla tecnica di spumantizzazione; nella tesi MB appare predominante il trans-geraniolo insieme al β -citronellolo; il primo è il terpene riscontrato in misura più rappresentativa nelle uve Ribolla Gialla, concentrazione che comunque non supera la soglia di percezione (Voce et al., 2019).

Per gli altri terpeni identificati nelle varie tesi, la loro presenza potrebbe essere imputabile più che alla iniziale dotazione delle uve, a modificazioni chimiche (linalolo, α -terpineolo e β -citronellolo) potrebbero formarsi da alcol terpenici quali il geraniolo) o al processo fermentativo (produzione di farnesolo da parte del lievito).

I C_{13} -norisoprenoidi invece sembrano prevalere nella tesi ML. Questa classe di composti si origina principalmente per reazioni di ossidazione a carico dei precursori (carotenoidi delle uve), per cui la scarsa presenza nella tesi MB potrebbe essere legata all'incompleta ossidazione dei precursori, mentre la bassa concentrazione nella tesi CI potrebbe essere dovuta ad un effetto di adsorbimento di tali composti sui residui delle pareti cellulari dei lieviti nel corso dell'affinamento. Ad ogni modo, la concentrazione di tali composti rimane al di sotto della rispettiva soglia di percezione, non contribuendo in tal modo a definire il profilo sensoriale del vino. Fa eccezione il β -damascenone l'unico per il quale nei campioni analizzati è stata riscontrata una concentrazione (compresa tra 7 e 15 $\mu\text{g/L}$) di gran lunga superiore alla soglia di percezione (Sefton et al., 2011). Escudero et al., 2007 riportano come questo composto, oltre a conferire il caratteristico aroma di rosa, possa aumentare la percezione di alcuni esteri potenziando le sensazioni floreali e fruttate.

Nella figura 2 sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi delle componenti principali (PCA) condotta considerando come variabili i composti aromatici non varietali, rappresentati principalmente da esteri di origine fermentativa, esteri di origine chimica, acidi grassi, alcoli superiori e altri composti minori (composti carbonilici, alcoli a 6 atomi di carbonio).



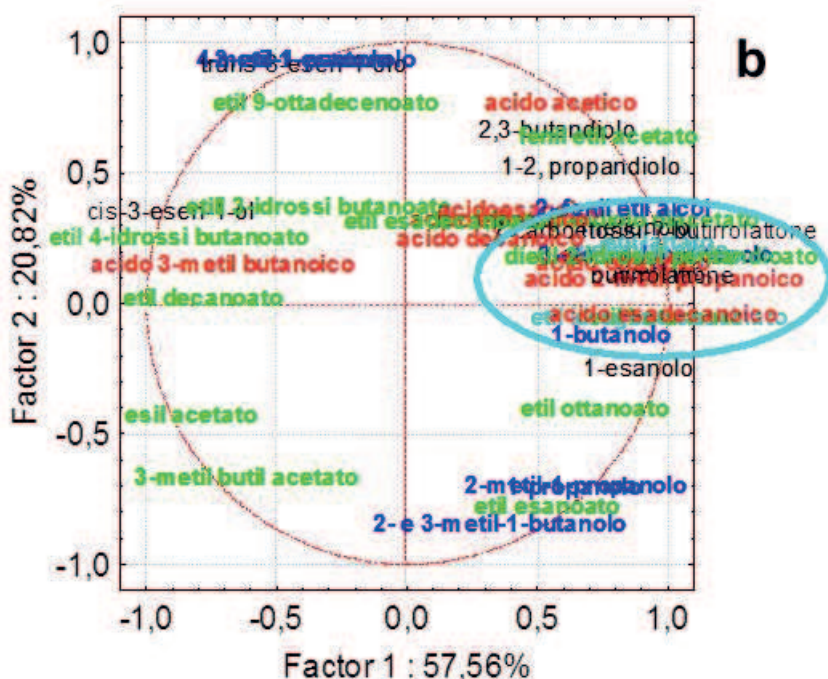


Figura 2. Risultati dell'analisi delle componenti principali effettuata considerando le concentrazioni dei composti aromatici non varietali esteri di origine fermentativa (verde), esteri di origine chimica (azzurro), acidi grassi (rosso), alcoli superiori (blu) e composti minori (nero). Le proiezione dei casi (campioni)(a) e delle variabili (composti aromatici)(b) sono riportate sul piano fattoriale

Come visto sopra, ancora una volta le tesi si differenziano tra di loro, con buona omogeneità delle tre repliche. Il profilo aromatico dei vini spumanti ottenuti riflette la tecnica di produzione. I vini spumanti della tesi MB sono risultati principalmente caratterizzata da esteri che si formano nel corso della fermentazione (es. esil acetato) in genere descritti con note floreali e fruttate; la loro presenza, in combinazione ad una maggiore acidità (tabella 1), conferisce pertanto a questi vini una maggiore freschezza. I vini ottenuti con metodo classico CI mostrano invece una maggiore concentrazione di esteri di origine chimica (es. etil lattato) che si formano durante il periodo di affinamento, oltre che una maggiore concentrazione di acidi grassi e alcoli superiori probabilmente rilasciati dalle cellule di lievito durante il processo di autolisi. I vini della tesi ML invece sembrano i prodotti meno caratterizzati dal punto di vista aromatico: ciò potrebbe essere legato a un periodo di affinamento su feccia non idoneo (forse breve) che ha probabilmente determinato un adsorbimento dei composti di fermentazione da parte della frazione insolubile delle fecce, con conseguente impoverimento del vino.

Nella figura 3 sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi delle componenti principali (PCA) condotta considerando come variabili i composti aromatici non varietali – esteri, acidi grassi, alcoli superiori e altri composti minori – e i descrittori della sensazione olfattiva valutata nel corso dell'analisi sensoriale.

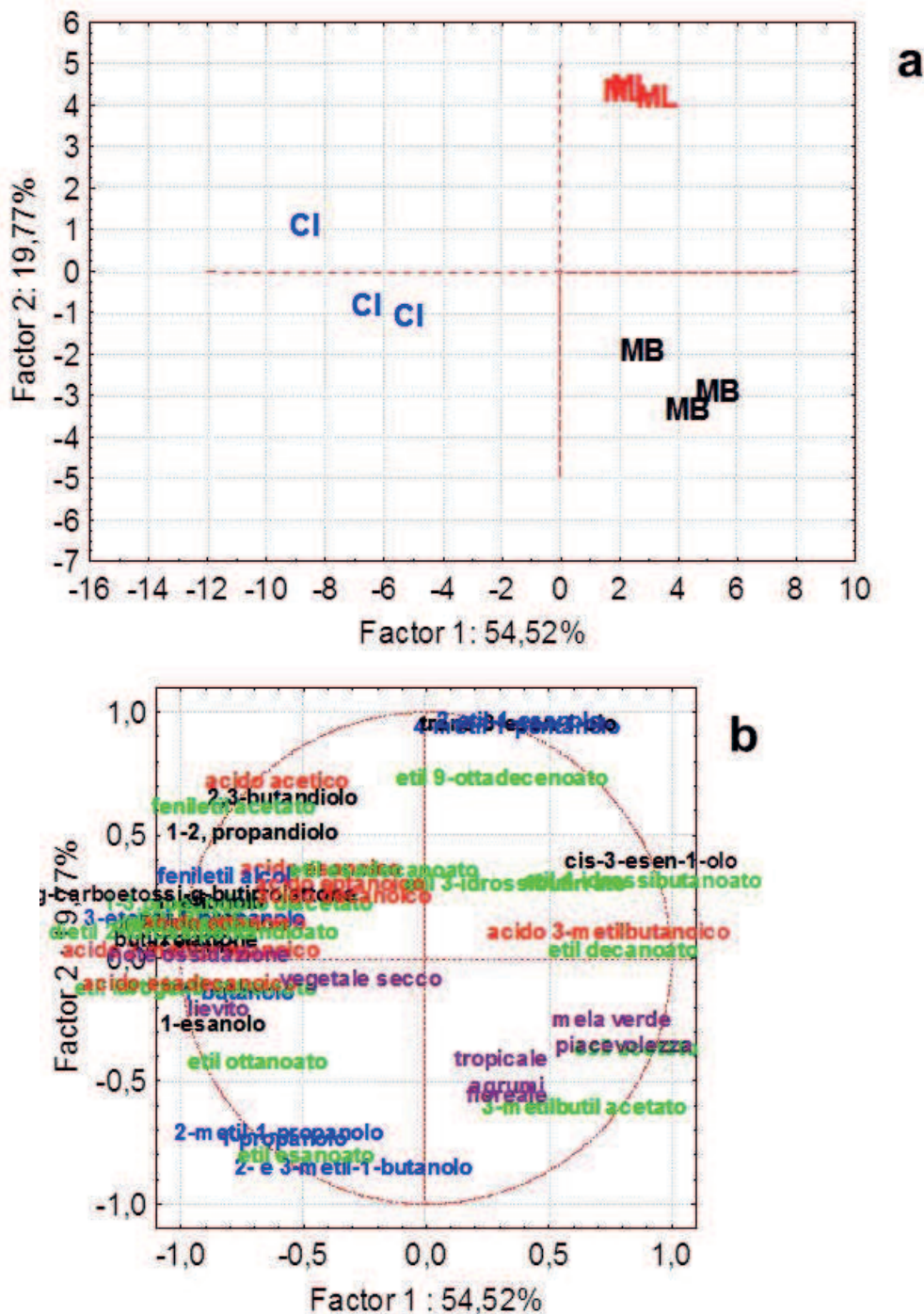


Figura 3. Risultati dell'analisi delle componenti principali effettuata considerando le concentrazioni dei composti aromatici non varietali (esteri (verde), acidi grassi (rosso), alcoli superiori (blu), composti minori (nero), descrittori della sensazione olfattiva (viola)). Le proiezione dei casi (campioni)(a) e delle variabili (composti aromatici e descrittori della sensazione olfattiva)(b) sono riportate sul piano fattoriale.

L'analisi sensoriale conferma il profilo aromatico dei vini spumanti emerso dalla caratterizzazione chimica. Infatti, i vini della tesi MB vengono descritti dai giudici con note floreali e sentori fruttati di mela verde, frutti tropicali e agrumi; ciò è legato presumibilmente alla maggiore presenza di esteri di origine fermentativa. Al contrario, i vini prodotti con metodo classico sono descritti con note di vegetale secco e lievito, probabilmente in virtù della maggiore concentrazione di acidi grassi, alcoli superiori e composti carbonilici che in genere conferiscono una maggiore complessità al vino. Il Martinotti lungo invece viene percepito come il prodotto più povero, meno caratterizzato dal punto

di vista aromatico. Infine, relativamente alla piacevolezza generale, i vini relativi alla tesi MB sembrano essere maggiormente preferiti; ciò, più che essere legato alla tecnica di spumantizzazione adottata e alle caratteristiche chimiche del prodotto finale, sembra dipendere dal personale gusto dell'assaggiatore.

Conclusioni

La varietà Ribolla Gialla si conferma essere un vitigno aromaticamente neutro, che presenta una limitata dotazione di composti varietali in forma libera e legata, ma le cui concentrazioni sono per lo più al di sotto della soglia di percezione e pertanto hanno uno scarso impatto potenziale sul profilo aromatico dei vini stessi.

Tale potenziale potrebbe essere incrementato sia attraverso l'implementazione di alcune pratiche colturali (es. defogliazione o diradamento dei grappoli) che attraverso alcune pratiche enologiche (es. macerazione o enzimaggio).

Da quanto osservato, il profilo aromatico dei vini ottenuti e di conseguenza il profilo sensoriale sembra dipendere dai composti volatili prodotti nel corso della fermentazione e dell'affinamento su feccia, rappresentati essenzialmente da esteri, alcoli superiori e acidi grassi.

Le differenze riscontrate dal punto di vista chimico e sensoriale dipendono pertanto dalla tecnica di spumantizzazione adottata: il metodo Martinotti porta a vini che si caratterizzano per una maggiore acidità e concentrazione di esteri di origine fermentativa, percepiti con note floreali e fruttate; nel metodo classico prevalgono invece alcoli superiori, acidi grassi e esteri di origine chimica che in genere conferiscono maggiore complessità al vino. Il prolungamento del metodo Martinotti, nelle condizioni testate nel presente studio ha portato ad un tendenziale impoverimento dal punto di vista aromatico e sensoriale; ciò potrebbe essere dovuto ad un periodo di affinamento su feccia non sufficientemente lungo, inadatto a garantire una buona evoluzione del prodotto.

Alla luce di quanto emerso, le diverse tecniche testate possono coesistere per la produzione di vini spumanti da uve Ribolla Gialla; non vi è dunque una tecnica di produzione - e in particolare di spumantizzazione - che meglio si adatta alle caratteristiche compositive delle uve o del vino base. La scelta della pratica enologica tuttavia condiziona enormemente le caratteristiche aromatiche e sensoriali dei vini ottenuti, pertanto deve essere dettata dall'esigenza del produttore e/o dalle preferenze del mercato.

Bibliografia

1. Rusjan, D.; Jug, T.; Štajner, N. Evaluation of Genetic Diversity: Which of the Varieties Can Be Named "Rebula" (*Vitis Vinifera* L.)? *Vitis* 2010, 49 (4), 189–192.
2. De Lorenzis, G.; Imazio, S.; Rusjan, D.; Vouillamoz, J. F.; Nikolaou, N.; Failla, O.; Scienza, A. Genetic Investigation of Grapevine Varieties 'Ribolla Gialla' (Italy), 'Rebula' (Slovenia) and 'Robola' (Ionian Islands). *Sci. Hortic.* 2013, 150, 425–431.

3. Imazio, S.; Scienza, A.; Brancadoro, L.; de Lorenzis, G.; Failla, O. Evidence for a Sympatric Origin of Ribolla Gialla, Gouais Blanc and Schiava Cultivars (V. Vinifera L.). S. Afr. J. Enol. Vitic. 2016, 35 (1), 149–156.
4. Imazio, S.; De Lorenzis, G.; Scienza, A.; Failla, O.; Vouillamoz, J.; Korosec-Koruza, Z.; Rusjan, D.; Nikolao, N. 'Ribolla Gialla' from North Eastern Italy, 'Rebula' from Northern Balkans and 'Robola' from Ionian Islands; Do They Belong to the Same Population Variety or Are They Genetically Different? Acta Hort. 2014, 1046, 645–652.
5. Bavčar, D.; Baša Česnik, H.; Čuš, F.; Vanzo, A.; Gašperlin, L.; Košmerl, T. Impact of Alternative Skin Contact Procedures on the Aroma Composition of White Wine. S. Afr. J. Enol. Vitic. 2011, 32 (2), 190–203.
6. Bavčar, D.; Baša Česnik, H.; Čuš, F.; Košmerl, T. The Influence of Skin Contact during Alcoholic Fermentation on the Aroma Composition of Ribolla Gialla and Malvasia Istriana Vitis Vinifera (L.) Grape Wines. Int. J. Food Sci. Technol. 2011, 46 (9), 1801–1808.
7. Comuzzo P.; Marconi M.; Zanella G.; Querezè M. Pulsed electric field processing of white grapes (cv. Garganega): Effects on wine composition and volatile compounds. Food Chem. 2018, 264:16–23.
8. Voce S.; Pizzamiglio G.; Masetti D.; Bigot G.; Lonardi A.; Comuzzo P.; Sivilotti P. Effects of leaf removal on aromatic precursor dynamics during maturation of Ribolla Gialla grapes (Vitis vinifera L.). BIO Web Conf. 2019, 13, <https://doi.org/10.1051/bioconf/20191303008>.
9. Sefton MA.; Skouroumounis GK.; Elsey GM.; Taylor DK. Occurrence, sensory impact, formation, and fate of damascenone in grapes, wines, and other foods and beverages. J Agric Food Chem. 2011. 59:9717–9746
10. Escudero, A.; Campo, E.; Fariña, L.; Cacho, J.; Ferreira, V. Analytical Characterization of the Aroma of Five Premium Red Wines. Insight into the Role of Odor Families and the Concept of Fruitiness of Wines. J Agric Food Chem. 2007, 55:4501-4510.

Abstract

La Ribolla Gialla è un vitigno diffuso nell'Italia nord-orientale e in Slovenia, adatto alla produzione di vini spumanti. Pochi lavori sono stati pubblicati sulla composizione degli spumanti Ribolla Gialla, nonché sulle caratteristiche che questi vini possono avere, a seconda del metodo di rifermentazione utilizzato: in autoclave (Martinotti) o in bottiglia (classico).

Lo scopo di questo lavoro è valutare, su scala pilota, l'effetto di diversi metodi di rifermentazione sull'evoluzione della composizione chimica e del profilo aromatico di spumanti Ribolla Gialla. La rifermentazione con metodo classico (CI) è stata confrontata con il metodo Martinotti, gestito con due diverse modalità: nella prima (Martinotti Breve - MB), i vini sono stati imbottigliati al termine del processo di rifermentazione; nel secondo (Martinotti Lungo - ML) l'imbottigliamento è stato effettuato dopo quattro mesi di affinamento sulle fecce di rifermentazione.

I vini spumanti prodotti con il metodo MB erano caratterizzati da note fresche e fruttate (date da una maggiore concentrazione di esteri fermentativi). D'altra parte, norisoprenoidi e esteri di affinamento erano più concentrati nei vini spumanti prodotti con i metodi ML e CI, probabilmente a causa di riarrangiamenti chimici e fenomeni di ossidazione verificatisi durante l'affinamento. Grazie alla presenza di fecce e allo sviluppo della fermentazione malolattica i vini prodotti con i metodi ML e CI hanno mostrato una composizione chimica di base simile, mentre è apparso diverso il loro profilo aromatico e sensoriale.