



Università Degli Studi Di Messina

Dipartimento di Scienze Chimiche, Biologiche, Farmaceutiche ed Ambientali

DOTTORATO DI RICERCA IN BIOLOGIA APPLICATA E MEDICINA SPERIMENTALE XXX CICLO

CARATTERIZZAZIONE ED AUTENTICITÀ DI VINI MARSALA D.O.C.

(SSD AGR/15)

Tesi di Dottorato di:

Fabrizio Cincotta

Tutor

Chiar.ma Prof.ssa *Antonella Verzera*

Coordinatore

Chiar.mo Prof. *Salvatore Cuzzocrea*

XXX Ciclo (2014-2017)

Indice

1. CAPITOLO 1: Il Vino Marsala D.O.C.	1
1.1. Il Vino Marsala DOC	2
1.2. Storia del vino Marsala	3
1.2.1. La Sicilia del Marsala	5
1.2.2. Il vino Marsala alle origini	5
1.2.3. Il rinnovamento del vino Marsala	6
1.3. La provincia viticola	8
1.4. Base ampelografica	8
1.4.1. I Catarratti	9
1.4.2. Grillo	11
1.4.3. Ansonica	13
1.4.4. Damaschino	15
1.4.5. Perricone	18
1.4.6. Calabrese	20
1.4.7. Nerello Mascalese	23
1.5. Viticoltura	25
1.6. Vinificazione	27
1.7. Caratteristiche al consumo	28
1.8. Designazione e presentazione (etichettatura)	30
1.9. Confezionamento	31
2. CAPITOLO 2: La Spettroscopia Infrarossa (IR)	33
2.1. Principi teorici di spettroscopia IR	34
2.2. Lo spettrofotometro FTIR	38
2.3. Vantaggi della spettroscopia FTIR	39
2.4. Applicazioni dell'FTIR	39
2.5. Spettroscopia FTIR e analisi del vino	41
3. CAPITOLO 3: Metodi di statistica multivariata	42
3.1. Analisi delle componenti principali (PCA)	43
3.1.1 Interpretazione dei risultati della PCA	46
3.2. Metodi di classificazione	47
3.3. Analisi di correlazione	49
3.3.1. Il coefficiente di correlazione di Pearson	49
3.3.2. Indice di similarità spettrale	50
4. CAPITOLO 4: Scopo della Tesi	51
4.1. Scopo della Tesi	52
5. CAPITOLO 5: Materiali e Metodi	53
5.1. Campionamento	54
5.2. Analisi chimico-fisiche	56

5.2.1	Densità relativa a 20 °C	56
5.2.2.	Grado alcolico	56
5.2.3	Zuccheri riducenti	56
5.2.4	Estratto secco totale	56
5.2.5	Estratto secco netto	57
5.2.6	Acidità totale	57
5.2.7	Acidità volatile	57
5.3.	Analisi FTIR	57
5.4.	Analisi della frazione volatile dei vini	57
5.4.1	Procedura SPME	58
5.4.2	Ottimizzazione della metodica	58
5.4.3	Analisi GC-MS	59
5.4.4	Analisi qualitativa GC-MS	60
5.4.5	Analisi quantitativa GC-MS	61
5.5.	Analisi Statistica	61
6.	CAPITOLO 6. Risultati e Discussioni	62
6.1.	Linea di ricerca 1: Classificazione di vini Marsala mediante spettroscopia FTIR	63
6.1.1.	Analisi chimico-fisiche	63
6.1.2.	Analisi FTIR	65
6.1.3.	Analisi Statistica	68
6.1.3.1.	Analisi delle Componenti Principali	68
6.1.3.2.	Analisi Discriminante Lineare	69
6.2.	Linea di ricerca 2: Applicazione della spettroscopia infrarossa nel controllo qualità del vino Marsala	74
6.3.	Linea di ricerca 3: Caratterizzazione dei vini base per la produzione di Marsala	75
6.3.1	Aroma del vino Marsala	76
6.3.2	Valutazione del profilo volatile dei vini base utilizzati per la produzione di Marsala <i>Oro, Ambra e Vergine</i>	82
6.3.3.	Valutazione del profilo volatile dei vini base utilizzati per la produzione di Marsala <i>Rubino</i>	99
7.	CAPITOLO 7: Conclusioni	105
7.1	Conclusioni	106
	Bibliografia	107
	Curriculum vitae	111
	Elenco delle pubblicazioni	113

CAPITOLO 1

Il Vino Marsala D.O.C.

1.1. Il vino Marsala

Il Marsala è un vino liquoroso (fortificato) prodotto in Sicilia, principalmente a Marsala, da cui trae il nome, ed in tutto il territorio della provincia di Trapani, ad esclusione dei comuni di Pantelleria, Favignana ed Alcamo. Il Marsala è stato uno tra i primi vini italiani ad aver ricevuto il riconoscimento della Denominazione di Origine Controllata (D.O.C.), nel 1969. Secondo il disciplinare di produzione esistono 29 tipi diversi di Marsala, distinti per tempo di invecchiamento, colore e contenuto zuccherino. Questi 29 tipi possono essere raggruppati in due grandi categorie:

- 1) *Marsala Vergini*: derivano da sole uve bianche e addizionato, dopo la fermentazione, con solo etanolo di origine vitivinicola e/o acquavite di vino. Il Marsala *Vergine* a sua volta può essere di due tipologie in funzione del periodo di invecchiamento:
 - Marsala *Vergine*, denominato anche “*Marsala soleras*”, con invecchiamento di almeno cinque anni;
 - Marsala *Vergine Riserva*, denominato anche “*Marsala soleras riserva*” o “*Marsala vergine stravecchio*” o “*Marsala soleras stravecchio*”, con invecchiamento di almeno dieci anni.
- 2) *Marsala Conciati*: a cui appartengono gli altri 27 tipi di Marsala ai quali, dopo la fermentazione del mosto, viene aggiunta acquavite di vino, mosto cotto (che influirà sugli aromi ed il colore del vino), mistella (o sifone; cioè una miscela di mosto d'uva tardiva e alcol che influisce sul grado zuccherino e sui profumi), e mosto concentrato (per conferire maggiore morbidezza ai quali si aggiunge etanolo per bloccare la fermentazione).

Il Marsala Conciato deve essere anch'esso sottoposto ad invecchiamento per arrivare alla commercializzazione nei seguenti tipi:

- *Marsala Fine*, minimo 1 anno di invecchiamento;
- *Marsala Superiore*, minimo 2 anni di invecchiamento;
- *Marsala Superiore Riserva*, minimo 4 anni di invecchiamento.

Ciascuna delle seguenti denominazioni dà luogo a ulteriori suddivisioni in funzione del colore (Oro, Ambra, Rubino) e del residuo zuccherino (Secco, Semisecco, Dolce).

La denominazione di origine controllata “Marsala”, “Vino Marsala” e “Vino di Marsala”, che deve essere integrata a seconda delle caratteristiche del prodotto dai qualificativi di legge “*Fine*”, “*Superiore*”, “*Superiore Riserva*”, “*Vergine*” o “*Soleras*”, “*Vergine Riserva*” o “*Soleras Riserva*”, oppure “*Vergine Stravecchio*” o “*Soleras Stravecchio*”, è riservata ai vini liquorosi, di colore *Oro*, *Ambra* e *Rubino*, che rispondono alle condizioni ed ai requisiti

stabiliti nella legge 28 novembre 1984, n. 851, nonché a quelli previsti dal disciplinare di produzione.

L'uso della suddetta denominazione è permesso solo con le qualifiche che indicano il periodo di invecchiamento minimo, il colore ed il contenuto zuccherino, espresse ciascuna, in lingua italiana o inglese (Disciplinare di produzione del Marsala, 1969).

1.2. Storia del vino Marsala

Le origini del Marsala, la sua scoperta e la diffusione della sua notorietà sono riconducibili ad una storia tanto straordinaria quanto affascinante.

La nascita del Marsala è databile nel 1773. Fu proprio in quell'anno, infatti, che John Woodhouse, commerciante di Liverpool, mentre era in cerca di ceneri di soda, veleggiava al largo della costa occidentale siciliana con il suo brigantino Elizabeth, fu indotto da una tempesta di scirocco a cercar rifugio nel porto di Marsala. Lui ed il suo equipaggio ebbero così modo di degustare il vino locale, forte e robusto, maturo e solare: il *perpetuum*.

Il vino, prodotto in Sicilia da quelle parti, veniva abitualmente invecchiato in grandi botti di buon legno. Dopo un lungo periodo, ne veniva prelevata una certa quantità, alla quale si sostituiva un quantitativo uguale di vino giovane. L'operazione si ripeteva dopo un certo numero di anni e più volte ancora. In tal maniera si assicurava nel tempo un'ammalgama sapiente tra vini uniformi di età diverse: questo procedimento continuerà "in perpetuo".

La medesima consuetudine era applicata al di là dei Pirenei, con la particolarità che tale miscelazione tra prodotti di diverse annate avviene spillando il vino da una botte situata nella fila più bassa (quella più vicina al *suelo*), che veniva ricolmata dal vino travasato per caduta dalle botti collocate nelle file (*criaderas*) superiori. Tale ingegnoso processo - divenuto poi a metodo davvero professionale ed applicato anche per il Marsala, viene chiamato *soleras* (Fig. 1.1).

Woodhouse, volle prima verificarne il gradimento del popolo britannico e ne spedì 50 pipes (412 litri ognuna) in Inghilterra, avendo l'accortezza di aggiungervi acquavite da vino, per non alterarlo durante il viaggio per mare. Ben presto ottenne la risposta: quel vino poteva sostituire il Porto o il Madera. E fu così che Woodhouse si fermò a Marsala, comprò uve e vigneti e costruì un grande stabilimento. Ben presto la fama del Marsala si diffuse, specialmente fra i connazionali del suo scopritore.

Anni dopo giunse a Marsala, nel 1812, Benjamin Ingham, all'epoca un autentico prototipo di uomo d'affari a tutto campo. Anche lui edificò una immensa "wine factory", proprio lungo

il mare a poca distanza dal pioniere Woodhouse. Con le esportazioni, Ingham fece conoscere il vino Marsala nell'America del Nord, in Brasile e persino in Australia.

Woodhouse si limitava ad acquistare e anche a produrre del vino nella zona di Marsala, aggiungendovi dello spirito di vino per alzarne la gradazione. Ma spetta a Ingham il merito di aver caratterizzato meglio il vino Marsala. Egli predispose ed emanò una circolare che portò al primo rinnovamento dell'enologia italiana. In essa, Ingham fece riferimento al grado di maturazione delle uve, al metodo di raccolta, al fare attenzione nel separare le uve bianche da quelle nere, alla fermentazione del mosto.



Figura 1.1. Botti contenenti vino Marsala posizionate secondo il metodo "soleras".

In questa storia erano entrati anche altri Inglesi, ma bisogna attendere il 1832 per trovare un nome italiano nell'elenco dei produttori del vino Marsala: è quello di Vincenzo Florio, l'uomo che, con il figlio Ignazio, non solo diede una nuova dimensione al Marsala, ma letteralmente inventò la Sicilia moderna (Papo L. e Pesenti A., 1991).

1.2.1. La Sicilia del Marsala

Una cronologia delle Ditte produttrici del Marsala non è facile da ricostruire; alcune sono scomparse, altre sono tuttora attive.

1773 – John Woodhouse

1806 – Ingham

1810 – John Hopps & Son

1832 – Vincenzo Florio

1837 – Salvatore Amodeo e Figli

1860 – Diego Rallo

1862 – Giacomo Mineo Rallo

1869 – D’Ali & Bordonaro

1875 – Vito Curatolo Arini

1880 – Carlo Pellegrino

1881 – Fratelli Lombardo

1882 – Augugliaro, Lamia & C.

1890 – Marco Catalano & C.

1893 – Ahrens & C.

Intorno al 1880 nell’intera provincia di Trapani le Aziende produttrici erano 18; nel 1900 il loro numero era salito a 40. Con l’andare degli anni le aziende situate fuori Marsala scomparvero o si trasferirono a Marsala, città ormai sede di tutte le ditte produttrici di questo vino.

Dallo scorso secolo ad oggi, tra le Aziende produttrici ricordiamo:

- Curatolo Arini Vito S.p.A.

- S.A.V.I. Florio S.p.A.

- Intorcia Francesco & Figli

- Martinez F.lli S.p.A.

- Pellegrino Carlo & C. S.p.A.

- Rallo Diego & Figli.

1.2.2. Il vino Marsala alle origini

IL vino Marsala alle origini era un prodotto non ancora standardizzato secondo un disciplinare ufficiale, pertanto ogni azienda lo produceva secondo le proprie regole. Ma qual era il Marsala di quel tempo? I tipi principali possono essere ridotti a due: *Italia* e *Inghilterra*. Per il *Marsala Italia* venivano usati vini meno alcoolici e meno colorati; era destinato al

consumo interno e all'esportazione nell'Impero Austro-Ungarico, in Francia, e nei Paesi più vicini al nostro. Ne esisteva anche il tipo *Stravecchio*.

Per il *Marsala Inghilterra*, del quale pure esisteva un tipo *Stravecchio*, si usavano vini a gradazione maggiore, più coloriti, e tagliati con maggiore quantità di vini vecchi. Il mercato cui erano destinati questi tipi era quello inglese in particolare, quello anglosassone in generale, i Paesi nordici, le Americhe, l'Australia e la Danimarca. Veniva prodotto anche un *Marsala Extra Superiore*, per il quale si usavano vini scelti, lungamente invecchiato e inoltre un *Marsala Garibaldi* o *Marsaletta dolce* (in onore di Garibaldi che, sbarcato a Marsala l'11 maggio 1860, assaggiò questo vino che gli piacque molto).

Venivano usate anche delle sigle particolari, in genere per i tipi destinati all'esportazione: *Marsala S.O.M.* (Superior Old Marsala), *Marsala O.P.* (Old Particular) e *Marsala L.P.* (London Particular).

Inizialmente il vino che poi passava all'industria del Marsala veniva in gran parte prodotto dai contadini, e già allora qualche produttore cominciava a separare le uve troppo mature e quelle di qualità scadenti. La pigiatura aveva luogo con il sistema detto del *pesta-imbotta*, se si trattava di uve bianche.

Il mosto, appena pigiato, veniva passato nelle botti, raramente nei tini, fino a riempirle per quattro quinti. Per rinforzare la gradazione e per dare al vino un gusto più forte, già durante la fermentazione o al primo travaso, i vinificatori vi aggiungevano del mosto cotto in misura variabile tra il 2,5 e il 4 %. I produttori di Marsala però preferivano, anche per ragioni economiche, acquistare i vini naturali e aggiungere in un secondo momento gli "ingredienti" per la concia, per cui questa pratica presto scomparve.

Raccolta del vino, conservazione, tagli, concia: così potrebbe essere riassunto tutto il gran lavoro per la preparazione del Marsala. Si può dire che il mosto cotto serve per dare al Marsala un maggiore corpo, mentre il sifone lo rende più forte; l'aggiunta di alcool serve soltanto per elevare, se necessario, la gradazione finale del Marsala. Questo, nelle grandi linee, è il vino Marsala d'un tempo, ma in sostanza il Marsala di sempre (*Papo L. e Pesenti A., 1991*).

1.2.3. Il rinnovamento del vino Marsala

Nella storia del vino Marsala è fondamentale il decreto ministeriale 15 ottobre 1931 sulla "Delimitazione del territorio di produzione del vino tipico Marsala", quella che poi (ed oggi) sarebbe stata chiamata D.O.C., cioè denominazione di origine controllata.

Ma nel dopoguerra, a causa di una legislazione dissennata ed altalenante, la sua immagine è stata distorta e confusa con altri liquorini deboli, aromatizzati a fantasia, prodotti e manipolati comunque ed ovunque; e da chiunque (*Consorzio di tutela del vino Marsala*). Si andava rapidamente cambiando il mondo intero e ci fu chi pensò che la modificazione potesse rendere maggiore e più immediata notorietà anche al vino Marsala. Fu così che si giunse a proporre e a esaltare il vino Marsala aromatizzato, il vino Marsala speciale alla mandorla, alla sambuca, alla fragola, al caffè, al mandarino e altri ancora. Non ci si rese subito conto che questi Marsala speciali avrebbero finito con il danneggiare l'immagine del Marsala. Si trattò di un momento e ci fu chi immediatamente cercò di porre riparo ottenendo che le antiche norme di legge venissero ripristinate, anzi rafforzate, per riportare il vino Marsala ai fastigi di un tempo (*Papo L. e Pesenti A., 1991*).

La demarcazione dei confini fu seguita da altri interventi legislativi. Nel 1950 furono stabilite per legge la qualità di uve ammesse e le caratteristiche necessarie del vino Marsala, unitamente alle regole di vinificazione e produzione, e, in ultimo, nel 1969, fu emanato il Decreto Presidenziale che sancì il "Riconoscimento della denominazione di origine controllata del Vino Marsala" unitamente al relativo disciplinare di produzione (*Consorzio di tutela del vino Marsala*).

Nel 1980 per la prima volta si parlò, in sede parlamentare, del Marsala rosso o Rubino; l'idea di produrre un nuovo Marsala per andare incontro alle esigenze dei giovani stava prendendo piede. Il progetto prevedeva inoltre il divieto di impiegare il mosto cotto in alcuni tipi di Marsala e anche questa era una innovazione notevole, che prendeva atto dell'evolversi dei tempi e dei gusti. Si giungeva così a un Marsala che potremmo definire liscio.

Nel 1984 il Marsala ha finalmente ottenuto una legge tutta sua (n.851 del 28/11/1984 *Nuova disciplina del vino Marsala*): il Parlamento della Repubblica Italiana ha così reso giustizia ad un prodotto che continua a dar lustro all'Italia.

La D.O.C. esclude i prodotti "speciali" derivati (le cosiddette creme, tra cui il Marsala all'uovo che potrà essere prodotto, purché contenga non meno dell'80% di vino Marsala in volume, avente un invecchiamento di non meno di quattro mesi, ma che dovrà assumere un'altra denominazione, e cioè "Cremovo zabaione vino aromatizzato" e "Cremovo vino aromatizzato") e rimane appannaggio dei soli tipi classici (*Fine – Superiore – Vergine*) dovendo essere invecchiato (obbligatoriamente in botti di legno pregiato: rovere o ciliegio) rispettivamente per uno, due e cinque anni (raddoppio per le "riserve") e imbottigliato unicamente nel territorio di origine (*Papo L. e Pesenti A., 1991*).

1.3. La provincia viticola

La “*Provincia viticola*” di produzione del vino Marsala ricade interamente nella cosiddetta “*Fascia del Sole*”: una nastro dorato che, sviluppandosi tra il 34° ed il 43° parallelo, dalle valli del Douro in Portogallo fino alle coste della Turchia, avvolge l'Andalusia, la Sicilia e la Grecia Insulare, facendone terre elette dei vini dolci e liquorosi, culla dell'eccellenza del Marsala e dei suoi “fratelli di sole”, *Moscato di Pantelleria* e *Malvasia delle Lipari* (*Consorzio tutela del vino Marsala*).

La conformazione orografica della zona tipica di produzione è quasi interamente pianeggiante o di lieve altitudine. I vigneti, generalmente affacciati sul mare e comunque esposti ad intensa assolazione, vengono allevati su terreni aridi, poco fertili, che possono essere anche argillosi, di origine siliceo/calcareo (a volte ricchi di terre rosse) e sabbiosi, spesso con falde superficiali (*Disciplinare di produzione del Marsala, 1969*).

Il clima è mediterraneo-insulare, con inverni anche piovosi ed estati calde ma asciutte, a volte torride a causa dei frequenti venti caldi africani, con conseguente sofferenza da parte della vite per le elevate temperature e la carenza di acqua. L'eccesso di traspirazione e la carenza d'acqua portano a una maturazione non perfezionata dell'uva, con alto grado zuccherino e bassa acidità totale. Si hanno, quindi, dei vini con elevata alcolicità e bassa acidità, di per sé idonei alla produzione del Marsala (*Papo L. e Pesenti A., 1991*).

1.4. Base ampelografica

I vini per la produzione del Marsala devono provenire dalle uve dei vitigni aventi, nell'ambito aziendale, la seguente composizione varietale:

- a) Per i Marsala Oro ed Ambra: vitigni Grillo, e/o Catarratto (tutte le varietà e tutti i cloni), e/o Ansonica (detto localmente Inzolia), e/o Damaschino;
- b) Per i Marsala Rubino: vitigni Perricone (localmente chiamato Pignatello), e/o Calabrese (localmente chiamato Nero d'Avola), e/o Nerello mascalese.

Possono concorrere fino al 30% delle uve impegnate in totale, le uve a bacca bianca provenienti dai vitigni di cui al precedente punto a) (*Disciplinare di produzione del Marsala, 1969*).

1.4.1. I Catarratti



Figura 1.2. *Grappolo d'uva Catarratto*

Si tratta del vitigno più diffuso nella provincia, occupando circa l'80% della superficie vitata. È detto anche *Castellaro* (Fig. 1.2).

I Catarratti sono una complessa famiglia di vitigni che può essere così suddivisa:

- a) *Catarratti comuni o latini*: con grado zuccherino più elevato e acidità più bassa, particolarmente adatto alla produzione del Marsala;
- b) *Catarratti lucidi* (detto anche *lustro*): 1) a grappolo spargolo – meno zuccherino e più acido; 2) a grappolo serrato – con caratteri più spiccati del precedente;
- c) *Catarratti extra-lucidi o lucidissimi*: ancora meno zuccherini e più acidi, diffusi nell'Alcamese e quindi esclusi dalla produzione del vino Marsala.

Dai Catarratti si ottengono non solo vini caldi, con l'aroma caratteristico "*marsaleggiante*", ma anche da pasto e da taglio.

- Sinonimi - "Catarratto", "Catarratto latino", "Catarratteddu", "Catarrattu lu nostru". È da considerare errato il sinonimo di "Carricante", che invece è un'altra cultivar nettamente distinta.
- Zone di coltivazione in Sicilia - coltivata intensamente nelle province di Trapani, Palermo e Agrigento.
- Cenni storici - vitigno di antichissima coltivazione, è coltivato da lungo tempo in Sicilia ed in particolare modo nella parte occidentale dell'isola. Lo descrive Cupani nel suo *Hortus Catholicus* nel 1696 e quindi il canonico Geremia nel 1835. Vitigno predominante nella seconda metà del XIX secolo, subisce una certa contrazione a inizio

'900 nella zona di Trapani a vantaggio della cultivar Grillo per recuperare però a metà del secolo scorso.

Caratteri morfologici:

- Germoglio - apice cotonoso, di colore verde biancastro con macchioline arancio rossastre al margine. Foglioline apicali (1-3), pentalobate, pagina superiore cotonosa, di colore bianco verdastro con note leggermente dorate sulla 3a fogliolina, inferiormente molto cotonose. Foglioline basali (4-6), pentalobate, pagina superiore da lanuginosa ad aracnoidea, di colore verde giallo con note bronzate (soprattutto sulla 4a fogliolina), generalmente più intense rispetto al Catarratto bianco lucido; inferiore di colore verde biancastro, lanuginosa tra le nervature, molto aracnoidea sulle nervature.
- Tralcio erbaceo - contorno da costoluto a un po' angoloso o striato, internodi di colore verde con striature rossastre sulla parte esposta al sole, parte apicale ricurva a pastorale. Viticci, bifidi, talvolta trifidi, di colore verde spesso con sfumature bronzate.
- Foglia adulta - dimensioni da medie a medio-grandi, di forma da pentagonale a orbicolare con 3-5 lobi, a volte intera; lembo piuttosto bolloso, profilo a coppa con margini ondulati e/o tormentati, spesso revoluti. Seno peziolare con bordi sovrapposti, a V stretta o, meno spesso, a lira; seni laterali superiori a U o a lira. Denti medi, di lunghezza e larghezza variabile con margini da rettilinei a rettilineo-convessi. Pagina superiore da quasi glabra a poco aracnoidea, di colore verde intenso, pagina inferiore lanuginosa tra le nervature, aracnoidea sulle nervature. Picciolo di colore verde sulla parte non esposta, verde striato di rosso su quella esposta, più corto o di lunghezza uguale alla nervatura principale mediana.

1.4.2. Grillo.



Figura 1.3. *Grappolo di uva Grillo*

Molto diffuso particolarmente nei comuni di Marsala, Erice, Mazzara, Castelvetro. Detto localmente *Riddu*. Il Grillo (Fig. 1.3) viene allevato esclusivamente ad alberello libero, su cui produce, a regime asciutto, l'uva più bella, a più alto grado zuccherino (raggiunge e supera i 25 gradi, contro i 20 del Catarratto).

- Sinonimi - "Riddu", "Ariddu".
- Zone di coltivazione in Sicilia - diffuso principalmente nella provincia di Trapani (zone di Marsala e di Mazzara del Vallo), dove costituisce il vitigno base per la produzione del vino D.O.C. "Marsala", è un po' presente nelle province di Palermo, Agrigento, Messina e Caltanissetta.
- Cenni storici - l'origine di questo vitigno è praticamente sconosciuta. Non è tra i vitigni presenti nella collezione del barone Mendola (1874) e la prima notizia relativa alla sua coltivazione in Sicilia risale al 1873 (*Spanò 1873*). Secondo alcuni autori sarebbe stato importato in Sicilia dalla Puglia dopo l'invasione della fillossera.

Caratteri morfologici:

- Germoglio - apice molto lanuginoso, di colore verde biancastro con una leggera sfumatura ramata e poche macchioline rossastre ai margini. Foglioline apicali (1-3): pentalobate, pagina superiore cotonosa, le prime due di colore verde chiaro biancastro, la terza bronzata tra le nervature e verde sulle nervature. Pagina inferiore cotonosa, di colore biancastro verde chiaro con sfumature bronzate sulla terza fogliolina. Foglioline basali (4-6): pentalobate, a volte appena eptalobate, pagina superiore da lanuginosa ad aracnoidea con note bronzate particolarmente evidenti

sulla 4^a e 5^a fogliolina. Pagina inferiore da lanuginosa ad aracnoidea, di colore verde con sfumature bronzate tra le nervature.

- Tralcio erbaceo - contorno da quasi liscio a leggermente angoloso, di colore verde con leggere striature rossastre sulla parte esposta al sole; tratto apicale ricurvo o molto ricurvo. Viticci: generalmente trifidi, mediamente lunghi (20-25 cm), di colore verde con parte terminale di colore rossastro.
- Foglia adulta - da media a grande, di forma orbicolare (più spesso) o pentagonale, generalmente pentalobata, talvolta eptalobata. Pagina superiore glabra, di colore verde intenso con punto peziolare leggermente rosato. Profilo del lembo a coppa con margini molto ondulati e/o tormentati, superficie debolmente bollosa. Denti mediamente pronunciati, irregolari, alcuni a base larga, altri a base stretta, con margini generalmente rettilineoconvessi o concavi-convessi, a volte rettilinei. Seno peziolare generalmente a V, talvolta a graffa o a lira, chiuso con bordi che tendono a toccarsi o a sovrapporsi. Seni laterali superiori a U o a lira. Pagina inferiore di colore verde chiaro con nervature di colore rosso vinoso alla base, aracnoidea sulle nervature e quasi glabra tra le nervature; presenza di ciuffetti di setoline alla base delle nervature principali e secondarie. Picciolo di lunghezza uguale o maggiore rispetto la nervatura principale mediana, di colore giallo verde sulla parte in ombra e sul tratto basale del lato esposto, di colore rosso vinoso sulla restante parte.
- Grappolo - medio-grosso, generalmente conico, a volte cilindro-conico, spesso spargolo; peduncolo corto, di colore verde rosato, rachide e pedicelli di colore verde.
- Acino - medio-grande o grande (3,30 g), da rotondo a leggermente appiattito. Buccia debolmente pruinosa, di colore verde giallo con sfumature rosa aranciate di intensità variabile in funzione dell'esposizione al sole.
- Tralcio legnoso - internodi da mediocorti a medi, sezione trasversale quasi circolare tendente all'ellittico, superficie un po' striata di colore nocciola grigiastro; nodi più scuri, di colore bruno rossastro.

Principali aspetti agronomici e fenologici:

- Vigoria - buona.
- Forma di allevamento e potatura - tradizionalmente allevato ad alberello marsalese (senza sostegno), predilige la potatura mista (Guyot).
- Produttività - medio-buona, spesso irregolare.
- Resistenza alle crittogame - mediamente resistente all'oidio, un po' meno alla peronospora.

- Epoca di germogliamento - media (ultima decade di marzo).
- Epoca di maturazione - media (fine settembre).
- Vini D.O.C. - Alcamo, Contea di Sclafani, Contessa Entellina, Delia Nivolelli, Erice, Mamertino di Milazzo, Marsala, Menfi, Monreale, Salaparuta, Sambuca di Sicilia, Santa Margherita di Belice.

1.4.3. Ansonica



Figura 1.4. *Grappolo di uva Ansonica*

Detto localmente *Inzolia* (Fig. 1.4). Fu tra le uve più diffuse, tra le principali basi per la produzione del Marsala; con l'invasione dell'oidio (Fungo appartenente alla famiglia delle Erysiphaceae), la coltivazione si restrinse sin quasi a scomparire. Allo stato attuale si ricorre a una rigorosa selezione delle gemme per l'innesto.

Quest'uva conferisce al vino profumo e pienezza (*Papo L. e Pesenti A., 1991*).

- Sinonimi - “Insolia”, “Inzolia”, “Ansolia”, “Njolia”, “Nzolia bianca”, “Nzolia di Palermo”, “Zolia”; a Civitavecchia “Uva del Giglio” (Pastena 1969).
- Zone di coltivazione in Sicilia - è uno dei principali vitigni coltivati nelle province di Trapani, Agrigento e Palermo, ma è presente anche in tutte le altre zone viticole siciliane.
- Cenni storici - vitigno molto antico, lo descrive Cupani (1696), distinguendo tre tipi di “Insolia”, di cui due a bacca bianca e una a bacca nera. Acerbi (1825) riporta una breve descrizione di una “Nzolia bianca” con acino piuttosto allungato. L'abate Geremia

(1835) riferisce pure di due varietà di “Insolia”, una a bacca bianca e una a bacca nera, distinguendone, all’interno della prima, diversi biotipi (“Nzolia di Palermo”, “Nzolia di Lipari”, ecc.). Anche il barone Mendola (1874) parla di diverse “Insolie”, specificando che la loro coltivazione “abbonda in tutti i vigneti da Marsala a Catania”. Prove della presenza di questa cultivar nei vigneti siciliani si rintracciano anche nei Bollettini Ampelografici del 1878 e del 1885.

Caratteri morfologici:

- Germoglio - apice da poco aracnoideo a quasi glabro, di colore verde, con macchioline rosso bronzate al margine. Foglioline apicali (1-3): pentalobate, pagina superiore da poco aracnoidea a quasi glabra, di colore verde con zone bronzate, seni molto profondi. Pagina inferiore da molto aracnoideo ad aracnoideo sulle nervature, da aracnoideo a quasi glabro tra le nervature; colore verde con sfumature bronzate. Foglioline basali (4-6): pentalobate, pagina superiore glabra, di colore verde con sfumature bronzate sulla quarta e un po’ anche sulla quinta fogliolina. Pagina inferiore glabra con qualche pelo lungo sulle nervature, di colore verde con una leggera sfumatura bronzata sulla 4^a fogliolina.
- Tralcio erbaceo - contorno da quasi liscio a leggermente costoluto o striato, di colore verde con striature rossastre sulla parte dorsale, sia a livello dei nodi che degli internodi; gemme esposte di colore rosso. Viticci: bifidi o trifidi, di colore verde con base rossastra sulla parte esposta.
- Foglia adulta - da media a grande, pentalobata o eptalobata (raramente presenta anche 9 lobi), generalmente pentagonale, a volte orbicolare (soprattutto le foglie più grandi). Profilo del lembo a coppa con margini tormentati e/o ondulati, spesso involuti. Pagina superiore glabra, di colore verde medio con punto peziolare leggermente rosato, nervature a volte rosate fino ad 1/4 della loro lunghezza. Lembo lucido con increspature e bollosità alla base e lungo le nervature principali. Denti di lunghezza variabile con margini da convessi a rettilineo-convessi. Seno peziolare chiuso, spesso con bordi sovrapposti, generalmente a V stretto, raramente a graffa o a lira. Seni laterali superiori piuttosto profondi, a lira o a U. Pagina inferiore glabra con ciuffetti di setoline alla base delle nervature principali e secondarie, di colore verde-chiaro. Picciolo di lunghezza uguale alla nervatura principale mediana, glabro, di colore verde chiaro con sfumature rosso intenso sulla metà o terzo superiore.

- Grappolo – medio-grande, piramidale o conico, alato, a volte con ala lungamente pedunculata, da spargolo a medio; peduncolo corto, di colore verde con sfumature rosate sulla parte esposta, a volte legnoso alla base. Rachide e pedicelli di colore verde.
- Acino - medio-grande o grande (3,06 g), debolmente pruinoso, di forma ellissoidale, buccia di colore giallo-rosa con tonalità aranciate sulle parti esposte al sole. Polpa croccante, di sapore semplice.
- Tralcio legnoso - internodi medi (10-14 cm), sezione trasversale ellittica, superficie striata, di colore grigio nocciola, tendente al rossastro, con striature più scure; nodi talvolta più scuri.
- Principali aspetti agronomici e fenologici
- Vigoria - ottima.
- Forma di allevamento e potatura - predilige forme di allevamento espanse e potatura mista.
- Resistenza alle crittogame - sensibile all'oidio, un po' meno alla peronospora.
- Epoca di germogliamento - medio-tardiva (tra la 1a e la 2a decade di aprile).
- Epoca di maturazione - media (fine settembre).
- Vini D.O.C. - Alcamo, Contea di Sclafani, Contessa Entellina, Delia Nivolelli, Erice, Mamertino, Marsala, Menfi, Monreale, Riesi, Salaparuta, Sambuca di Sicilia, Santa Margherita di Belice, Sciacca, Vittoria.

1.4.4. Damaschino

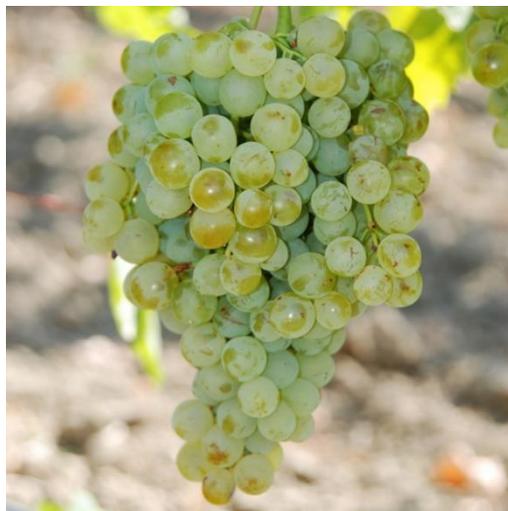


Figura 1.5. *Grappolo di uva Damaschino*

Il Damaschino (Fig. 1.5) è il più produttivo dei vitigni siciliani, con grappolo che supera anche il peso di 3 chili; dà vini fini, di scarso grado alcolico e acidità totale; l'uva matura circa 15 giorni prima del Catarratto.

- Sinonimi - 'Damaschina', 'Domascina', 'Racinadi navi'.
- Zone di coltivazione in Sicilia - presente nella provincia di Trapani, soprattutto nella zona di Marsala
- Cenni storici - il nome farebbe pensare ad una sua origine araba ma non si dispongono di notizie certe, non essendovi citazioni da parte di Cupani, di Geremia e di Nicosia. Nel Bollettino ampelografico del 1883 troviamo una 'Damascena bianca' tra le cultivar presenti nella provincia di Palermo ma secondo Pastena (1970) non si tratterebbe del medesimo vitigno. Lo troviamo invece nella descrizione dei vitigni coltivati nella provincia di Caltanissetta (Boll. Amp.1883), dove però è riportata come cultivar di minore importanza. A inizio del XX secolo si diffonde nella zona di Marsala (TP), per poi subire negli anni '30 una forte contrazione a favore del 'Catarratto'.

Caratteri morfologici:

- Germoglio - apice, lanuginoso, di colore verde chiaro biancastro, con macchie rosa intenso ai margini; gemme apicali sfumate di rosa intenso. Foglioline apicali (1-3): pentalobate, di colore verde chiaro biancastro con sfumature dorate e rosa intenso, cotonose sulla pagina inferiore.
- Foglioline basali (4-6) - pentalobate, di colore verde con sfumature rosate sulla 4^a fogliolina, pagina inferiore da cotonosa a lanuginosa.
- Tralcio erbaceo - contorno da poco angoloso a quasi liscio, tratto apicale ricurvo o molto ricurvo. Internodi di colore verde con striature rossastre sulla parte esposta al sole, nodi generalmente verdi; presenza di sfumature di colore rosa intenso sugli internodi apicali. Viticci: trifidi o bifidi, di colore verde, piuttosto lunghi.
- Foglia adulta - da grande a molto grande, pentalobata, di forma generalmente pentagonale, a volte orbicolare, pagina superiore di colore verde medio con punto peziolare leggermente rosato, lembo lucido e bolloso con depressioni alla base delle nervature; presenza di nervature ginocchiate. Profilo a coppa con margini involuti ed ondulati; se la foglia è piuttosto grande il lembo si presenta piano, tendente allo spiovente e con margini ondulati. Seno peziolare da aperto a chiuso, generalmente a graffa, a volte a V, seni laterali superiori a U o a lira. Denti di lunghezza variabile, a margini da rettilinei a rettilineo-convessi. Pagina inferiore da poco lanuginosa a lanuginosa, con molte setoline sulle nervature. Picciolo generalmente di lunghezza pari alla nervatura principale

mediana, di colore verde, con sfumature variabili dal rosa al rosso vinoso sulla parte esposta.

- Grappolo - da grosso a molto grosso, lungo, di forma piramidale o piramidale conica, spesso con ala lungamente pedunculata o con due-tre ali, da medio a spargolo con peduncolo medio-corto, di colore rosato; rachide di colore verde-rosa e pedicelli di colore verde.
- Acino - medio-grande o grande (3,50 g), sferico o leggermente appiattito (D.L./D.T.=0,99), buccia debolmente pruinosa, di colore verde-giallo con sfumature rosa-arancio. Pedicello lungo, di colore verde.
- Tralcio legnoso - internodi medio-lunghi con sezione trasversale da circolare ad ellittica, superficie da liscia a leggermente striata, di colore nocciola arancio grigiastro, con striature più scure. Nodi a volte leggermente più scuri degli internodi.
- Principali aspetti agronomici e fenologici
- Vigoria - elevata.
- Forma di allevamento e potatura - si adatta molto bene all'allevamento a spalliera, sia con potatura corta che mista (Guyot).
- Resistenza alle crittogame - sensibile alla botrite, tollerante all'oidio e peronospora.
- Epoca di germogliamento - seconda metà di marzo.
- Epoca di maturazione - medio-precoce (prima metà di settembre).
- Vini D.O.C. - Delia Nivolelli, Marsala.

1.4.5. Perricone



Figura 1.6. Grappolo di uva *Perricone*

Localmente chiamato *Pignatello* (Fig. 1.6). Agli inizi del XIX secolo la sua coltivazione era più estesa; il declino ebbe inizio intorno al 1930. Matura 15 giorni dopo il Catarratto; risulta poco zuccherino. Il vino che se ne ricava è delicato, profumato, di corpo pieno, bene adatto alla produzione del Marsala (*Papo L. e Pesenti A., 1991*).

- Sinonimi - “Perricone nero”, “Pignatello”, “Pignateddu”, “Niuru”, “Pirricuni”, “Tuccarinu” (Geremia 1835).
- Zone di coltivazione in Sicilia - vitigno in fase di espansione culturale, è attualmente coltivato in poche centinaia di ettari concentrati soprattutto nelle
- province di Caltanissetta, Palermo, Agrigento e Trapani.
- Cenni storici - di antica coltivazione, a fine ‘800 era il vitigno a bacca nera più diffuso nelle province di Palermo e Trapani (Nicolosi 1870), ma lo si trovava ampiamente coltivato anche nelle zone di Caltanissetta e Agrigento (Paulsen 1905). Nella prima metà del ‘900 subisce una forte contrazione prima nella provincia di Trapani e in quella di Palermo. Il sinonimo “Pignatello” sembra derivare dalle “pignatidare”, le terre rosse alluminose del Trapanese, così chiamate perché impiegate per la fabbricazione delle pignatte da cucina, particolarmente vocate per la coltivazione di questa cultivar (Pastena 1973).

Caratteri morfologici:

- Germoglio - Apice aracnoideo, di colore verde con una leggera sfumatura ramata. Foglioline apicali (1-3): pentalobate, profilo a coppa, denti principali molto pronunciati.

Pagina superiore da poco lanuginosa a quasi aracnoidea, di colore verde biancastro con sfumature leggermente bronzate o ramate. Pagina inferiore da aracnoidea a quasi glabra, di colore verde sulle nervature, verde bronzato chiaro tra le nervature. Foglioline basali: (4-6) da pentalobate ad appena pentalobate, profilo leggermente a coppa con margini leggermente ondulati. Pagina superiore da quasi glabra a glabra, di colore verde con leggere sfumature bronzate sulla 4^a e 5^a fogliolina. Pagina inferiore glabra con nervature aracnoidee, di colore verde con poche sfumature bronzate.

- Tralcio erbaceo - contorno quasi liscio, parte dorsale degli internodi di colore verde con striature di colore rosso violaceo, parte ventrale di colore verde o verde con striature rossastre; tratto apicale leggermente ricurvo. Viticci: bifidi o trifidi, di colore verde sfumati di rosso alla base.
- Foglia adulta - di medie dimensioni, da cuneiforme a pentagonale, a volte orbicolare, generalmente pentalobata o trilobata; profilo leggermente a coppa con margini involuti, lembo lucido, spesso, debolmente bolloso, di colore verde medio con punto peziolare rosato, nervature verdi, a volte di colore rosato fino ad 1/4 della loro lunghezza. Seno peziolare chiuso, generalmente a graffa, meno spesso a V, seni laterali a U o a lira; denti medi con margini rettilineo convessi. Pagina inferiore glabra, di colore verde chiaro; picciolo di colore verde con striature rossastre sulla parte esposta, di lunghezza pari alla nervatura principale mediana.
- Grappolo - medio, cilindrico-conico con una o due ali, da medio a compatto. Peduncolo molto corto o corto, di colore verde con sfumature rosate sulla parte esposta, lignificato alla base; rachide e pedicelli di colore verde.
- Acino - da medio-piccolo a medio (1,86 g), rotondo tendente all'ellittico corto,
- buccia pruinosa di colore blu nero.
- Tralcio legnoso - internodi medi, di colore nocciola grigiastro con striature più scure; sezione trasversale da circolare a leggermente ellittica, superficie leggermente striata ed angolosa. Nodi di colore bruno rossastro. Principali aspetti agronomici e fenologici
- Vigoria - elevata, con tralci lunghi.
- Forma di allevamento e potatura - tradizionalmente allevato ad alberello con potatura mista (Guyot), si adatta molto bene ad essere allevato a controspalliera.
- Produttività - medio buona.
- Resistenza alle crittogame - discreta tolleranza alle principali malattie crittogamiche.
- Epoca di germogliamento - seconda metà di marzo.
- Epoca di maturazione - media (seconda metà di settembre).

- Vini D.O.C. - Contea di Sclafani, Delia Nivolelli, Eloro, Erice, Faro, Monreale.

1.4.6. Calabrese



Figura 1.7. *Grappolo di uva Calabrese dolce*

Localmente chiamato *Nero d'Avola* (Fig. 1.7). Produce due grappoli per gemma del peso medio di 250-800 grammi; matura qualche giorno prima del Catarratto.

L'uva è di buona-elevato grado zuccherino (20-28% di zuccheri) e di buona acidità (6-9 ‰), con forte profumo di ciliegia o di amarasca, di grande finezza; invecchia lentamente (*Papo L. e Pesenti A., 1991*).

- Sinonimi - “Nero d'Avola”, “Calabrese dolce”, “Calavrese d'Avola”, “Calabrese di Vittoria”, “Niureddu calavrìsi”.
- Zone di coltivazione in Sicilia - è il vitigno più importante tra quelli a bacca colorata: coltivato intensamente nelle province di Siracusa (Avola, Noto, Pachino, ecc.), Ragusa, Caltanissetta, Agrigento, Catania, è comunque presente in tutte le province siciliane.
- Cenni storici - la storia e l'origine di questo vitigno si confondono con quella del gruppo dei “Nerelli” e dei “Calabresi”. Cupani (1696) parla di un “Calavrìsi” ma lo descrive con l'acino rotondo, mentre quello diffuso in Sicilia ha l'acino più allungato. Secondo Geremia (1839) il nome farebbe pensare ad un'origine calabrese della cultivar, ma non

esistono reali testimonianze che farebbero protendere per questa teoria. Un'ipotesi condivisa da molti studiosi (AA.VV. 1996) fa derivare il nome dialettale "Aulisi" da "Caia-Avola", dove la V di Avola è stata trasformata in U (quindi "Aula", nome dialettale con il quale viene indicata la città), mentre "Cala" sarebbe la forma dialettale di "Calea" o "Caleu", sinonimi siciliani di "racina" (uva). Di certo il nome "Nero d'Avola", con il quale tale vitigno è conosciuto da tempo immemorabile in Sicilia sottolinea l'importanza della zona di Avola (SR) come centro, se non di origine, sicuramente di antica coltivazione della cultivar. Le testimonianze più antiche inerenti la sua coltivazione nel territorio siciliano ci provengono tuttavia da Mendola (1874), che riferisce della presenza di tale vitigno nelle province di Agrigento, Catania e Siracusa.

Caratteri morfologici:

- Germoglio - apice lanuginoso, bianco verdastro con macchie di colore rosa intenso ai margini. Foglioline apicali (1-3): pentalobate o trilobate, pagina superiore da cotonosa a lanuginosa, di colore verde giallo dorato, con sfumature bronzate sulla 3a fogliolina. Pagina inferiore da molto cotonosa a cotonosa, di colore biancastro. Foglioline basali (4-6): da pentalobate a trilobate, superiormente da lanuginose ad aracnoidee, di colore verde con sfumature bronzate di intensità variabile. Pagina inferiore cotonosa, di colore bianco verdastro, talvolta con riflessi bronzei.
- Tralcio erbaceo - contorno da poco angoloso a costoluto, internodi di colore verde con striature rossastre sulla parte dorsale, verde in quella ventrale; tratto apicale ricurvo o a pastorale. Viticci: bifidi o trifidi, di colore verde con striature rossastre o, meno spesso, bronzee.
- Foglia adulta - da medio-grande a grande, cuneiforme, pentagonale o orbicolare, generalmente intera o trilobata, raramente appena pentalobata. Lembo leggermente a coppa con margini involuti e ondulati, bollosi, di colore verde intenso con punto peziolare rosato. Denti medi, irregolari, con margini rettilineo-convessi. Seno peziolare generalmente a lira, a volte a U o a graffa, chiuso o a bordi sovrapposti, talvolta con un dentino. Seni laterali superiori (se presenti) poco accennati, a U o a V stretta. Pagina inferiore da molto aracnoidea a lanuginosa, con setoline in prossimità dell'inserzione delle nervature secondarie sulle principali. Picciolo di colore verde-giallo con sfumature rosa o rosso-violacee sulla parte esposta, di lunghezza pari alla nervatura principale mediana della foglia.
- Grappolo - da medio a grande, cilindrico o cilindro-conico, spesso con ala lungamente pedunculata o, più raramente, con due ali; di aspetto da medio a compatto, peduncolo

generalmente lungo, di colore verde rosato, lignificato alla base; rachide di colore verde-rosato, pedicelli verdi.

- Acino - medio-piccolo (1,77 g), da troncovoide a ovoide, buccia pruinosa di colore violetto-nero, piuttosto sottile.
- Tralcio legnoso - sezione trasversale da ellittica a circolare, internodi medi, superficie striata,
- di colore grigio bruno; nodi talvolta più scuri. Principali aspetti agronomici e fenologici
- Vigoria - da buona ad elevata
- Forma di allevamento e potatura - si adatta molto bene all'allevamento a controspalliera a potatura mista (Guyot) o a cordone speronato.
- Produttività - buona, a volte va soggetto al fenomeno della colatura.
- Resistenza alle crittogame - buona tolleranza nei confronti delle principali malattie crittogamiche.
- Epoca di germogliamento - media (fine marzo).
- Epoca di maturazione - media (fine settembre).
- Vini D.O.C.G. - Cerasuolo di Vittoria.
- Vini D.O.C. - Eoro, Erice, Contea di Sclafani, Contessa Entellina, Delia Nivolelli, Etna, Mamertino di Milazzo, Menfi, Monreale, Riesi, Salaparuta, Sambuca di Sicilia, Santa Margherita di Belice, Sciacca, Vittoria.

1.4.7. Nerello Mascalese



Figura 1.8. *Grappolo di uva Nerello mascalese*

Detto anche *Mirello* (Fig. 1.8). Originario della zona di Mascali, alle falde dell'Etna. Matura 10-20 giorni dopo il Catarratto, e cioè verso la fine di settembre o i primi di ottobre, a seconda delle zone.

- Sinonimi - Nerello di Mascali', 'Mascalese nera', 'Niureddu mascalisi', 'Mascalisi', 'Nireddu mascalisi', 'Nirello mascale-se', 'Nireddu', 'Nierreddu', 'Nirello'. A Mascali (CT), in tutta la provincia di Catania ed in quella di Messina è conosciuto come 'Niureddu' o 'Niredda'. Sono da ritenere errati i sinonimi 'Pignatello', 'Niureddu minuteddu', 'Perricone' e 'Niureddu cappuccio'.
- Zone di coltivazione in Sicilia - dopo il 'Nero D'Avola' è il più importante vitigno autoctono siciliano a bacca nera, coltivato principalmente nelle province di Catania, sulle falde dell'Etna, e di Messina.
- Cenni storici - vitigno tipico dell'areale etneo, dove è coltivato da tempo immemorabile, è sfuggito all'indagine sia del Cupani (1696) che del Nicosia (1735); il nome fa riferimento alla Contea di Mascali (XVIII-XIX sec.), antico territorio alle pendici dell'Etna, sito tra l'attuale Giarre e Mascali (CT), probabile centro di origine o almeno di diffusione della cultivar. Molto probabilmente rientra nell'antico gruppo dei vitigni 'Nigrelli' descritti da Sestini (1760) nelle sue "Memorie sui vini siciliani" (1991), ma le

prime citazioni di un 'Nerello mascalese' coltivato alle falde dell'Etna sono del 1836 ad opera dell'Abate Geremia (1839).

Caratteri morfologici:

- Germoglio - apice molto lanuginoso, di colore bianco verdastro con orli arancione bronzato tendente al marrone. Foglioline apicali (1-3): da appena pentalobate a pentalobate, talvolta trilobate, di colore verde giallo dorato, a volte con orli di colore rosso bronzato. Pagina inferiore molto cotonosa. Foglioline basali (4-6): trilobate o pentalobate, lembo bolloso, con margini ondulati, di colore verde con sfumature giallastre (talvolta anche bronzate). Inferiormente cotonose con nervature lanuginose.
- Tralcio erbaceo - sezione trasversale circolare, contorno liscio o quasi, generalmente di colore verde, talvolta con striature rosate o rossastre sulla parte dorsale; tratto apicale ricurvo. Viticci: bifidi o trifidi, di colore verde-giallastro.
- Foglia adulta - da media a grande, pentagonale o cuneiforme, generalmente intera o trilobata, a volte appena pentalobata o pentalobata; pagina superiore di colore verde medio con punto peziolare leggermente rosato. Lembo piano con margini ondulati, debolmente bollosa alla base delle nervature; presenza in alcuni casi di nervature ginocchiate. Seno peziolare generalmente a lira, qualche volta a V, chiuso o a bordi sovrapposti, denti irregolari, mediamente pronunciati, con margini da rettilineo-convessi a convessi. Pagina inferiore da aracnoidea a poco lanuginosa, picciolo di colore verde sfumato di rosso sulla parte esposta, in genere più corto o di lunghezza pari alla nervatura principale mediana.
- Grappolo - medio-lungo, cilindrico o cilindro-conico, alato o con ala lungamente pedunculata, da mediamente compatto a compatto. Peduncolo corto, di colore verde-rosato lignificato alla base, rachide e pedicelli di colore verde.
- Acino - da medio-piccolo a medio (2,20g), sferico o ellittico corto ($DL/DT= 1,06$), buccia pruinosa mediamente coriacea, di colore viola, polpa a sapore semplice.
- Tralcio legnoso - internodi medi (10-15 cm) di colore grigio nocciola con striature e nodi leggermente più scuri. Sezione da quasi circolare ad ellittica, contorno da liscio a leggermente striato, a volte costoluto.

Principali aspetti agronomici e fenologici:

- Vigoria - elevata.
- Forma di allevamento e potatura - allevato in passato ad alberello siciliano con due o tre branche portanti uno sperone di 1-2 gemme, si adatta molto bene all'allevamento a controspalliera.

- Produttività - buona, spesso soggetto all'acinellaura verde.
- Resistenza alle crittogame - sensibile all'oidio ed alla botrite.
- Epoca di germogliamento - seconda metà di marzo.
- Epoca di maturazione - tardiva (seconda decade di ottobre).
- Vini D.O.C. - Etna rosso, Faro, Contea di Sclafani, Marsala, Riesi, Sambuca di Sicilia.

1.5. Viticoltura

Le condizioni ambientali e di coltura dei vigneti destinati alla produzione dei mosti e dei vini da impiegare nella preparazione dei vini Marsala, devono essere quelle tradizionali della zona di produzione come sancito dal disciplinare di produzione.

Sono, pertanto, da ritenersi idonei, ai fini della iscrizione allo schedario viticolo, esclusivamente i vigneti, in coltura specializzata posti nella zona di produzione, che fruiscono delle condizioni di terreno e di clima idonee ad assicurare alle uve, ai mosti ed ai vini da essi ottenuti le tradizionali caratteristiche di qualità.

I sesti di impianto, le forme di allevamento ed i sistemi di potatura debbono essere quelli tradizionali o comunque idonei ad assicurare alle uve, ai mosti ed ai vini derivanti le specifiche caratteristiche qualitative.

Sono da ritenersi idonei tutti i sistemi di allevamento in verticale, ivi compresi la spalliera e soprattutto l'alberello, ed esclusi quelli in orizzontale (*Disciplinare di produzione del Marsala, 1969*).

Nella coltivazione ad alberello (Fig. 1.9), la vigna, messa a dimora in una piccola conca, grazie ad una particolare potatura, sviluppa i grappoli nella parte più bassa della pianta, quasi a contatto con il terreno, mentre l'asse verticale, ricco di foglie, crea un cono d'ombra su di essi, proteggendoli dal sole e rinfrescando il terreno sottostante. Una forma di allevamento ideale per il clima assolato di questa regione, una pratica tradizionale che necessita esclusivamente di duro lavoro manuale, ma che regala poche ma eccezionali uve per i più grandi Marsala (*Consorzio di tutela del vino Marsala*).



Figura 1.9. *Allevamento ad alberello*

È vietata ogni pratica di forzatura; tuttavia è ammessa l'irrigazione di soccorso, per sopperire alla carenza di acqua.

La resa di massima di uve ammesse per la produzione del vino Marsala non deve superare le 10 tonnellate per ettaro per i vitigni a bacca bianca e le 9 tonnellate per ettaro per i vitigni a bacca nera. A detto limite, anche in annate eccezionalmente favorevoli, le rese dovranno essere riportate attraverso una accurata cernita delle uve, purché la produzione non superi del 20% i limiti medesimi. La resa massima delle uve in mosto non deve essere superiore all'80% e quelle delle uve in vino base non superiore al 75%.

La regione siciliana, con proprio decreto, sentite le organizzazioni di categoria interessate, può stabilire, di anno in anno, prima della vendemmia, un limite massimo di produzione di uva per ettaro inferiore a quello fissato nel disciplinare di produzione, dandone comunicazione immediata al Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali, e quest'ultimo può modificare i limiti appena descritti.

Tuttavia i singoli viticoltori possono avviare alla produzione i mosti e i vini destinati alla elaborazione dei vini liquorosi Marsala, tutte le uve dagli stessi vendemmate nei limiti delle rese massime per ettaro fissate dal disciplinare di produzione, a condizione che: a) comunichino, in tempo utile all'effettuazione di eventuali controlli, i dati concernenti il loro raccolto superiore al limite ridotto fissato; b) risulti che l'uva ha le caratteristiche prescritte dal disciplinare qualora tali controlli siano effettuati.

Le uve debbono assicurare al mosto un titolo alcolimetrico volumico naturale minimo di 12,00% vol. (*Disciplinare di produzione del Marsala, 1969*).

1.6. Vinificazione

Tutte le operazioni di elaborazione a partire dalle uve che sono necessarie per ottenere un Marsala pronto al consumo, debbono essere effettuate nella zona di produzione (*Disciplinare di produzione del Marsala, 1969*).

Il Marsala si ottiene partendo da una classica vinificazione in bianco. Alla spremitura, ormai effettuata ovunque con le moderne tecnologie di pressatura medio-soffice, segue la fermentazione: la grande carica zuccherina accumulata dalle uve si trasforma in alcool e si comincia a delineare il complesso aromatico del vino.

A fermentazione ultimata, dopo una serie di frequenti travasi che favoriscono l'ossidazione del vino, il processo di produzione prosegue con le peculiari operazioni che lo distinguono rispetto alla semplice vinificazione, e che costituiscono i passi fondamentali attraverso i quali si sviluppa l'identità caratteristica di questo vino liquoroso.

Si elabora, poi, la concia: una miscela a base di alcool e/o acquavite di vino che, addizionata al vino di base, gli conferisce spessore e potenza, e ne aumenta la gradazione finale, dando origine al Marsala Vergine.

Il processo di conciatura si completa, in relazione alle specifiche tipologie di Marsala, con altre successive aggiunte: mosto cotto, sifone (o mistella) e mosto concentrato.

Si intendono:

- Per *mosti*: i mosti propriamente detti ed i mosti parzialmente fermentati; il mosto cotto viene usato per caratterizzare aromi e colore del vino, mentre il mosto concentrato, oggi meno utilizzato che in passato, dona zuccheri e maggiore morbidezza.
- Per *sifone*: il prodotto preparato con aggiunta al mosto, atto a dare Marsala, di alcoole etilico di origine viticola e/o di acquavite di vino; esso svolge l'importantissima funzione di donare la giusta percentuale di zuccheri ed una carica aromatica complessa di profumi "terziari" di evoluzione (*Consorzio di tutela del vino Marsala*).

Il mosto cotto, il mosto concentrato ed il sifone, da impiegarsi nella preparazione del Marsala, quando consentiti, debbono anche essere ottenuti da uve coltivate nei vigneti descritti precedentemente.

Nella preparazione del *Marsala Fine* dei tipi *Oro* e *Rubino* e del *Marsala Superiore* dei tipi *Oro* e *Rubino* è vietata l'aggiunta di mosto cotto.

L'aggiunta, nel rispetto delle disposizioni di legge in materia di mosto cotto nella preparazione del *Marsala Fine Ambra* e del *Marsala Superiore Ambra* non deve essere inferiore all'1%.

Nella preparazione del *Marsala Vergine* è vietato l'impiego di mosto cotto, di mosto concentrato e di sifone. Sono ammesse soltanto le pratiche enologiche locali e costanti, atte a conferire ai prodotti le loro caratteristiche specifiche e, in particolare, l'aggiunta di alcole etilico di origine viticola o di acquavite di vino (*Disciplinare di produzione del Marsala, 1969*).

Si procede, infine, con l'affinamento in botti di legno pregiato (rovere o ciliegio). Solo il tempo regalerà a questo vino una perfetta armonia, un'intensità di profumi e sapori, un equilibrio che nessun affinamento artificiale o forzato potrà mai sostituire. Un anno è il minimo, il massimo non esiste (*Consorzio di tutela del vino Marsala*).

1.7. Caratteristiche al consumo

I Marsala per essere commercializzati devono corrispondere alle seguenti caratteristiche:

1) *Marsala Fine:*

- Titolo alcolimetrico volumico totale minimo: 17,50% vol.;
- Estratto non riduttore minimo: 17,0 g/l;
- Acidità totale minima: 3,5 g/l;
- Acidità volatile: non superiore a 15 meq/l;
- Invecchiamento minimo: 1 anno.

2) *Marsala Superiore:*

- Titolo alcolimetrico volumico totale minimo: 18,00% vol.;
- Estratto non riduttore minimo: 17,0 g/l;
- Acidità totale minima: 3,5 g/l;
- Acidità volatile: non superiore a 17 meq/l;
- Invecchiamento minimo: 2 anni.

3) *Marsala Superiore Riserva:*

- Titolo alcolimetrico volumico totale minimo: 18,00% vol.;
- Estratto non riduttore minimo: 17,0 g/l;
- Acidità totale minima: 3,5 g/l;
- Acidità volatile: non superiore a 30 meq/l;
- Invecchiamento minimo: 4 anni.

4) *Marsala Vergine o Soleras:*

- Titolo alcolimetrico volumico totale minimo: 18,00% vol;
- Gradazione in zuccheri naturali: inferiore al 4,0%;
- Estratto non riduttore minimo: 21,0 g/l;
- Acidità totale minima: 3,5 g/l;
- Acidità volatile: non superiore a 30 meq/l;
- Invecchiamento minimo: 5 anni.

5) *Marsala Vergine Stravecchio o Riserva:*

- Titolo alcolimetrico volumico totale minimo: 18,00% vol;
- Gradazione in zuccheri naturali: inferiore al 4,0%;
- Estratto non riduttore minimo: 21,0 g/l;
- Acidità totale minima: 3,5 g/l;
- Acidità volatile: non superiore a 30 meq/l;
- Invecchiamento minimo: 10 anni.

Per quanto riguarda il colore:

- I Marsala denominati “*Oro*” hanno colore dorato più o meno intenso;
- I Marsala denominati “*Ambra*” hanno colore giallo ambrato più o meno intenso;
- I Marsala denominati “*Rubino*” hanno colore rosso Rubino che, con l’invecchiamento, acquista riflessi ambrati.

I Marsala, secondo il contenuto zuccherino, si classificano in:

- *Secco*: con zuccheri riduttori inferiori a 40 g/l;
- *Semisecco*: con zuccheri riduttori superiori a 40 g/l, ma inferiori a 100 g/l;
- *Dolce*: con zuccheri riduttori superiori a 100 g/l.

Per i Marsala anche nel caso in cui non è consentito l’impiego del mosto cotto è ammessa la presenza di tracce di “*ossi-metil-furfurolo*” derivante dai processi di affinamento e di invecchiamento.

I vini Marsala già idonei al consumo diretto come tali possono essere addizionati con alcole etilico di origine viticola e/o con acquavite di vino senza ulteriore periodo di invecchiamento, onde adattarli a particolari esigenze di mercato; essi in tal caso devono essere sottoposti ad un periodo di affinamento di almeno un mese prima della commercializzazione.

Il periodo di invecchiamento minimo decorre dalla data di ultimazione delle operazioni di concia.

È consentita la rilavorazione di una o più miscele di Marsala. In tal caso il prodotto derivato deve essere sottoposto ad un nuovo periodo di invecchiamento in relazione al tipo di Marsala che si intende ottenere.

L'invecchiamento deve avvenire in recipienti di legno, preferibilmente di rovere o di ciliegio, salvo che per i primi quattro mesi di invecchiamento del Marsala Fine che possono essere effettuati in recipienti di altro materiale.

Il Marsala Fine dopo i primi quattro mesi di invecchiamento può essere destinato alla trasformazione in altre bevande o prodotti.

I Marsala Vergini in corso di invecchiamento possono essere commercializzati come Marsala Superiore Oro Secco o Marsala Fine Oro Secco, purché abbiano completato il periodo di invecchiamento previsto per detta categoria e ne abbiano le caratteristiche (*Disciplinare di produzione del Marsala, 1969*).

1.8. Designazione e presentazione (etichettatura)

Le indicazioni relative al colore (*Oro, Ambra, Rubino*) ed al contenuto zuccherino (*Secco, Semisecco, Dolce*) possono essere indicate in etichetta (Fig. 1.10).

In aggiunta alle specificazioni del tipo connesse all'invecchiamento, alle indicazioni relative al colore ed a quelle relative al contenuto zuccherino, sono ammesse:

- L'indicazione dell'annata di produzione, intendendosi per annata di produzione quella in cui ha avuto luogo l'ultima concia;
- L'indicazione "Vecchio", per i Marsala che possiedono almeno le caratteristiche minime per la qualifica di Marsala Superiore;
- L'indicazione delle sigle e/o del significato in esteso I.P. (Italia Particolare) per il Marsala Fine; S.O.M. (Superiore Old Marsala), o G.D. (Garibaldi Dolce), o L.P. (London Particular oppure Inghilterra) per il Marsala Superiore riservate esclusivamente ai requisiti stabiliti per il tipo di cui trattasi.



Figura 1.10. Bottiglia di vino Marsala

Le specificazioni di tipo connesse all'invecchiamento (Fine, Superiore, Vergine) eventualmente seguite dalle sigle corrispondenti e/o dal loro significato in esteso devono essere apposte di seguito sulla stessa riga o in quella immediatamente seguente la riga dove è riportata la denominazione Marsala o vino Marsala o vino di Marsala.

Le specificazioni del tipo connesse all'invecchiamento (Fine, Superiore, Vergine), le sigle corrispondenti e/o il loro significato in esteso, devono essere riportate con caratteri non superiori – e non inferiori alla metà – in ampiezza ed in evidenza, di quelli utilizzati per la designazione Marsala, vino Marsala o vino di Marsala.

Le indicazioni relative al colore, al contenuto in zucchero e tutte le altre indicazioni aggiuntive devono essere riportate sulla etichetta principale o sulla etichetta apposta nello stesso campo visivo della etichetta principale e con caratteri non inferiori ad un quarto in ampiezza ed in evidenza, di quelli utilizzati per la designazione Marsala, vino Marsala o vino di Marsala, né superiori, in ampiezza ed in evidenza, a quelli utilizzati per queste stesse designazioni di base.

È consentita l'indicazione in etichetta di marchi registrati a condizione che gli stessi non siano di natura tale da trarre in inganno il consumatore circa la natura del prodotto e che siano specificate nell'etichetta secondaria le motivazioni del loro impiego.

I marchi di cui trattasi, con l'esclusione delle figure, delle rappresentazioni grafiche, etc., non potranno essere riportati con caratteri superiori in ampiezza ed in evidenza a quelli utilizzati per le designazioni di base Marsala, vino Marsala o vino di Marsala (*Disciplinare di produzione del Marsala, 1969*).

1.9. Confezionamento

I Marsala Vergini devono essere commercializzati al consumo soltanto in bottiglia. Gli altri tipi devono essere commercializzati al consumo in recipienti di capacità non superiore a 60 litri, confezionati da produttori della zona di produzione ed all'interno della stessa.

Conformemente all'art. 8 del Reg. 607/2009 l'imbottigliamento o il condizionamento deve aver luogo nella predetta zona geografica per salvaguardare la qualità, la reputazione, garantire e assicurare l'efficacia dei controlli.

I vini Marsala non confezionati come sopra detto possono circolare tra produttori in recipienti di servizio solo nel territorio dove sono ammessi all'imbottigliamento.

Resta tuttavia salva la circolazione in recipienti superiori a 60 litri per la preparazione di altre bevande o prodotti, purché il loro particolare uso sia indicato in tutti i documenti che accompagnano la merce e nelle fatture.

Le ditte produttrici ed imbottigliatrici di Marsala devono tenere i registri di carico e scarico su cui annotare la produzione, gli imbottigliamenti e le spedizioni, secondo le norme stabilite con decreto del Ministero dell'agricoltura e delle foreste di concerto con il Ministro delle finanze e con il Ministro dell'industria, del commercio e dell'artigianato (*Disciplinare di produzione del Marsala, 1969*).

CAPITOLO 2

La Spettroscopia Infrarossa (IR)

2.1. Principi teorici di spettroscopia IR

La spettroscopia è la scienza che studia l'interazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia, cioè emissione, assorbimento o diffusione di radiazioni o particelle elettromagnetiche da parte di nuclei, atomi o intere molecole.

La base teorica di tale interazione è la natura quantica del trasferimento di energia dal campo di radiazioni alla materia e viceversa. Infatti, sia la materia che il campo elettromagnetico hanno una "doppia natura", ossia la possibilità di comportarsi sia come onda che come particella.

La radiazione elettromagnetica è una forma di energia che si propaga attraverso lo spazio ad altissima velocità come un'onda che è la risultante della sovrapposizione di un campo elettrico (E) e di un campo magnetico (B) ortogonali mutuamente accoppiati: ciascuno dei due è sorgente dell'altro e si propaga con andamento sinusoidale sia nello spazio che nel tempo (Fig. 2.1).

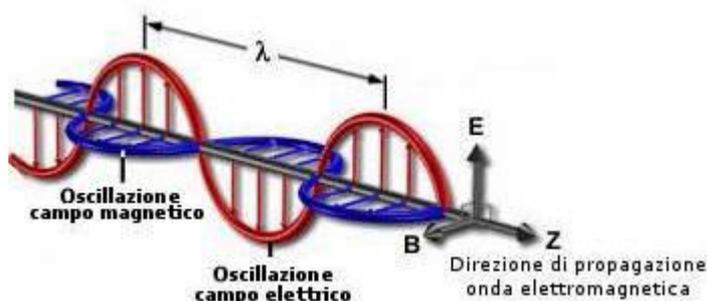


Figura 2.12. *Onda elettromagnetica*

Il carattere ondulatorio della radiazione elettromagnetica è comunemente descritto da:

- lunghezza d'onda (λ), che rappresenta la distanza tra due massimi adiacenti e viene misurata generalmente in nm (la sua unità di misura infatti è il metro o uno dei suoi sottomultipli);
- frequenza (ν), che rappresenta il numero di oscillazioni descritte dall'onda nell'unità di tempo ed è misurata in Hertz (cicli/s);
- numero d'onda ($\tilde{\nu}$), che rappresenta il numero di onde presenti in un'unità di lunghezza ed è misurato in cm^{-1} ;
- velocità di propagazione (c), che è la velocità con la quale avanza il fronte d'onda e che nel vuoto, per tutte le frequenze, assume il valore di $2,998 \cdot 10^{10}$ cm/s.

Lo spettro della radiazione elettromagnetica (Fig. 2.2) è composto da diverse zone delimitate da lunghezze d'onda precise. Questa suddivisione origina cinque grandi gruppi: la frazione

visibile, che occupa la parte centrale dello spettro ed ha caratteristiche intermedie, la frazione ultravioletta e i raggi ionizzanti, caratterizzati da alte frequenze e corte lunghezze d'onda, ed infine la frazione infrarossa e le onde radio, caratterizzate da bassa frequenza ed alte lunghezze d'onda.

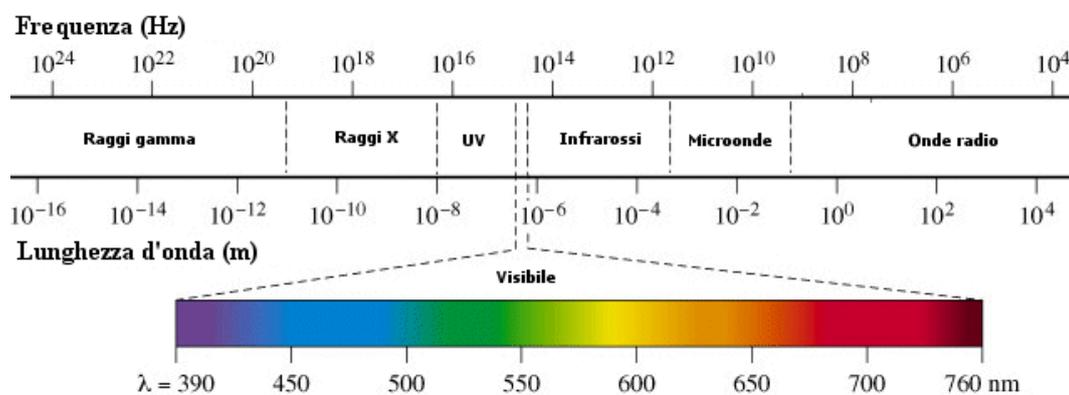


Figura 2.2. Spettro della radiazione elettromagnetica

La radiazione rivela la sua natura corpuscolare quando interagisce con la materia. Essa non trasmette una quantità di energia continua ma trasmette “pacchetti” di energia quantizzati; può essere quindi vista come un flusso di particelle dette fotoni.

Quando l'energia di una radiazione va incontro a quella di una molecola che sta vibrando, c'è un trasferimento netto di energia che può avvenire solo ed unicamente se il fotone ha una frequenza, e quindi un'energia, uguale a quella necessaria per far passare la molecola dallo stato fondamentale a quello eccitato. Ciò può essere rappresentato come variazione di energia in ordinata e lunghezza d'onda in ascissa, ovvero come uno spettro. L'energia più bassa corrisponde alla configurazione più stabile detta “configurazione di base”, il livello successivo corrisponde al primo livello eccitato. Quando una radiazione elettromagnetica di una data frequenza attraversa la materia, può essere da questa assorbita se e solo se l'energia del fotone è uguale al dislivello tra le due configurazioni possibili. Dopo un certo tempo, tipicamente di 10^{-8} secondi, l'energia assorbita viene riemessa e la molecola ritorna alla configurazione di base iniziale. Conoscendo l'intensità della radiazione incidente e di quella emessa, si può risalire alla frequenza della radiazione che è stata assorbita e quindi al salto energetico a cui è andata incontro la molecola. Infine, sapendo che i salti con un dato livello energetico possono interessare solo certe molecole, si può capire quali molecole costituiscono la materia. Per questi motivi, l'assorbimento o l'emissione di energia da parte della materia è uno dei più importanti marchi d'identificazione forniti dalla natura.

Una radiazione della frazione IR dello spettro è caratterizzata da una bassa energia; i fotoni sono in grado di indurre moti vibrazionali degli elettroni in modo tale che il momento dipolare elettrico della molecola cambia durante la vibrazione.

I fondamentali tipi di vibrazione (Fig. 2.3) causati dall'incidenza di una radiazione della frazione IR dello spettro sono:

- “Stretching” (stiramento), ovvero la vibrazione del legame lungo il piano, in conseguenza al quale varia ritmicamente la distanza interatomica e può essere simmetrico o asimmetrico;
- “Bending” (deformazione), ovvero un movimento a forbice, caratterizzato da una variazione dell'angolo tra due atomi nel piano (scissoring e rocking) e fuori piano (wagging e twisting).

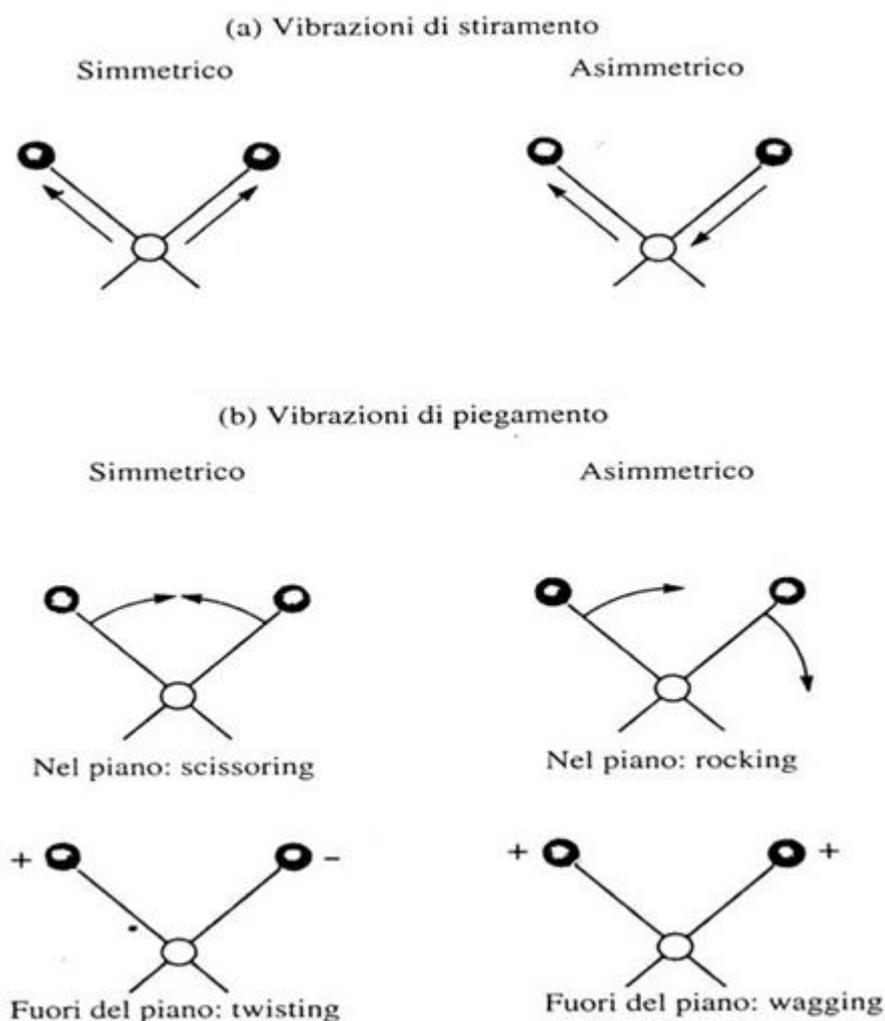


Figura 2.3. *Tipi di vibrazioni molecolari*

La spettroscopia infrarossa ha avuto un largo impiego nel settore dell'industria farmaceutica al fine dell'identificazione di composti chimici, grazie allo stretto legame esistente tra la natura chimica della materia e la sua capacità di assorbimento delle radiazioni IR nella regione del medio infrarosso (MIR) compresa tra 4000 e 400 cm^{-1} .

La lunghezza d'onda alla quale si verifica una vibrazione molecolare può essere facilmente associata ad una determinata tipologia di legame, nonché ad una specifica modalità vibrazionale (di stretching o bending). L'energia vibrazionale è inoltre strettamente correlata alla forza di legame e alla massa del sistema molecolare. Sono queste le caratteristiche che permettono l'identificazione di specifiche identità chimiche.

In Tabella 1 sono riportate le frequenze di assorbimento della radiazione IR di alcuni gruppi molecolari.

I recenti progressi nell'ambito della spettroscopia MIR (spettroscopia FTIR) e le relative tecniche di "presentazione" dei campioni (cristalli in riflettanza attenuata) hanno condotto al crescente interesse verso tale tecnica anche nel campo dell'analisi degli alimenti, in quanto si tratta di una metodica rapida, non distruttiva e relativamente economica che produce un grandissimo numero di informazioni attraverso un'unica analisi.

Tabella 2.1. *Frequenze di assorbimento della radiazione MIR*

λ (cm^{-1})	Gruppo funzionale	Modalità vibrazionale
1204, 1114, 1066	C-O	Stretching
1285-1278	O-H	Bending
1290	C-O-H	Bending
1350	CH	Bending
	CH ₂	Wagging
1376, 1373	-CH ₃	Bending simmetrico
1410	C-O	Stretching
1449-1444	-CH ₃	Bending asimmetrico
1613	C=C	Stretching
1685-1550	-OH	Bending
1718	C=O	Stretching
3800-2790	-OH	Stretching

2.2. Lo spettrofotometro FTIR

Il principale componente di uno spettrofotometro FTIR è l'interferometro. Il segnale che arriva al detector produce un interferogramma che contiene le informazioni spettrali riguardanti il campione. L'interferogramma è quindi facilmente digitalizzato attraverso l'applicazione di un algoritmo matematico (la Trasformata di Fourier): in questo modo si ottiene un grafico delle assorbanze tipiche di ogni legame molecolare presente nella sostanza analizzata per ottenere un incremento del segnale rispetto al rumore di fondo; si opera generalmente una media tra più di un interferogramma.

Prima di analizzare ogni campione, si raccoglie uno spettro di background, si produce uno spettro di assorbanza o trasmittanza, nel quale il rumore di fondo legato alle condizioni esterne è eliminato.

Un altro vantaggio correlato all'utilizzo della spettroscopia FTIR è che tale sistema è calibrato al fine di provvedere ad una stabilità duratura dello strumento.

Le tecniche di presentazione dei campioni per la valutazione in trasmissione sono sempre state le più comunemente impiegate per il campionamento e l'analisi di gas, liquidi, paste e polveri. Tuttavia, grazie alla facilità di collocazione del campione e di pulizia dello strumento, la tecnica della riflettanza totale attenuata (ATR) è divenuta il metodo di più largo impiego per l'analisi delle sostanze liquide, delle paste e persino delle polveri.

Tale metodica si basa sul principio di trasmissione della radiazione attraverso un elemento ottico chiamato IRE (elemento interno di riflettanza). In questo sistema, il raggio luminoso attraversa il cristallo ATR e viene riflesso all'interfaccia cristallo/campione; l'angolo di incidenza impiegato permette di ottenere più di una riflessione del raggio ad opera del campione.

In ogni punto in cui le radiazioni colpiscono l'interfaccia cristallo/campione, esse penetrano per una distanza di circa 2 μm all'interno della sostanza in analisi e subiscono un decadimento logaritmico "come un'onda" all'interno del mezzo attraversato. L'energia riflessa è pertanto ridotta a causa di un parziale assorbimento della radiazione ad opera del campione; l'informazione relativa alla quantità di energia assorbita è rilevata dal detector, con la conseguente rappresentazione di uno spettro. I materiali generalmente impiegati per la produzione dei cristalli IRE sono caratterizzati da un altissimo indice di rifrazione; tra questi i più comuni sono seleniuro di zinco (ZnSe) e il germanio (Ge).

2.3. Vantaggi della spettroscopia FTIR

Rispetto alla tecnica convenzionale la spettroscopia FTIR offre dei vantaggi:

- 1) Un notevole risparmio di tempo: siccome la radiazione di tutte le lunghezze d'onda viene registrata contemporaneamente dal rilevatore, il tempo di misura si riduce a pochi secondi rispetto ai 10 minuti circa degli strumenti tradizionali.
- 2) Un miglior rapporto segnale-rumore: rispetto alla tecnica a scansione, dove è registrata sempre una sola lunghezza d'onda (mentre tutto il resto va perso in intensità), la potenza complessiva della sorgente di radiazione rimane costantemente disponibile. Al rilevatore arriva dunque una maggiore potenza rispetto agli strumenti a dispersione.
- 3) Elevata precisione dei numeri d'onda: è possibile sovrapporre al segnale come standard interno la radiazione monocromatica di una sorgente laser, in cui la frequenza è nota con estrema precisione.
- 4) Nessun effetto di riscaldamento del campione: la sorgente è infatti sufficientemente lontana dal campione.
- 5) Possibilità di interfacciare un gascromatografo.
- 6) Assenza di luce diffusa. La tecnica FT rende inutile pure la suddivisione delle radiazioni in un raggio di misura ed in uno di riferimento, operazione che è soggetta a disturbi; gli spettrometri FTIR sono monoraggio. Campione e riferimento sono supportati su una slitta, che li porta entrambi nel cammino ottico uno dopo l'altro (se si fa riferimento all'aria, si lascia semplicemente vuoto il relativo contenitore). Gli spettri sono raccolti e memorizzati separatamente ed infine lo spettro di riferimento (background) viene sottratto numericamente dallo spettro del composto.

2.4. Applicazioni dell'FTIR

Gli spettri FTIR rivelano la composizione di solidi, liquidi e gas. L'uso più comune riguarda l'identificazione di materiali sconosciuti e la conferma dei materiali di produzione. Il contenuto informativo è molto specifico in molti casi, permettendo fine discriminazione tra i diversi materiali. La velocità di analisi rende la tecnica particolarmente utile nelle applicazioni di screening, mentre la sensibilità consente molte applicazioni di ricerca avanzata. La totale portata delle applicazioni dell'FTIR è ampia.

Per quanto riguarda l'**ambiente**, la Spettroscopia infrarossa è una tecnica utile per il monitoraggio della qualità dell'aria, per testare la qualità dell'acqua, per l'analisi del suolo e per affrontare i problemi ambientali e di salute causati dagli aumentati livelli di

inquinamento. La tecnica offre un metodo “verde” di test e veloci risultati precisi, con l’ulteriore vantaggio di risparmiare sul costo dei materiali di consumo.

In ambito **farmaceutico**, l’FTIR è una tecnica eccellente, perché è facile da usare, sensibile, veloce e contribuisce a garantire la conformità normativa attraverso protocolli di validazione. Le applicazioni includono:

- lo sviluppo e la validazione delle formulazioni;
- processi di controllo di qualità per i materiali in entrata e uscita;
- test packaging.

Scienza forense: le agenzie internazionali anti droga, i dipartimenti di polizia e i laboratori doganali si basano sulla spettroscopia per identificare rapidamente le droghe illegali, le prove della scena del crimine, i materiali vietati e le merci contraffatte. L’FTIR fornisce un’analisi rapida, semplice e coerente per:

- Droga sequestrata: sostanze controllate e agenti di taglio;
- Laboratori clandestini: la valutazione chimica;
- Identificazione tessile: fibre, rivestimenti, e residui.

Polimeri e plastiche: la spettroscopia FTIR viene utilizzata per identificare rapidamente e definitivamente composti come plastica, miscele, riempitivi, vernici, gomme, rivestimenti, resine e adesivi. Può essere applicato in tutte le fasi del ciclo di vita del prodotto, tra cui progettazione, produzione e analisi dei guasti. Questo lo rende uno strumento utile per gli scienziati e gli ingegneri coinvolti nello sviluppo del prodotto, nel controllo di qualità, e nella risoluzione di problemi.

Controllo qualità: la spettroscopia infrarossa è uno strumento analitico ideale sia per analisi di routine di controllo della qualità, per verificare se i materiali rispettano le specifiche, sia per indagini analitiche per identificare le cause dei fallimenti quando si realizzano. L’utilità degli infrarossi per questi scopi nasce dalla semplicità di analisi del campione e acquisizione dei dati. Grazie al suo design compatto e la robustezza, la strumentazione FTIR può essere situata nel laboratorio di analisi o in prossimità della linea di produzione. Con il suo basso costo, velocità e semplicità di analisi, FTIR è un metodo di scelta per molte applicazioni industriali.

Alimenti: i produttori alimentari possono utilizzare la spettroscopia infrarossa per una rapida determinazione del tenore in grassi trans dei prodotti alimentari lavorati. Questa analisi è fondamentale per la conformità con i requisiti di etichettatura degli alimenti e per contribuire a promuovere abitudini alimentari sane. Le aziende del settore alimentare e dei mangimi sono sempre più sotto pressione per produrre prodotti che soddisfano le specifiche del

cliente, aumentando la produzione vegetale e la resa. La spettroscopia nel vicino infrarosso è una soluzione che aiuta le aziende a ottimizzare i loro prodotti e fare in modo che siano conformi alle specifiche. Molti lavori riguardano inoltre l'analisi di alimenti volte alla ricerca di adulterazioni riguardanti la composizione finale del prodotto considerato, che risulta in questi casi non conforme ai relativi disciplinari di produzione.

2.5. Spettroscopia FTIR e analisi del vino

Il vino è probabilmente la bevanda alcolica più complessa tanto che migliaia di anni di esistenza non sono stati sufficienti a garantire una conoscenza completa della sua composizione chimica, sulle sue proprietà e sul suo comportamento. Ogni passaggio implicato nella produzione di questa bevanda contribuisce in maniera fondamentale a determinare le sue caratteristiche. Pertanto, per raggiungere la qualità desiderata, è essenziale controllare tutto il processo di vinificazione. Inoltre, le crescenti richieste da parte del consumatore di elevati livelli di qualità e di sicurezza hanno portato allo sviluppo di diverse procedure analitiche per la valutazione del vino, durante e dopo la sua produzione. Nel tempo sono stati così sviluppati numerosi metodi analitici al fine di condurre analisi fisiche, chimiche e microbiologiche durante tutte le fasi della sua produzione. L'Organizzazione Internazionale della Vite e del Vino (OIV) propone un elenco di metodi analitici e procedure che mirano alla standardizzazione per le attività scientifiche, legali e interessi pratici da parte delle aziende. La maggior parte di queste metodologie risultano essere lente, costose, lunghe e laboriose, generando rifiuti tossici, limitando la loro applicazione a un numero ristretto di parametri e dunque inadatti per soddisfare tutte le esigenze dell'industria vinicola. Negli ultimi decenni, un ulteriore interesse è stato dedicato allo sviluppo di nuove metodologie in grado di superare le limitazioni descritte, garantendo contemporaneamente un elevato livello di robustezza e precisione.

La spettroscopia vibrazionale è emersa come una possibile soluzione ed è stata applicata con successo per una vasta gamma di scopi all'interno dell'industria del vino, aumentando la capacità di seguire analiticamente tutti i prodotti durante il processo di vinificazione, dal vigneto alla bottiglia.

CAPITOLO 3

Metodi di statistica multivariata

3. Metodi di statistica multivariata

L'ampiezza dei dati a disposizione ed il gran numero di variabili fra loro correlate richiedono l'applicazione di tecniche statistiche multivariate, necessarie per ridurre la dimensione dei dati e riassumere le variabili originali in nuove variabili, tra loro ortogonali, che ne rappresentino la struttura di variabilità e correlazione.

Si discutono nel seguito le metodiche utilizzate per l'analisi statistica dei dati, indicandone pregi e svantaggi.

3.1 Analisi delle componenti principali (PCA)

L'analisi dei componenti principali (PCA, Principal Component Analysis) è una tecnica statistica che permette di riassumere il contenuto informativo di una matrice di dati X selezionando le direzioni di massima variabilità del set di dati stesso; poiché le variabili originali, correlate tra loro, sono caratterizzate da direzioni di variabilità comuni, esse possono essere ridotte mediante trasformazioni lineari in un numero inferiore di variabili trasformate, ortogonali tra loro, chiamate componenti principali (*Jackson, 1991*). Inoltre, tali combinazioni lineari riassumono i dati originali minimizzando la perdita di informazione (*Mardia et al., 1979*), in modo da condensare il contenuto informativo originale in un set di dati di dimensione inferiore, ma che spieghi la maggior parte della varianza sistematica.

Si supponga di avere una matrice di dati originali X di dimensione $[N \times M]$, in cui N è il numero dei campioni ed M quello delle variabili; da un punto di vista matematico, la procedura sopra descritta è equivalente a decomporre la matrice X in una serie di R matrici $C_i, i = 1, 2, \dots, R$, in cui R è il rango di X :

$$X = C_1 + C_2 + \dots + C_R \quad (2.1)$$

$$R = \text{rank}(X) \quad (2.2)$$

Normalmente, tuttavia, un modello PCA è limitato alle prime D componenti principali (PC), lasciando le rimanenti quote marginali di varianza nella matrice dei residui E . Il criterio di scelta del numero ottimale di componenti principali è basato sull'andamento della radice dell'errore quadratico medio (*Root Mean Square Error, RMSE*) in convalida incrociata, al variare del numero delle componenti principali considerate.

La convalida incrociata utilizzata in questa tesi segue un algoritmo leave-one-out, basato

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \hat{x}_n)^2}{N}} \quad (2.3)$$

sulla costruzione di N distinti modelli, ottenuti eliminando di volta in volta un solo campione dal set di calibrazione, e proiettandolo sul modello costruito sugli altri. Il numero D di PC è scelto al fine di minimizzare tale parametro, che rappresenta lo scarto tra la matrice di dati originali e quella ottenuta dal modello PCA.

Inoltre, le sottomatrici C_i possono essere scritte come prodotto vettoriale di due vettori t_i e p_i , definiti score e loading. L'equazione (2.1) è quindi riscrivibile come:

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1\mathbf{p}_1^T + \mathbf{t}_2\mathbf{p}_2^T + \dots + \mathbf{t}_D\mathbf{p}_D^T + \mathbf{E} \quad (2.4)$$

$$= \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad (2.5)$$

$$= \sum_{i=1}^D \mathbf{t}_i\mathbf{p}_i^T + \sum_{i=D+1}^R \mathbf{t}_i\mathbf{p}_i^T, \quad (2.6)$$

in cui la matrice dei residui \mathbf{E} è ottenuta come differenza tra la matrice \mathbf{X} dei dati originali e quella \mathbf{X} ottenuta dal modello PCA, proiezione di \mathbf{X} nell'iper-spazio D -dimensionale delle componenti principali:

$$\mathbf{E} = \mathbf{X} - \mathbf{TP}^T \quad (2.7)$$

$$= \mathbf{X} - \hat{\mathbf{X}} \quad (2.8)$$

Ciò può essere espresso anche dalla rappresentazione grafica di Figura 3.1

$$\begin{array}{c} \boxed{\mathbf{X}} = \boxed{\mathbf{C}_1} + \boxed{\mathbf{C}_2} + \dots + \boxed{\mathbf{C}_d} + \boxed{\mathbf{E}} \\ \\ \begin{array}{ccccccc} \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{X}} \\ N \end{array} & = & \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{t}_1} \\ N \end{array} & \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{p}_1^T} \\ 1 \quad M \end{array} & + & \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{t}_2} \\ N \end{array} & \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{p}_2^T} \\ 1 \quad M \end{array} & + & \dots & + & \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{t}_D} \\ N \end{array} & \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{p}_D^T} \\ 1 \quad M \end{array} & + & \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{E}} \\ N \end{array} \\ \\ & = & \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{T}} \\ N \end{array} & \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{P}^T} \\ D \quad M \end{array} & + & \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{E}} \\ N \end{array} \end{array} \end{array}$$

Figura 3.1. Decomposizione della matrice di dati originali \mathbf{X} nelle matrici \mathbf{T} e \mathbf{P} si score e loading, a meno della matrice di residui \mathbf{E} .

I valori di score e loading possono essere calcolati a partire da una decomposizione ai valori singolari di una trasformata della matrice di covarianza S di X:

$$S = \begin{bmatrix} s_{1,1}^2 & s_{1,2}^2 & \cdots & s_{1,m} & \cdots & s_{1,M} \\ s_{2,1} & s_{2,2}^2 & & & & \\ \vdots & & \ddots & & & \\ s_{m,1} & & & s_{m,m}^2 & & \\ \vdots & & & & \ddots & \\ s_{M,1} & \cdots & & & & s_{M,M}^2 \end{bmatrix} , \quad (2.9)$$

in cui s_{mm}^2 è la varianza

$$s_{m,m}^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (x_{n,m} - \bar{x}_m)^2}{N} \quad (2.10)$$

$$\bar{x}_m = \frac{\sum_{n=1}^N x_{n,m}}{N} , \quad (2.11)$$

mentre la covarianza s_{ij} è data da:

$$s_{i,m} = \frac{N \sum_{n=1}^N x_{i,n} x_{n,m} - \sum_{n=1}^N x_{i,n} \sum_{n=1}^N x_{n,m}}{[N(N-1)]} \quad (2.12)$$

Pre-moltiplicando e post-moltiplicando per una opportuna matrice ortonormale W , è possibile decomporre S in una matrice diagonale L .

$$W^T S W = L U \quad (2.13)$$

Gli elementi diagonali di L sono le radici caratteristiche (cioè gli autovalori) di S , mentre le colonne di U vengono definite vettori caratteristici o autovettori. Gli autovalori possono essere ottenuti dalla soluzione della seguente equazione caratteristica o da una decomposizione ai valori singolari di S :

$$|S - \lambda I| = 0 \quad , \quad (2.14)$$

in cui I è la matrice identità. L'equazione (2.14) produce un polinomio in λ , da cui si ricavano gli autovalori λ_d .

Gli autovettori vengono invece ottenuti risolvendo le equazioni:

$$[S - \lambda I] v_i = 0 \quad (2.15)$$

$$p_i = \frac{v_i}{\sqrt{v_i^T v_i}} \quad (2.16)$$

Ottenuti i valori dei loading, si ricavano gli score mediante l'equazione (2.17).

$$t_i = p_i^T x \quad , \quad (2.17)$$

in cui x è un vettore di campioni di variabili originali opportunamente (auto)scalato, cioè centrato sulla propria media e con varianza unitaria.

Da un punto di vista geometrico, la procedura appena descritta è equivalente ad una rotazione degli assi principali rispetto alle coordinate cartesiane originali x_1 ed x_2 ; i coseni direttori di questa rotazione sono dati dagli elementi degli autovettori p_α , mentre gli *score* t_α indicano la coordinata spaziale lungo questo nuovo asse principale. Si riporta in Figura 2.2 una rappresentazione grafica di quanto detto.

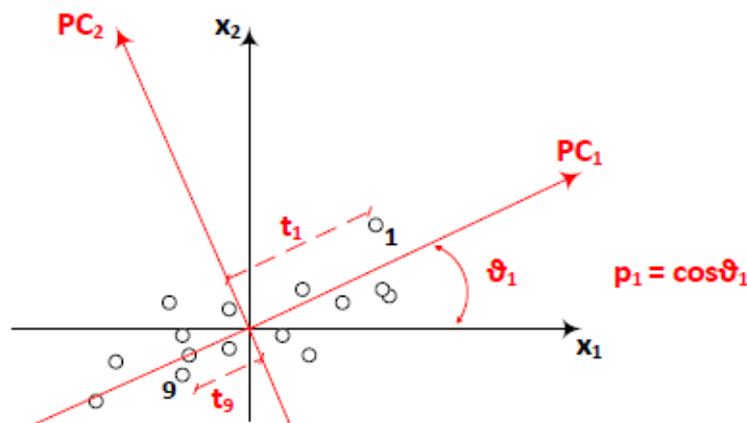


Figura 3.2. Rappresentazione geometrica dell'analisi PCA; significato di loading p_i , equivalenti ai coseni direttori del nuovo asse principale, e degli score t_i , equivalenti alla coordinata spaziale del nuovo asse principale.

È tuttavia necessario sottolineare come, nella pratica, l'equazione (2.14) venga utilizzata solo per polinomi di grado ≤ 3 ; per ordini superiori, la risoluzione diretta viene abbandonata a favore di metodi iterativi (Geladi e Kowalski, 1986), più efficienti dal punto di vista computazionale.

3.1.1. Interpretazione dei risultati: analisi delle componenti principali

Oltre alla diminuzione del numero di variabili originali, l'analisi PCA consente anche di estrarre informazioni circa la correlazione tra le variabili e/o tra i campioni. Generalmente, ciò viene dedotto analizzando la distribuzione di loading e score, che nello spazio latente rappresentano rispettivamente le variabili ed i campioni. Nello specifico, la vicinanza di uno o più loading nello spazio delle componenti principali è caratteristica di una correlazione tra le variabili che rappresentano, mentre la vicinanza tra score esprime la correlazione tra diversi campioni. Si riporta in Figura 2.3 un esempio di queste due rappresentazioni; si

considerano 7 campioni (A, B, . . . ,G), ciascuno dei quali è rappresentato da 5 variabili (1,2, . . . ,5).

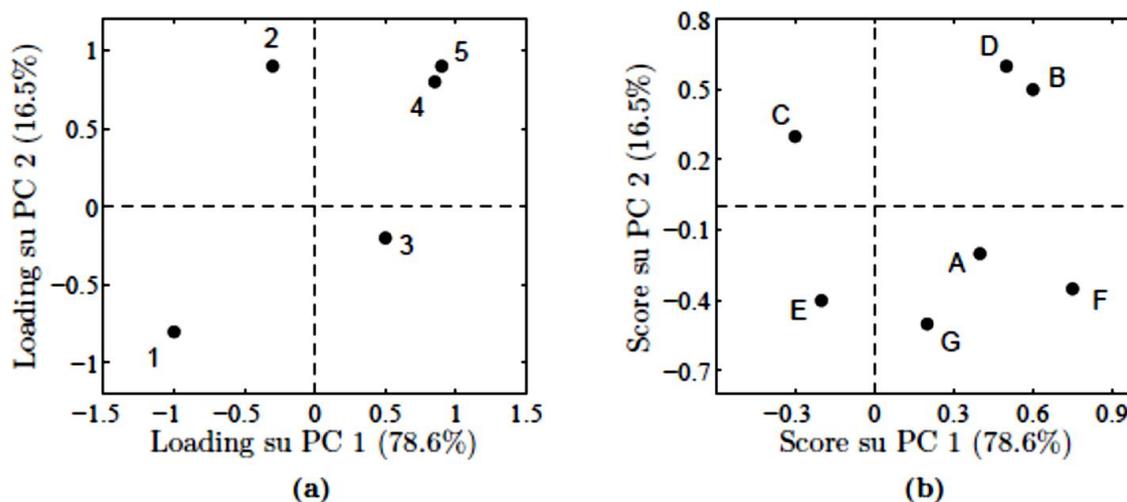


Figura 3.3. Rappresentazione dei risultati di un'analisi PCA, relativi alle prime due componenti principale: (a) diagramma dei loading; (b) diagramma degli score.

In Figura 3.3a è possibile individuare una correlazione piuttosto significativa tra le variabili 4 e 5, i cui loading sono molto vicini tra loro; viceversa, la variabile 1 è collocata nel quadrante opposto rispetto ad esse, e ciò è rappresentativo di una anticorrelazione rispetto alla coppia di variabili precedenti. Dal grafico 3.3b, inoltre, si nota una significativa correlazione tra i campioni B e D, caratterizzati da una certa vicinanza nello spazio degli score.

La procedura appena esposta è molto veloce ed efficace quando il numero delle componenti principali selezionate è limitato, poiché in questi casi le prime PC sono esplicative di quote sensibili di varianza spiegata e l'analisi grafica può essere limitata alle prime componenti principali, rappresentative delle maggiori quote di varianza spiegata. Tuttavia, quando il numero di PC è elevato e la percentuale di varianza spiegata è limitata anche per le prime componenti principali, queste rappresentazioni dovrebbero essere ripetute tra tutte le coppie di PC esplicative di quote di varianza sufficientemente elevate; ciò rende l'analisi grafica piuttosto lunga ed articolata, e fa emergere l'esigenza di un indicatore sintetico che possa riassumere tutti i singoli grafici in un unico dato.

3.2 Metodi di classificazione

Per classificare i campioni rispetto ad alcune delle variabili categoriali possono essere utilizzate diverse metodiche, tra queste:

- *k-nearest neighbour (kNN)*:

è uno degli algoritmi più utilizzati, che attribuisce l'appartenenza ad una classe basandosi sulle caratteristiche dei k campioni più vicini a quello considerato (*Friedman et al., 1977*). In altre parole, un campione viene assegnato ad una classe c_i se questa è la più frequente tra i k campioni più vicini, con distanze di tipo euclideo. Il pregio di questo algoritmo è la sua semplicità, anche se il calcolo delle distanze è computazionalmente oneroso, soprattutto con un numero elevato di campioni;

- *analisi discriminante lineare LDA (linear discriminant analysis)*:

è un metodo utilizzato per determinare una combinazione lineare di caratteristiche che consente di separare in due o più classi i campioni in esame (*Friedman, 1988*). In questo senso l'analisi LDA è molto simile alla PCA, ma mentre in quest'ultima le combinazioni lineari sono costruite basandosi sulla correlazione delle variabili, l'LDA cerca invece di modellare le differenze tra le classi di dati. Inoltre, a differenza delle analisi della varianza ANOVA e di regressione, le variabili dipendenti sono costituite da variabili categoriali, rappresentate da interi positivi o da una stringa di testo;

- *analisi discriminante quadratica QDA (quadratic discriminant analysis)*:

rappresenta un'estensione del metodo LDA, in cui la suddivisione tra le diverse classi è ottenuta con una combinazione quadratica (*Friedman, 1988*). Inoltre, a differenza di LDA, in questo caso è necessario avere una distribuzione gaussiana dei campioni all'interno di ciascuna classe affinché il metodo sia efficiente;

- *metodo PLSDA (partial least squares discriminant analysis)*:

deriva dalla proiezione su strutture latenti (PLS), in cui però lo spazio della risposta è costituito da variabili categoriali: l'appartenenza ad una classe viene indicata con 1, la non appartenenza con 0. Queste ultime, tuttavia, non vengono predette con precisi valori interi, equivalenti alle singole classi, ma assumono valori intermedi. Devono per questo essere convertiti in variabili categoriali basandosi su delle soglie di distribuzione probabilistica, determinate durante la calibrazione del modello stesso (*Pérez et al., 2009*).

- l'algoritmo SIMCA (soft independent modelling of class analogy) è la metodica di classificazione più articolata utilizzata poiché prevede di costruire un modello PCA dedicato per ciascuna classe (*Wold e Sjostrom, 1977*). In ognuno di questi C modelli viene calcolata la distanza ortogonale media dei campioni di calibrazione dall'iper-piano ottenuto, che costituisce la distanza critica di classificazione. Quindi, i campioni di convalida vengono proiettati in ciascun modello PCA e ne viene calcolata la

distanza residua. Un campione è assegnato ad una data classe quando la sua distanza residua dal relativo modello è all'interno del limite di confidenza.

3.3 Analisi di correlazione

La correlazione indica la tendenza che hanno due variabili (X e Y) a variare insieme, ovvero, a *covariare*. Quando si parla di correlazione bisogna prendere in considerazione due aspetti: il tipo di relazione esistente tra due variabili e la forma della relazione. Per quanto riguarda il tipo di relazione, essa può essere lineare o non lineare.

- La relazione è di tipo lineare se, rappresentata su assi cartesiani, si avvicina alla forma di una retta. In questo caso, all'aumentare (o al diminuire) di X aumenta (diminuisce) Y .
- La relazione è di tipo non lineare, se rappresentata su assi cartesiane, ha un andamento curvilineo (parabola o iperbole). In questo caso a livelli bassi e alti di X corrispondono livelli bassi di Y ; mentre a livelli intermedi di X corrispondono livelli alti di Y .

Per quanto riguarda la forma della relazione, si distinguono l'entità e la direzione.

La direzione può essere: positiva, se all'aumentare di una variabile aumenta anche l'altra, mentre negativa se all'aumentare di una variabile diminuisce l'altra. L'entità si riferisce alla forza della relazione esistente tra due variabili. Quanto più i punteggi sono raggruppati attorno ad una retta, tanto più forte è la relazione tra due variabili. Se i punteggi sono dispersi in maniera uniforme, invece, tra le due variabili non esiste alcuna relazione. Per esprimere la relazione esistente tra due variabili, in termini entità e direzione, si utilizza il coefficiente di correlazione. Tale coefficiente è standardizzato e può assumere valori che vanno da -1.00 (correlazione perfetta negativa) e $+1.00$ (correlazione perfetta positiva). Una correlazione uguale a 0 indica che tra le due variabili non vi è alcuna relazione. Esistono vari tipi di coefficienti di correlazione a seconda del tipo di scala della variabile. Per le scale a intervalli o rapporti equivalenti si usa il coefficiente r di *Pearson*.

3.3.1 Il coefficiente di correlazione di Pearson

Il coefficiente di correlazione di Pearson serve a misurare la correlazione tra variabili a intervalli o a rapporti equivalenti. È dato dalla somma dei prodotti dei punteggi standardizzati delle due variabili ($Z_x Z_y$) diviso il numero dei soggetti (o delle osservazioni).

$$r = \frac{\sum (Z_x Z_y)}{N}$$

Tale coefficiente può assumere valori che vanno da -1.00 (tra le due variabili vi è una correlazione perfetta negativa) e $+ 1.00$ (tra le due variabili vi è una correlazione perfetta positiva). Una correlazione uguale a 0 indica che tra le due variabili non vi è alcuna relazione. Per stabilire se una correlazione è significativa, si fa riferimento alla distribuzione campionaria di r , tabulata in apposite tavole, in corrispondenza dei gradi di libertà $(N - 2)$ del coefficiente.

3.3.2 Indice di similarità spettrale

Un approccio semplice per confrontare due spettri è il metodo della "similarità", descritto per la prima volta da Coene et al. nel 1996. L'applicazione *dell'indice di similarità (IS)* a spettri acquisiti nel medio-infrarosso (MIR) è stato utilizzato dagli autori per sviluppare uno strumento per il controllo dell'autenticità per l'industria del vino rapido e poco costoso che consentisse il monitoraggio di vini durante il trasporto e la conservazione.

Per il confronto tra due spettri viene utilizzata la seguente formula:

$$SI = \frac{1}{(1 - r^2)}$$

Dove r^2 è il coefficiente correlazione di Person tra i valori di assorbanza di due spettri ad ogni lunghezza d'onda. Il rapporto inverso con r^2 significa che l'*IS* è molto sensibile a piccoli cambiamenti in r^2 . I valori di *IS* possono variare tra valori compresi tra 1 (spettri totalmente diversi) e ∞ (Spettri identici).

CAPITOLO 4

Scopo della Tesi

4.1. Scopo della Tesi

Il Marsala è uno tra i vini da dessert più conosciuti ed apprezzati a livello internazionale; *un vino con una grande storia*, il primo vino italiano ad aver ottenuto il riconoscimento della D.O.C. già nel 1969 e ad avere avuto un organo di controllo con l'istituzione nel 1963 del *Consorzio Volontario per la Tutela del Vino Marsala*. Dopo 40 anni, con Decreto del 13 febbraio 2003 il Ministero delle Politiche Agricole e Forestali approva il nuovo Statuto del Consorzio, conferendogli l'incarico di svolgere le funzioni di tutela e di valorizzazione della D.O.C. Marsala. Tuttavia, a causa di una frattura tra i comparti produttivi della filiera, nel settembre 2016 il Consorzio per la Tutela del Vino Marsala viene escluso dall'elenco dei consorzi riconosciuti dal Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali

In un quadro mondiale e nazionale che vede in difficoltà tutti i vini dolci liquorosi, dal Porto allo Sherry, ai Passiti, la perdita del Consorzio aggrava la situazione già difficile del vino Marsala. Ad oggi, la produzione si aggira sui 40/50.000 ettolitri l'anno - erano 80.000 nel 2004; 93.000 nel 2000 - per lo più di Marsala *Fine*, il meno pregiato, ed è in crescita la presenza sul mercato di prodotti contraffatti, primo tra tutti il Marsala californiano. La mancanza di un consorzio di tutela rende, inoltre, impossibile accedere ai fondi comunitari e nazionali, tutelare il marchio, lottare contro le contraffazioni, fare promozione, ecc. Visto il clima di profonda incertezza che sta attraversando l'intero comparto produttivo, il primo passo, fondamentale per rilanciare l'economia del prodotto, è quello di disporre di metodiche analitiche semplici e affidabili che ne consentano la caratterizzazione ed il controllo dell'autenticità. Al riguardo, diversi Autori hanno sviluppato metodiche analitiche per la caratterizzazione del vino Marsala tramite la determinazione del contenuto dei carboidrati, polifenoli e metalli pesanti, ecc. Tuttavia, i metodi analitici fin ora proposti richiedono l'utilizzo di strumentazioni complesse e personale altamente specializzato; risultano, inoltre, costosi, richiedono tempi lunghi per la preparazione del campione e l'analisi e l'utilizzo di solventi organici spesso fonte di inquinamento ambientale. In quest'ottica, scopo di questa tesi di dottorato è stato quello di mettere a punto una tecnica analitica rapida che permetta di classificare i differenti tipi di vino Marsala in relazione alla categoria di appartenenza e, dunque, alla tecnologia di produzione, al contenuto zuccherino e al tempo di invecchiamento. Per le finalità indicate sarà utilizzata l'analisi spettroscopica FTIR-ATR combinata con l'analisi statistica multivariata. La spettroscopica FTIR-ATR si caratterizza per semplicità d'uso, rapidità di applicazione, limitata preparazione del campione e non utilizzo di solventi organici. La metodica sviluppata sarà, poi, utilizzata per monitorare il processo produttivo in cantina durante le fasi di produzione e invecchiamento.

CAPITOLO 5

Materiali e Metodi

5.1. Campionamento

Ottantacinque campioni di vino Marsala, rappresentativi delle varie categorie previste dal disciplinare di produzione sono stati raccolti presso cinque delle principali cantine produttrici a Marsala (Provincia di Trapani, Sicilia, Italia) portati in laboratorio e analizzati. Altri campioni sperimentali sono stati forniti da una delle aziende produttrici per valutare gli effetti di modifiche del processo di invecchiamento sul vino Marsala:

- 1) campioni di *Marsala Ambra semisecco* sono stati invecchiati in contenitori di acciaio e analizzati dopo dieci, venti e trenta mesi;
- 2) campioni di *Marsala Ambra semisecco* sono stati sottoposti a pastorizzazione a 60 °C e invecchiati in botte per 30 mesi.

Ulteriori 10 campioni, le cui caratteristiche erano note solo alla cantina produttrice, sono stati utilizzati per verificare la validità del metodo sviluppato. I campioni analizzati sono riportati in Tabella 5.1.

Per la determinazione del profilo aromatico dei vini base utilizzati per la produzione di Marsala sono stati forniti campioni di vino prodotto da aziende locali e appartenenti alle diverse cultivar ammesse dal disciplinare di produzione.

Tabella 5.1. *Campioni di vino Marsala analizzati e requisiti minimi previsti dal disciplinare di produzione.*

Codice	Numero campioni	Categoria invecchiamento	Categoria residuo zuccherino	Colore	Invecchiamento minimo (anni)	Grado alcolico minimo (% vol)	Zuccheri riducenti (g/L)	Estratto riducente minimo (g/L)	Acidità totale minima (g/L)	Acidità volatile (meq/L)
FDO	5	Fine	Dolce	Oro	1	17,5	>100	17	3,5	≤ 15
FDA	5	Fine	Dolce	Ambra	1	17,5	>100	17	3,5	≤ 15
FDR	4	Fine	Dolce	Rubino	1	17,5	>100	17	3,5	≤ 15
FSsA	6	Fine	Semi-secco	Ambra	1	17,5	40-100	17	3,5	≤ 15
FSA	6	Fine	Secco	Ambra	1	17,5	<40	17	3,5	≤ 15
SDO	6	Superiore	Dolce	Oro	2	18	>100	17	3,5	≤ 17
SDA	4	Superiore	Dolce	Ambra	2	18	>100	17	3,5	≤ 17
SDR	6	Superiore	Dolce	Rubino	2	18	>100	17	3,5	≤ 17
SSsA	5	Superiore	Semi-secco	Ambra	2	18	40-100	17	3,5	≤ 17
SSA	5	Superiore	Secco	Ambra	2	18	<40	17	3,5	≤ 17
SrDO	4	Superiore riserva	Dolce	Oro	4	18	>100	17	3,5	≤ 30
SrDA	6	Superiore riserva	Dolce	Ambra	4	18	>100	17	3,5	≤ 30
SrSsA	5	Superiore riserva	Semi-secco	Ambra	4	18	40-100	17	3,5	≤ 30
SrSO	5	Superiore riserva	Secco	Oro	4	18	<40	17	3,5	≤ 30
V	7	Vergine	Secco	Oro	5	18	<40	21	3,5	≤ 30
Vr	6	Vergine riserva	Secco	Oro	10	18	<40	21	3,5	≤ 30

5.2. Analisi chimico-fisiche

I parametri chimico-fisici dei campioni di vino Marsala sono stati determinati secondo il metodo ufficiale CEE (CEE n. 2676/90).

5.2.1. Densità relativa a 20 °C

La densità relativa a 20 °C è stata determinata mediante bilancia idrostatica, misurando rapporto tra peso specifico del vino e dell'acqua a 20 °C.

5.2.2. Grado alcolico

Il grado alcolico è stato determinato attraverso la misura, con bilancia idrostatica, della densità relativa (rapporto tra peso specifico del vino e dell'acqua a 20 °C) del distillato dei campioni ed espresso in % v/v.

Il titolo alcolimetrico volumico (% vol) esprime i litri di etanolo per 100 L di vino.

5.2.3. Zuccheri riducenti

Gli zuccheri riducenti (glucosio e fruttosio) sono stati determinati usando il Metodo di Fehling, che prevede la defecazione dei campioni di vino (per eliminare dal vino le sostanze riducenti diverse dagli zuccheri, principalmente coloranti e tannini, che falserebbero la titolazione) e il successivo dosaggio tramite aggiunta di una quantità nota di soluzione di Fehling e titolazione dell'eccesso di ioni rameici mediante iodometria. La soluzione di Fehling è ottenuta mescolando due soluzioni così composte:

- Fehling A: 69,278 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Fehling B: 346 g Tartrato di sodio e di potassio (Sale di Seignette) con aggiunta di NaOH.

Il risultato viene espresso in g/l di zucchero invertito.

5.2.4. Estratto secco totale

L'estratto secco totale è stato calcolato indirettamente per via densimetrica in base al valore della densità del vino dealcolizzato. L'estratto estratto secco è espresso dalla quantità di saccarosio che, disciolta in una quantità d'acqua sufficiente ad avere un litro, dà una soluzione avente la stessa densità del vino dealcolizzato.

Il peso dell'estratto secco totale è espresso in g/L con una cifra decimale.

5.2.5. Estratto secco netto

L'estratto secco netto è stato calcolato sottraendo al valore dell'estratto secco totale il contenuto di zuccheri riduttori determinati con il reattivo di Feeling.

Il peso dell'estratto secco totale è espresso in g/L con una cifra decimale.

5.2.6. Acidità totale

L'acidità volatile è stata determinata mediante titolazione con soluzione 0,1 M di idrossido di sodio (NaOH) in presenza di blu di bromotimolo come indicatore.

I risultati sono espressi in meq/l di acido tartarico.

5.2.7. Acidità volatile

L'acidità volatile è stata determinata sottoponendo i campioni a distillazione con il metodo di Cazenave e titolando il distillato con NaOH 0,1 N in presenza di fenolftaleina. I risultati sono espressi in g/l di acido acetico.

5.3. Analisi FTIR

Gli spettri IR sono stati acquisiti utilizzando lo spettrofotometro in Trasformata di Fourier Shimadzu IR Affinity-1S (Shimadzu Italia, Milano, Italia) equipaggiato con apparato di campionamento ATR (riflettanza totale attenuata). Prima dell'analisi, i campioni sono stati incubati in stufa a 40 °C per 30 minuti; successivamente, 100 µl di ciascuno di essi, sono stati posizionati a contatto con il diamante dell'ATR a temperatura ambiente (25° C). Tutti gli spettri FTIR sono stati registrati nella regione del medio infrarosso compresa tra 4000 e 350 cm⁻¹, con una risoluzione di 4 cm⁻¹ e apodizzazione di Happ-Genzel. Ogni spettro FTIR era il risultato della media di 45 diversi interferogrammi, registrati in 60 secondi. Prima e dopo ogni analisi, il cristallo dell'ATR veniva accuratamente pulito con acqua distillata e poi con acetone e, infine, asciugato con carta assorbente. Prima di procedere con l'analisi del campione, veniva registrato uno spettro dell'aria utilizzato come bianco. Ogni misurazione di ciascun campione è stata replicata tre volte.

5.4. Analisi della frazione volatile dei vini

La frazione volatile dei campioni di vino base utilizzato per il marsala è stata analizzata mediante gascromatografia con rivelatore di massa (GC-MS); l'estrazione della frazione volatile è stata condotta tramite la tecnica della microestrazione in fase solida applicata allo spazio di testa del campione (HS-SPME).

5.4.1. Procedura SPME

L'estrazione della frazione aromatica dei vini è stata condotta tramite HS-SPME utilizzando una fibra trifasica DVB/CAR/PDMS (Divinibenzene/Carboxen /Polidimetilsilossano) (Supelco, Bellefonte, PA, USA), con spessore del film 50/30 µm. Per l'estrazione sono stati usati 20 ml di vino posti all'interno di una vial da 40 ml munita di valvola "mininert" (Supelco, Bellefonte, PA, USA) che permette l'introduzione della fibra senza alcuna perforazione del setto. La vial così equipaggiata permette di evitare la presenza di picchi estranei dovuti a possibili perdite del setto. L'estrazione è stata effettuata per mezzo di una fibra, disponibile in commercio, montata su un holder manuale nello spazio di testa della vial che veniva mantenuta in un bagnomaria a 35°C (Supelco, Bellefonte, PA, USA). L'estrazione HS-SPME è stata eseguita esponendo la fibra nello spazio di testa del campione nelle seguenti condizioni sperimentali:

- Tempo di equilibratura - 15 minuti;
- Tempo di estrazione - 15 minuti.

Durante l'estrazione il campione veniva mantenuto in continua agitazione per mezzo di un agitatore magnetico. Dopo l'estrazione, la fibra SPME veniva introdotta nell'iniettore (di tipo splitless) del GC/MS e mantenuta a 260°C per 3 minuti, al fine di consentire il desorbimento termico degli analiti nella colonna capillare del GC (*Verzera et al. 2008*).

5.4.2. Ottimizzazione della metodica

Per l'estrazione dei composti volatili mediante SPME sono disponibili in commercio diversi tipi di fibre che si differenziano per la natura chimica della fase stazionaria di cui sono costituite e dunque per la diversa affinità nei confronti delle diverse classi di composti. La fibra trifasica utilizzata (*DVB/Carboxen/PDMS della Supelco*), opera sia con un meccanismo di ripartizione sia, grazie alla presenza del Carboxen (substrato poroso), con un simultaneo meccanismo di adsorbimento consentendo, così, l'estrazione di tutti i composti di peso molecolare compreso tra 40 e 275 Dalton; proprio grazie alla sua capacità di trattenere le molecole più volatili ed in un ampio range di polarità, risulta adatta all'estrazione dei composti responsabili del flavor degli alimenti.

Nella messa a punto della metodica estrattiva da applicare ad una matrice complessa, quale il vino, le condizioni analitiche più idonee per un'efficiente estrazione (*Kataoka et al. 2000*), sono state fissate con numerose prove effettuate variando tutti i parametri che influiscono sull'efficienza della tecnica quali il tempo di esposizione della fibra allo spazio di testa, le condizioni e la temperatura di estrazione, il tempo e la temperatura di desorbimento della

fibra nell'iniettore del gascromatografo, ecc.; tali prove sono state condotte su uno stesso campione di vino. Le prove condotte per stabilire il tempo di equilibratura ed estrazione hanno evidenziato che un tempo complessivo pari a 15 + 15 minuti determinavano una maggiore efficienza estrattiva della maggior parte dei composti determinanti l'aroma, quali esteri e terpeni, efficienza misurata considerando l'area dei picchi; tempi più lunghi non ne determinavano un aumento significativo. La temperatura scelta per l'estrazione è stata di 35°C che costituiva un buon compromesso tra aree dei picchi e possibilità di formazione di artefatti. La prova relativa al tempo di desorbimento ha mostrato che il risultato migliore si otteneva con un tempo di esposizione della fibra nell'iniettore del GC-MS pari a 3 minuti. Per quanto riguarda gli effetti della temperatura di desorbimento si è osservato che passando da 250°C a 260°C si registrava un aumento dell'area totale dei composti estratti, mentre nessuna differenza significativa si verificava tra 260°C e 270°C; le prove sono state condotte dunque alla temperatura di 260°C anche per ridurre lo stress termico della fibra. Infine, studi precedentemente da noi condotti su matrici differenti avevano dimostrato che la quantità di sostanze estratte risultava massima quando il rapporto tra il volume del campione e lo spazio di testa era pari ad 1, e che la sostituzione nelle vials dei setti di silicone con valvole "mininert" consentiva di ottenere profili cromatografici migliori, in quanto del tutto privi di picchi estranei dovuti alla contaminazione del setto.

5.4.3. Analisi GC-MS

Le analisi delle frazioni volatili estratte mediante SPME sono state eseguite con un gascromatografo interfacciato con uno spettrometro di massa Shimadzu GCMS-TQ8050 (Shimadzu Milano, Italia), equipaggiato con una colonna capillare in silice fusa CP-Wax, 60 m × 0,25 mm d.i. e con spessore del film di 0,25 µm (Chrompack Italia, Milano).

Le analisi sono state condotte nelle seguenti condizioni sperimentali:

- Iniettore: splitless per 3 min e mantenuto alla temperatura di 260°C.
- Temperatura del forno: isoterma a 45°C per 5 min; incremento lineare di 10°C/min fino a 80°C; incremento lineare di 2°C/min fino a 240°C; isoterma a 240°C per 20 min.
- Gas di trasporto: elio alla pressione costante di 10 psi.
- Transfer line: 220°C.
- Tecnica di ionizzazione: impatto elettronico.
- Range di acquisizione: 40-250 m/z.

- Libreria: NIST 14 (NIST / EPA / NIH Mass Spectra Library, version 2.0USA) e FFSNC 3 (Shimadzu).

5.4.4 Analisi qualitativa GC-MS

L'identificazione delle sostanze volatili è stata effettuata mediante:

- confronto dello spettro di massa della specie chimica incognita con quelli esistenti nella banca dati delle librerie;
- iniezione di standard, ove disponibili;
- confronto degli indici di ritenzione su colonna polare con le raccolte di indici riportati in letteratura.

Poiché le condizioni operative prevedevano l'analisi cromatografia in gradiente di temperatura, per il calcolo degli indici di ritenzione è stata utilizzata l'equazione in cui i termini logaritmici dell'equazione di Kovats sono sostituiti dai tempi di ritenzione (t_r). Questa equazione, nota come l'equazione di Van den Dool e Kratz (1963), stabilisce una relazione lineare tra i tempi di ritenzione dei n-alcane e il numero di atomi di carbonio presenti nella loro molecola e consente di determinare i c.d. indici di ritenzione lineari (LRI). Per la determinazione dei tempi di ritenzione degli n-alcane è stata utilizzata una miscela di idrocarburi standard da n-C8 a n-C32 (Verzera *et al.*, 2008).

Equazione di Van den Dool e Kratz

$$I_x = 100Z + 100 [(t_{r,x} - t_{r,z}) / (t_{r,z+1} - t_{r,z})]$$

dove:

I_x = indice di ritenzione della sostanza analizzata;

t_r = tempo di ritenzione;

x = sostanza analizzata;

z e $z+1$ = rappresentano i n-alcane adiacenti alla sostanza ed eluiti rispettivamente subito prima e subito dopo la sostanza stessa.

La ripetibilità del metodo è stata valutata calcolando, per ogni composto identificato, il coefficiente di variazione (CV%) dell'area del picco ottenuta in TIC da tre repliche dello stesso campione di vino. Il coefficiente di variazione risultava inferiore al 10% per tutti i componenti identificati.

5.4.5 Analisi quantitativa GC-MS

L'analisi quantitativa è stata effettuata tramite la tecnica dello standard addition che risulta il metodo più adatto per determinare la concentrazione degli analiti in matrici complesse quali gli alimenti. Ogni analisi è stata condotta in triplo. Gli standard utilizzati sono stati forniti dalla Sigma-Aldrich Srl (Milano, Italia) alla massima purezza disponibile; per la quantificazione dei composti il cui standard non era disponibile, è stata utilizzata la curva di calibrazione del composto appartenente alla stessa classe chimica e con tempo di ritenzione e area del picco più simili possibili a quelli del composto da quantificare.

5.5. Analisi Statistica

Il software XLStat, versione 2014.5.03 (Addinsoft, Damremont, Parigi, Francia), è stato utilizzato per l'elaborazione statistica dei dati chimico-fisici e spettrali. L'Analisi della Varianza (ANOVA), il test di Duncan, l'Analisi delle Componenti Principali (PCA), l'Analisi Discriminante Lineare (LDA), sono stati utilizzati per discriminare tra campioni di vino Marsala ottenuti da diverse varietà di uva, con diverse tecnologie di produzione e differenti tempi di invecchiamento, costruendo un modello per la loro classificazione. Inoltre sono stati calcolati i coefficienti di correlazione di Pearson (r^2) tra i valori di assorbanza a ciascuna lunghezza d'onda utilizzata per l'acquisizione e utilizzati per determinare l'*Indice di Similarità (IS)* mediante l'equazione:

$$IS = \frac{1}{(1 - r^2)}$$

L'*Indice di Similarità* è stato utilizzato per il confronto a coppie degli spettri. L'*IS* può variare tra valori che vanno da 1 (totale differenza tra gli spettri) a ∞ (spettri identici) e valori superiori a 10000 indicano una similarità significativa tra gli spettri.

CAPITOLO 6

Risultati e Discussioni

6.1. Linea di ricerca 1: Classificazione di vini Marsala mediante spettroscopia FTIR

6.1.1 Analisi chimico-fisiche

La Tabella 6.1 mostra il valore medio dei risultati delle analisi chimico-fisiche condotte su ciascuna tipologia di vino Marsala analizzato. I risultati sono in accordo con quanto previsto dal disciplinare di produzione che regola tali parametri per le varie categorie di Marsala. Differenze significative si sono osservate per alcuni di essi nelle diverse tipologie di vino Marsala.

In particolare la densità relativa a 20 °C ha mostrato valori medi, compresi tra 0.99 e 1.05 g/cm³, costanti in tutti i campioni. Il grado alcolico è risultato superiore a 17.00 % vol. nei campioni *Fine* e 18.00 % vol. negli altri con i campioni *Vergini* che arrivavano a 19.25 % vol. Gli zuccheri riducenti erano in accordo con il disciplinare per quanto riguarda le diverse categorie ovvero < a 40 g/l per i campioni *secchi*, compreso tra 40 g/l ma e 100 g/l per i *semisecchi* e > 100 g/l per i *dolci*. I campioni *Vergine* e *Vergine riserva* mostravano i valori più bassi di zuccheri con 6 e 4 mg/l rispettivamente. I valori più bassi in questi campioni sono giustificati dal fatto che per tali categorie di Marsala non è prevista l'aggiunta di sifone, normalmente addizionato ai campioni concitati per correggere il grado zuccherino. L'estratto secco totale dato da tutte le sostanze non volati presenti nei campioni rispecchiava l'andamento del contenuto in zuccheri delle diverse categorie, mentre l'estratto netto secco era sempre superiore a 17 g/L, limite minimo fissato dal disciplinare di produzione. L'estratto secco netto è dato dalla somma di tutti i composti non volatili presenti nel campione eccetto gli zuccheri, dunque rappresenta il contenuto in acidi fissi, sali, polifenoli, glicerina e pectine. Il contenuto più elevato è risultato nei campioni *Fine Dolce Oro*, *Superiore Dolce Rubino* e *Superiore Secco Ambra* sempre superiore a 30 g/l. Per quanto riguarda l'acidità totale questa risultava superiore ai 3.5 g/L in tutti i campioni con valori più alti nei Marsala *Superiore Riserva Secco Oro*, *Vergine* e *Vergine riserva*; Per quanto riguarda l'acidità volatile, secondo il Disciplinare il valore massimo è di 15 meq/L per i campioni *Fine*, 17 meq/L per i *Superiori* e 30 meq/L per i *Superiore riserva*, *Vergine* e *Vergine riserva*. Nei nostri campioni l'acidità volatile era compresa tra 0,12 e 0,60 g/L corrispondente a 2 meq/L e 10 meq/L con valori più alti nei campioni *Superiore Riserva Secco Oro*, *Vergine* e *Vergine riserva*.

Tabella 6.1. Valori medi dei parametri chimico-fisici dei campioni di vino Marsala analizzati.

Campioni	Densità relativa a 20°C (g/cm ³)	Grado alcolico (% vol)	Zuccheri riducenti (g/L)	Estratto totale (g/L)	Estratto secco netto (g/L)	Acidità totale (g/L)	Acidità volatile (g/L)
FDO	1.05 ± 0.09	17.59 ± 0.05a*	150.00 ± 12.54e	181.30 ± 11.25e	31.30 ± 1.94b	3.60 ± 0.01a	0.12 ± 0.01a
FDA	1.03 ± 0.07	17.62 ± 0.12a	112.70 ± 9.45d	132.70 ± 9.65d	20.00 ± 0.65a	4.20 ± 0.41b	0.10 ± 0.01a
FDR	1.04 ± 0.10	18.06 ± 0.06b	144.00 ± 12.98e	171.30 ± 11.65e	27.30 ± 1.38b	4.85 ± 0.36b	0.15 ± 0.01a
FSsA	1.01 ± 0.08	17.58 ± 0.05a	49.50 ± 3.49c	76.10 ± 5.62c	26.60 ± 0.49b	4.66 ± 0.24b	0.68 ± 0.02c
FSA	1.00 ± 0.07	18.00 ± 0.47a	31.00 ± 2.95b	52.50 ± 3.87b	21.50 ± 0.73a	4.80 ± 0.19b	0.26 ± 0.01a
SDO	1.03 ± 0.09	18.09 ± 0.08b	121.40 ± 9.74e	136.40 ± 6.84d	23.00 ± 2.34a	4.01 ± 0.24a	0.37 ± 0.02c
SDA	1.03 ± 0.05	18.16 ± 0.12b	105.30 ± 8.91d	129.30 ± 8.65d	24.00 ± 0.73a	4.07 ± 0.06a	0.40 ± 0.02b
SDR	1.04 ± 0.09	18.03 ± 0.02b	131.00 ± 12.65e	164.60 ± 10.73e	33.60 ± 1.11b	4.87 ± 0.08b	0.26 ± 0.01a
SSsA	1.00 ± 0.06	18.41 ± 0.24b	54.20 ± 2.94c	71.60 ± 3.24c	23.50 ± 1.74a	4.63 ± 0.12b	0.38 ± 0.02b
SSA	1.03 ± 0.08	18.36 ± 0.25b	27.43 ± 1.98b	52.4 ± 2.98b	32.40 ± 1.38b	4.67 ± 0.24b	0.25 ± 0.01a
SsDO	1.04 ± 0.07	18.01 ± 0.01b	139.00 ± 10.47e	161.50 ± 12.49e	22.50 ± 0.84a	4.95 ± 0.14b	0.30 ± 0.01b
SsDA	1.02 ± 0.09	18.03 ± 0.02b	121.50 ± 4.25e	153.80 ± 6.87e	26.50 ± 1.73b	4.86 ± 0.24b	0.35 ± 0.01b
SrSsA	1.01 ± 0.07	18.09 ± 0.04b	61.00 ± 3.55c	85.20 ± 2.51c	24.20 ± 1.25a	4.72 ± 0.17b	0.52 ± 0.03c
SrSO	0.99 ± 0.09	18.45 ± 0.36b	16.70 ± 2.65b	38.80 ± 1.33a	22.10 ± 0.91a	5.12 ± 0.23b	0.76 ± 0.04c
V	0.99 ± 0.05	19.25 ± 0.12c	6.00 ± 0.64a	28.10 ± 1.60a	22.10 ± 1.47a	5.55 ± 0.31c	0.75 ± 0.04c
Vr	0.99 ± 0.06	18.16 ± 0.09b	4.00 ± 0.38a	28.40 ± 0.67a	24.40 ± 1.15a	5.10 ± 0.24b	0.60 ± 0.04c

* Lettere differenti sulla stessa colonna indicano una differenza statisticamente significativa con un valore di P < 0.05 nel test di Duncan.

6.1.2. Analisi FTIR

Di recente la spettroscopia vibrazionale IR ha trovato interessanti applicazioni in campo enologico. Interessanti applicazioni hanno riguardato non soltanto la determinazione di parametri compositivi ma anche di ottenere informazioni sull'origine geografica e l'invecchiamento. Utilizzando strumenti appositamente studiati per l'analisi del vino Patz et al., (2004) in soli 90 secondi sono riusciti a determinare un numero significativo di parametri come alcool, densità relativa, estratto totale, estratto senza zucchero, rifrazione, conduttività, glicerolo, fenoli totali, zuccheri riducenti, fruttosio, glucosio, saccarosio, acidità totale, pH, acidità volatile, SO₂ totale, acido tartarico, acido malico, acido lattico e acido citrico. Palma e Barroso (2002) hanno utilizzato la spettroscopia FTIR per differenziare e classificare vini e brandy durante il loro invecchiamento, nonché per la caratterizzazione di distillati provenienti da diversi paesi produttori. Nel caso del brandy di Jerez, è stato possibile distinguere i tre gradi dell'invecchiamento e sviluppare un modello di classificazione mediante *analisi discriminante lineare*, con un'affidabilità dell'83%. Infine brandy, cognac e armagnacs di origine spagnola, francese e sudafricana, sono stati caratterizzati ottenendo una differenziazione completa di questi ultimi due tipi dal resto dei campioni.

Recentemente, Basalekou et al. (2017) hanno dimostrato come la spettroscopia FTIR associata a metodiche di statistica multivariata sia un valido strumento per discriminare i campioni di vino in funzione della varietà, del contenitore utilizzato per la fermentazione (botti di legno o fusti di acciaio) e del periodo di invecchiamento. D. Silva et al. (2014) hanno utilizzato la stessa tecnica per predire il contenuto di composti fenolici e flavonoidi nonché la capacità antiossidante di vini da dessert Moscato. L'utilizzo, inoltre, della spettroscopia infrarossa NIR e MIR ha consentito di determinare il contenuto in zuccheri (glucosio e fruttosio), in alcoli (etanolo e glicerolo) e composti fenolici (fenoli totali, antocianine totali e flavonoidi totali) nei vini rossi durante il processo di fermentazione (*Di Egidio et al., 2010*). Bevin et al. (2008) applicando l'*Analisi delle Componenti Principali* (PCA) e l'*Analisi Discriminante Lineare* (LDA) sono riusciti a classificare tre varietà di vini rossi (Cabernet Sauvignon, Syrah e Merlot) e quattro bianchi (Chardonnay, Riesling, Sauvignon Blanc e Viognier) provenienti da regioni vinicole diverse dell'Australia.

L'utilizzo di accessori a riflettanza totale attenuata ATR ha ulteriormente rivoluzionato il campo delle analisi FTIR per il piccolo volume di campione richiesto, ridotto tempo di preparazione, semplicità di funzionamento dello strumento, riproducibilità dei dati e velocità di analisi. Diversi Autori hanno riportato interessanti applicazioni della tecnica ATR-FTIR in combinazione con l'analisi dei dati multivariata per alcune determinazioni analitiche del

vino e delle uve, quali la concentrazione in etanolo, l'estratto secco, l'acidità volatile, il contenuto in glucosio e fruttosio (Cocciardi, Ismail & Sedman, 2005; Lachenmeier, 2007; Lachenmeier, Richling, López, Frank, Schreier, 2005; Nagarajan, Gupta, Mehrotra, & Bajaj, 2006; Nieuwoudt, Prior, Pretorius, Manley, & Bauer, 2004; Tarantilis, Troianou, Pappas, Kotseridis, & Polissiou, 2008). Tale tecnica è stata, inoltre, applicata per verificare l'autenticità di bevande alcoliche (Lachenmeier, 2007; Palma, 2002; Pontes et al., 2006; Tarantilis et al., 2008) quali vini greci di diversa origine varietale sulla base del contenuto in composti fenolici. La spettroscopia ATR-FTIR è stata applicata anche per valutare il grado alcolico, il contenuto in metanolo, acetaldeide e olio di fusello in distillati di vino come grappa e brandy (Anjos et al. 2016).

La figura 6.1 riporta un classico spettro di un campione di vino Marsala; le principali bande di assorbimento dello spettro risultano nelle regioni 3700-3000 e 1710-1590 cm^{-1} , con massimi rispettivamente a 3272 e 1644 cm^{-1} , che corrispondono alle vibrazioni di stretching del gruppo O-H dell'acqua e dell'etanolo. La regione tra 1200 e 800 cm^{-1} è nota per essere associata a vibrazioni di stretching dei legami C-O e C-C degli zuccheri, come riportato da Wiercigroch et al. (2017). La Figura 6.2 riporta gli spettri di campioni appartenenti a diverse categorie di Marsala; le principali differenze si osservano nella regione compresa tra i 1500 cm^{-1} a 750 cm^{-1} . In particolare, nella regione tra 1000-1175 cm^{-1} vi è l'assorbimento degli zuccheri dell'uva e dei composti furfurilici (Ríos-Reina et al., 2017); infatti, le bande a 1034 e 1062 cm^{-1} possono essere utilizzate per la rilevazione e la quantificazione, rispettivamente, del glucosio e del fruttosio (Ríos-Reina et al., 2017; Shiroma et al., 2009). In questa regione, gli spettri IR dei campioni di Marsala da noi analizzati mostrano due picchi principali a 1082 cm^{-1} e 1043 cm^{-1} , attribuibili agli zuccheri, e un picco a 879 cm^{-1} nella regione tipica dei composti furfurilici.

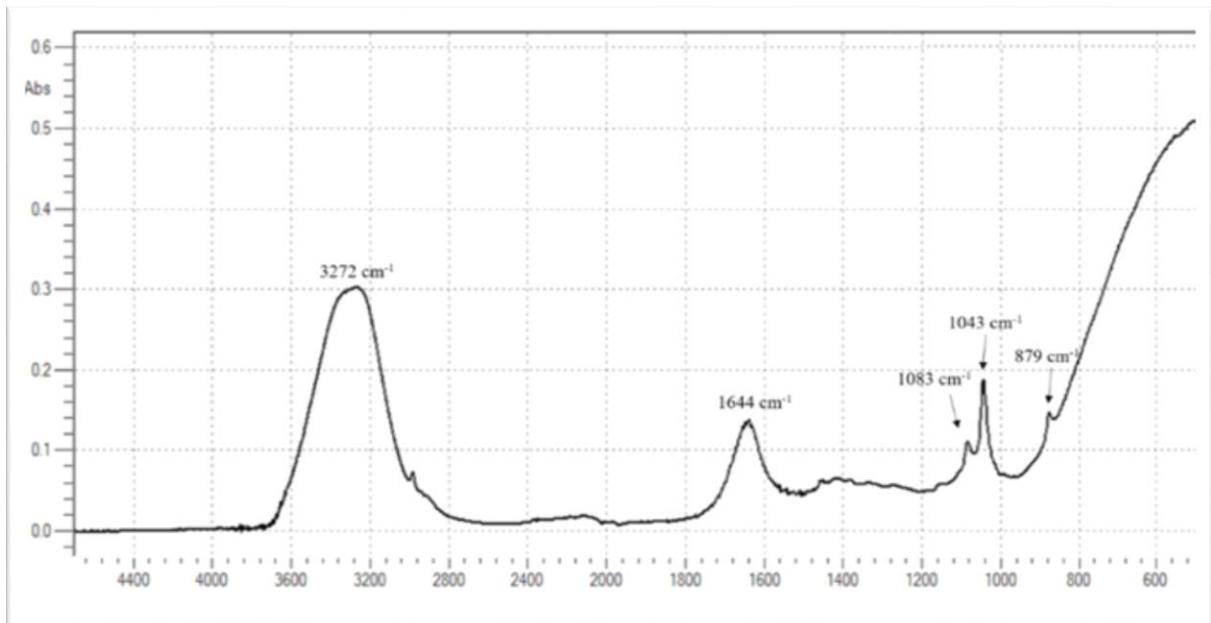


Figura 6.1. Spettro ATR-FTIR di un campione di vino Marsala.

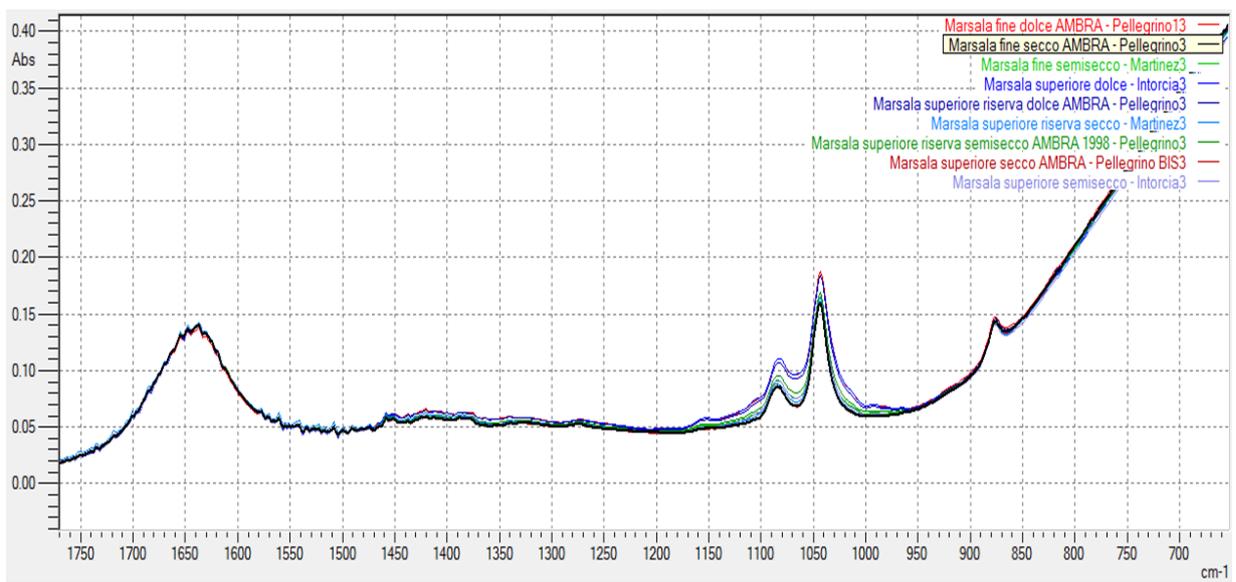


Figura 6.2. Spettri ATR-FTIR di campioni di vino Marsala appartenenti a diverse categorie.

(40-100 mg/L) e *Vergini* (< 40 mg/L) su quello negativo della PC1. Quest'ultimi risultavano a loro volta ben separati lungo la PC2, con i semiseccchi sul quadrante positivo della PC2 e i secchi sull'asse negativo.

Risulta interessante, inoltre, nel quadrante positivo della PC1, la separazione dei campioni *Ambra* dagli *Oro* e *Rubino*. Tale separazione è giustificata dal maggior contenuto zuccherino degli *Ambra* dovuto all'aggiunta di mosto cotto, prevista dal processo di produzione in quantità non inferiore all'1%. La PCA consentiva, inoltre, di distinguere i Marsala conciati (*Fine*, *Superiore* e *Superiore riserva*) dai più pregiati campioni *Vergini* che risultavano collocati all'estremità negativa della PC1. Questo è in accordo con tecnologia di produzione che non prevede per i *Marsala Vergini* l'aggiunta di mosto cotto e sifone, caratterizzati, quindi, da un più basso contenuto di zuccheri (Tabella 6.1).

Per contro, la PCA non ha consentito di separare i campioni in funzione del tempo di invecchiamento: così, i *Vergini* non risultavano separati dai *Vergini riserva* e, tra i conciati, *Fini*, *Superiori* e *Superiori Riserva* non erano separati gli uni dagli altri.

6.1.3.2. Analisi Discriminante Lineare

Per ciascun spettro IR, ad ogni lunghezza d'onda sono stati calcolati il valore medio, la deviazione standard e il coefficiente di variazione (CV%) della corrispondente assorbanza; quindi, sono state selezionate per l'LDA le lunghezze d'onda con un CV superiore al 10 %.

Le lunghezze d'onda selezionate appartenevano tutte alla regione 1163 - 987 cm^{-1} .

Come è possibile vedere nella Figura 6.4, l'analisi discriminante ha consentito di ottenere una chiara distinzione dei campioni in funzione del loro tempo di invecchiamento. Le prime due funzioni discriminanti rappresentavano il 97,23 % della varianza totale. I vini Marsala invecchiati per 1 anno (*Fine*) e 2 anni (*Superiore*) venivano separati dalla seconda variabile canonica risultando situati rispettivamente nella parte sinistra inferiore e superiore del grafico. I campioni con invecchiamento superiore a 4 anni (*Superiore riserva*) risultavano separati dalla prima variabile canonica e si collocavano all'estremità negativa della PC1. I vini con invecchiamento minimo 5 anni (*Vergine*) e 10 anni (*Vergine riserva*) risultavano collocati all'estremità positiva della PC1, separati gli uni dagli altri dalla seconda variabile canonica che consentiva di collocarli rispettivamente lungo l'asse negativo e positivo della PC2.

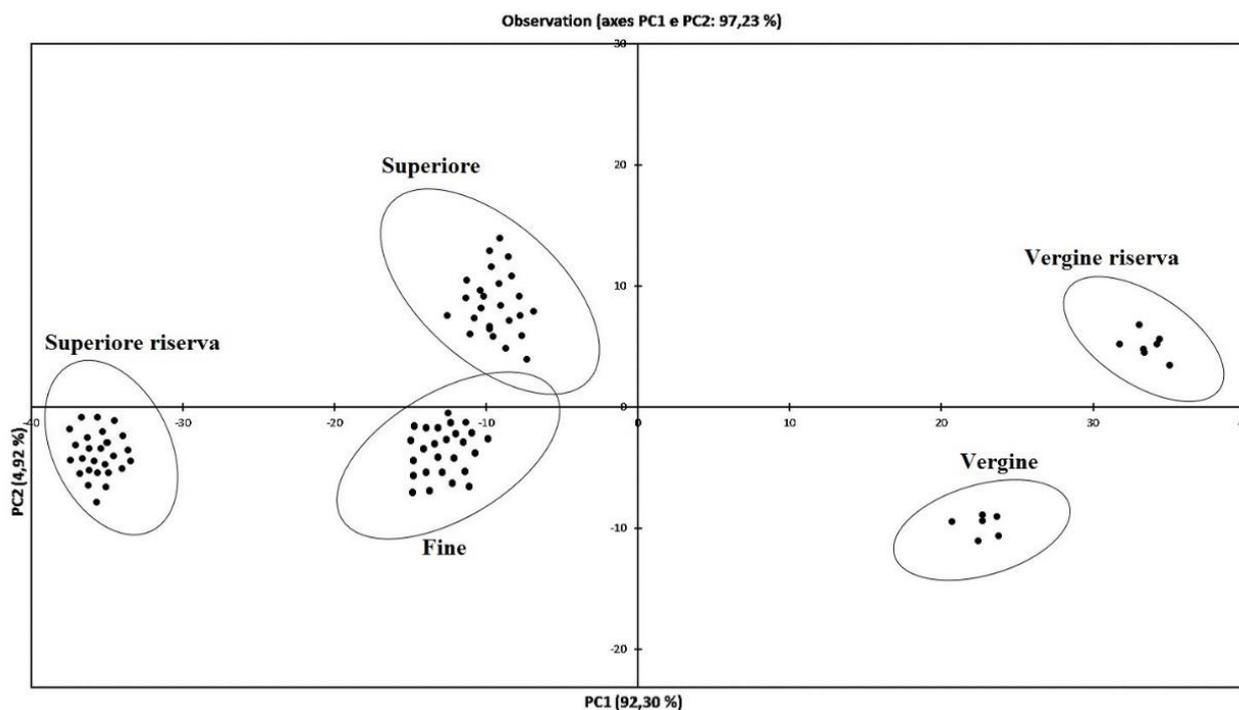


Figura 6.4. Analisi discriminata lineare dei campioni di vino Marsala analizzati.

Il modello ottenuto è stato validato mediante “cross validation” utilizzando il metodo *leave one out*, in cui ciascun campione viene di volta in volta escluso dalla costruzione del modello e usato come campione incognito per testare il modello stesso. La Tabella 6.2 mostra la *matrice di confusione* della stima dei campioni che sono stati tutti correttamente classificati dal modello statistico. La Tabella 6.3 mostra invece la *matrice di confusione* della validazione incrociata che esprime la capacità predittiva del modello attraverso le percentuali di corretta classificazione dei campioni. Come è possibile vedere dalla Tabella 6.3, la percentuale media di corretta classificazione è pari all'82,12 %. In accordo con i nostri risultati, alcuni Autori, hanno proposto un sistema di classificazione mediante *analisi discriminante lineare*, con un'affidabilità dell'83% per distinguere i tre gradi dell'invecchiamento del brandy di Jerez (*Palma e Barroso, 2002*).

Tabella 6.2. *Matrice di confusione della stima dei campioni*

	<i>Fine</i>	<i>Superiore</i>	<i>Superiore riserva</i>	<i>Vergine</i>	<i>Vergine riserva</i>	Totale	% corretta classificazione
<i>Fine</i>	24	0	0	0	0	26	100,00%
<i>Superiore</i>	0	26	0	0	0	26	100,00%
<i>Superiore riserva</i>	0	0	20	0	0	20	100,00%
<i>Vergine</i>	0	0	0	7	0	7	100,00%
<i>Vergine riserva</i>	0	0	0	0	6	6	100,00%
Totale	24	26	20	7	6	85	100,00%

Tabella 6.3. *Matrice di confusione della convalida incrociata*

	<i>Fine</i>	<i>Superiore</i>	<i>Superiore riserva</i>	<i>Vergine</i>	<i>Vergine riserva</i>	Totale	% corretta classificazione
<i>Fine</i>	22	3	1	0	0	26	84,62%
<i>Superiore</i>	4	20	2	0	0	26	76,92%
<i>Superiore riserva</i>	0	1	16	1	2	20	80,00%
<i>Vergine</i>	0	0	0	6	1	7	85,71%
<i>Vergine riserva</i>	0	0	0	1	5	6	83,33%
Totale	24	26	20	7	6	85	82,12%

Infine per testare il modello, 10 campioni incogniti sono stati introdotti nel modello sviluppato. L'analisi delle componenti principali ha permesso di classificare correttamente

tutti e 10 campioni in funzione del grado zuccherino e della tecnologia di produzione (Figura 6.5).

Dall'altro lato l'analisi discriminante lineare ha consentito di classificare correttamente nove dei 10 campioni incogniti, dove solo un campione classificato come Fine era in realtà un Superiore, il quale differisce dal primo solo per un anno di invecchiamento (Figura 6.6).

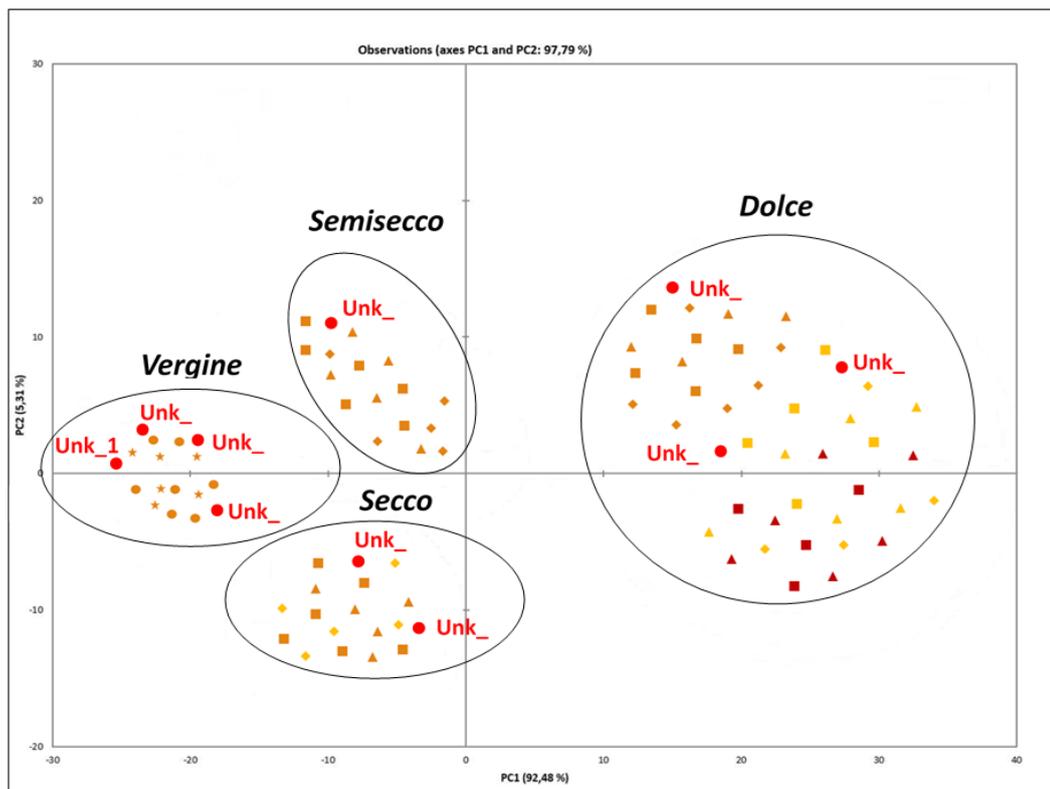


Figura 6.5. PCA score plot con classificazione dei campioni incogniti.

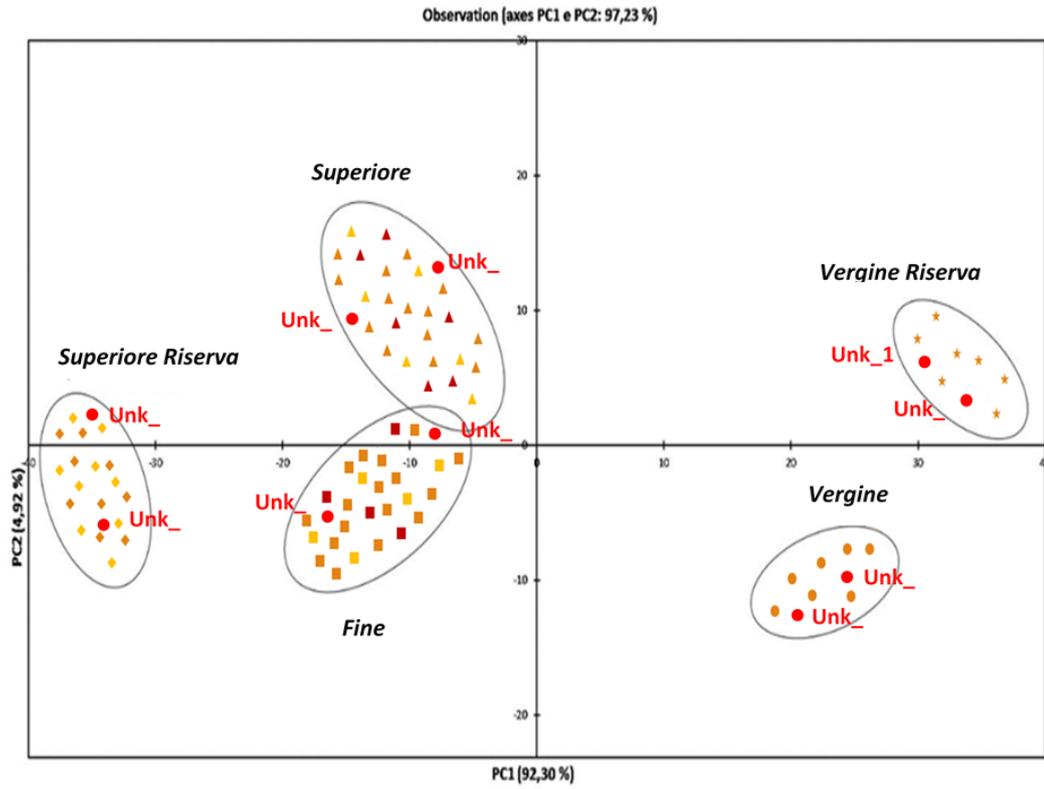


Figura 6.6. LDA score plot con classificazione dei campioni incogniti.

6.2. Linea di ricerca 2: Applicazione della spettroscopia infrarossa nel controllo qualità del vino Marsala

La valutazione della composizione del vino è fondamentale per sostenere le decisioni relative alle pratiche di vinificazione. L'uso della spettroscopia infrarossa è stata recentemente applicata al controllo qualità di diversi vini.

Il metodo ATR-FTIR, qui sviluppato, accoppiato all'analisi statistica multivariata è stato quindi testato in cantina per il monitoraggio del processo di produzione e di invecchiamento del vino Marsala. A tal fine in azienda sono state effettuate due variazioni di processo in produzione. Esattamente, un campione di *Marsala Ambra Semisecco* è stato invecchiato in fusti di acciaio per dieci, venti e trenta mesi al fine di ottenere un *Marsala Fine* e un *Marsala Superiore*. La seconda variazione ha previsto la pastorizzazione di un *Marsala Ambra Semisecco* a 60 °C e successivo invecchiamento in botte per 30 mesi al fine di ottenere un *Marsala Superiore*. Entrambi i processi tecnologici, quali l'affinamento in acciaio e la pastorizzazione, non sono ammesse dal Disciplinare di Produzione e potrebbero essere utilizzate dalle aziende per rendere più economico e stabile il prodotto.

L'indice di similarità spettrale è stato utilizzato per confrontare i campioni delle due prove risultando superiore a 10000 nel confronto tra i campioni invecchiati per dieci, venti e trenta mesi in acciaio. Ciò indica che i campioni sono molto simili tra loro e l'invecchiamento in acciaio ha prodotto limitate variazioni compositive con il trascorrere del tempo. Del resto, è nota l'influenza dell'invecchiamento in botte sulla composizione ed in particolare sull'aroma dei vini. (Kyrleou et al., 2015).

Per quanto riguarda il confronto tra i Marsala pastorizzati e non, l'indice di similarità è risultato essere inferiore a 10000, che consente di distinguere i due vini. Infatti il processo termico al quale vengono sottoposti i vini nel caso della pastorizzazione cambia la qualità del prodotto.

6.3. Linea di ricerca 3: Caratterizzazione dei vini base per la produzione di Marsala

Nella frazione volatile dei campioni di vino utilizzati per la produzione di *Marsala Rubino* sono stati identificati e quantificati complessivamente 64 composti appartenenti a diverse classi chimiche quali esteri, acidi, alcoli, terpeni, idrocarburi e composti aromatici.

Le Tabelle 6.4 - 6.15 riportano tutti i composti identificati nei vini analizzati insieme al loro Indice di Ritenzione Lineare (IRL).

In particolare sono stati identificati:

- esteri metilici, etilici, propilici, dietilici, isobutilici, isoamilici, esilici, fenil-etilici;
- acidi saturi a catena lineare da C₂ a C₁₀;
- alcoli saturi a catena lineare e ramificata, in prevalenza, alcoli amilici;
- terpeni tra cui monoterpeni, sesquiterpeni e terpeni ossigenati;
- idrocarburi lineari;
- composti aromatici.

Gli esteri sono determinanti per l'aroma del vino; essi sono generalmente aromi secondari, derivano dalla fermentazione, ma possono anche essere aromi terziari, che si formano durante l'invecchiamento in seguito alla reazione tra gli alcoli e gli acidi presenti. Essi sono i maggiori responsabili della gradevole nota fresca e fruttata dei vini giovani. Tutti i dati presenti in letteratura riportano un contenuto medio più elevato di esteri nei vini bianchi rispetto ai vini rossi dovuto alle temperature più basse usate durante la vinificazione. Inoltre, basse concentrazioni di anidride solforosa e l'assenza di ossigeno durante la fermentazione aumentano notevolmente la loro produzione. Il contenuto di esteri è generalmente nell'ordine dei ppm, contrariamente alla maggior parte degli altri composti volatili, i cui livelli dell'ordine del ppb. È generalmente riconosciuto che gli esteri alifatici a basso numero di atomi di carbonio fino all'etileptanoato mostrano note fruttate di diverso tipo (banana, ananas, ma anche mela, pera, ecc.); quelli a più elevato numero di atomi di carbonio tendono a conferire note di sapone oleoso e di cera di candele. Altri esteri come l'etilbenzoato, l'isoamilacetato e l'esilacetato conferiscono importanti note fruttate.

Numerosi sono gli alcoli presenti nel vino. I più importanti alcoli che contribuiscono e caratterizzano l'aroma del vino sono gli alcoli amilici, C₅H₁₁OH del quale esistono tre isomeri: il pentan-1-olo, il 3-metilbutanolo e il 2-metilbutanolo. Il termine "amilico" deriva dal latino "amylum" che significa amido così che questi alcoli sono conosciuti come alcoli di fermentazione. La quantità di questi alcoli è messa in relazione al processo di vinificazione. Basse temperature di fermentazione producono una maggiore quantità di alcoli totali piuttosto che le alte temperature. Gli alcoli in genere a concentrazioni superiori

ai 300 mg/L⁻¹ hanno un odore pungente ma a bassi livelli essi conferiscono note desiderabili all'aroma del vino. Tra gli altri alcoli, il *cis*-3-esanolo e il *trans*-2-esanolo conferiscono note erbacee e si formano nel mosto d'uva in seguito all'ossidazione enzimatica dell'acido linoleico, durante la pigiatura d'uva; il feniletanolo, che proviene dall'aminoacido fenilalanina, conferisce al vino un odore tipico floreale.

Dei pochi acidi volatili scoperti nel vino, l'acido acetico è prodotto dalla fermentazione dei lieviti, ma anche dai microrganismi acetobatteri in cattive condizioni igieniche. Similmente, la presenza di acido propanoico e dell'acido butanoico è dovuta alla presenza di microrganismi. Gli acidi alifatici superiori C₆ (esanoico), C₈ (ottanico) e C₁₀ (decanoico) derivano dalla fermentazione.

I terpeni e i loro derivati sono ampiamente distribuiti in natura, presenti nelle uve essi persistono durante la vinificazione e contribuiscono a determinare l'aroma primario del vino. Tra i monoterpeni presenti nel vino ricordiamo: il linalolo, il garaniolo, il nerolo, il limonene, essi sono largamente presenti nella buccia dell'uva. Alcune uve definite "neutre" hanno un basso contenuto di terpeni come l'uva bianca Chardonnay. I terpeni sono presenti sia in forma libera che in forma legata; le forme legate sono naturalmente non volatili. La proporzione tra forma libera e forma legata, nell'uva matura, varia in relazione alla varietà, la composizione terpenica nel vino dipende dal tipo di uva e dal periodo di maturazione. I terpeni conferiscono al vino un aroma floreale.

6.3.1. Aroma del vino Marsala

Per quanto riguarda la composizione volatile del vino Marsala Dugo et al., (2014) hanno identificato 128 composti (Tabella 6.5) solo in campioni di marsala *Fine*, *Superiore*, *Superiore Riserva* di colore ambra e *Vergine*.

Considerando i 128 composti identificati la classe più abbondante era quella degli esteri (57-44,5%), seguiti dagli alcoli (20-15,6%), chetoni (13-10,2%) e aldeidi (12-9,4%) (Tabella 6.4).

Tabella 6.4. Percentuale relativa delle aree dei picchi dei principali composti identificati nel Marsala.

Composti	<i>Fine</i>	<i>Superiore</i>	<i>Superiore riserva</i>	<i>Vergine</i>
Alcol isopentilico	18.8	19.5	17.9	20.9
sec-Butil carbinolo	5.7	5.5	1.9	11.2
Butirrato di etile	0.8	1.5	0.6	4.4
Lattato di etile	0.4	0.2	0.1	2.0
Furfurale	0.8	0.5	2.6	2.9
Isovalerato di etile	0.5	0.8	1.2	1.1
Esanolo	0.6	0.6	2.3	0.9
Acetato di isoamile	1.7	2.2	0.4	4.2
Benzaldeide	0.5	1.3	3.1	2.3
Esanoato di etile	12.4	12.7	13.9	9.7
2-Etil-1-esanolo	1.2	0.1	0.2	0.2
Fenetil alcol	1.7	1.9	1.1	3.4
Dietil succinato	2.7	4.9	5.7	9.2
Ottanoato di etile	40.9	37.5	31.2	19.4
Decanoato di etile	6.6	5.8	8.1	3.3

Tabella 6.5. Composizione volatile delle diverse categorie di vino Marsala.

Composto	<i>Fine</i>	<i>Superiore</i>	<i>Superiore riserva</i>	<i>Vergine</i>
1) Propanoato di etile	x	x	x	x
2) Alcol isopentilico	x	x	x	x
3) sec-Butil carbinolo	x	x	x	x
4) Isobutirrato di etile	x	x	x	x
5) Acetato di isobutile	x	x	-	x
6) Isoamil formato	x	x	-	-
7) Butirrato di etile	x	x	x	x
8) Lattato di etile	x	x	x	x
9) Piruvato di etile	x	-	-	-
10) Furfurale	x	x	x	x
11) (E)- Etil crotonato	x	x	-	-
12) 2-metilbutanoato etile	x	x	x	x
13) Isovalerato di etile	x	x	x	x
14) Esanolo	x	x	x	x
15) Acetato di isoamile	x	x	x	x
16) 2-Metilbutil acetato	-	x	x	-
17) 2-Eptanone	x	x	x	x
18) 2-Butil furano	x	x	-	-
19) Pentanoato di etile	x	x	x	x
20) 2-Eptanolo	-	x	-	-
21) Eptanale	x	x	x	x
22) 2-Acetilfurano	x	x	-	-
23) Esanoato di metile	x	x	-	-
24) 2-Metil-3-eptanone	-	-	x	x
25) Esil formato	-	-	x	-
26) Rose ossido	-	-	x	-
27) 1,1-Dietossi-3-etilbutano	x	x	x	x
28) Benzaldeide	x	x	x	x
29) Propanoato di isoamile	-	-	-	x
30) Vinil amil carbinolo	x	x	x	x
31) 3-Ottanone	x	x	x	-
32) 2- Ottanone	-	-	-	x
33) trans-5-Isopropenil-2-metil-2- vinil-tetraidrofurano	x	x	x	x
34) Mesitylene	-	-	-	x
35) Delta-2-carene	-	x	x	x
36) Esanoato di etile	x	x	x	x
37) Etil (3Z)-esanoato	-	-	x	-
38) Ottanale	x	x	-	x
39) cis-Deidrolinalolo ossido	-	x	x	x
40) Isobutirrato di isoamile	x	x	-	x
41) Acetato di esile	x	x	x	x
42) 1,4-Cineolo	-	x	-	-

Tabella 6.5. Composizione volatile delle diverse categorie di vino Marsala.

Composto	<i>Fine</i>	<i>Superiore</i>	<i>Superiore riserva</i>	<i>Vergine</i>
43) Pseudocumene	x	x	-	x
44) p-Cymene	x	x	x	x
45) Eucaliptolo	-	-	x	-
46) 2,2,6-Trimetilcicloesano	-	-	x	x
47) 2-Etil-1-esanolo	x	x	x	x
48) Etil (2E)-esanoato	x	x	x	x
49) 2,2-Dimethyl-5-(1-metilpropenil) tetraidrofurano	x	x	x	-
50) Fenilacetaldeide	x	x	x	x
51) 2-Etil furonato	x	x	x	x
52) Isoamil butirrato	x	x	x	x
53) 3-Etil acetilpropionato	-	x	-	x
54) Dietil malonato	-	x	x	-
55) 1-metil-2-ossopropilester butanoato	x	x	x	x
56) cis-Linalolo ossido	-	x	x	x
57) 3-Nonanone	x	x	x	x
58) cis-3-dietil acetal esenale	-	x	x	x
59) Terpinolene	x	x	-	-
60) trans-Linalolo ossido	x	-	-	-
61) 2-Nonanone	x	x	x	x
62) 1,3-Butanediol diacetato	-	x	-	-
63) Etil eptanoato	x	x	x	x
64) Ethyl sorbato	-	x	x	x
65) Linalolo	x	x	x	x
66) 3-Metilbutil 2-metilbutirrato	x	x	-	x
67) Nonanale	x	x	x	x
68) α -Thujone	-	-	x	-
69) Acido eptanoico	-	-	x	x
70) Sotolone	-	-	x	-
71) 5-Metil-5-nonanolo	-	x	-	-
72) 1,2-Heptanediolo	-	x	-	-
73) Alcol fenetilico	x	x	x	x
74) Metil ottanoato	x	x	x	x
75) Etil 3,5,5-trimetiesanoato	-	-	x	x
76) 2-Etilsil acetato	x	x	-	-
77) Nerolo ossido	x	x	x	x
78) 3,3-Dimetilcicloesil metil chetone	-	-	x	-
79) Linalolo etil etere	x	x	x	x
80) Benzoato di etile	x	x	x	x
81) Dietil succinato	x	x	x	x
82) 1-Decen-3-olo	-	-	x	-
83) Pelargolo	-	-	x	-

Tabella 6.5. Composizione volatile delle diverse categorie di vino Marsala.

Composto	<i>Fine</i>	<i>Superiore</i>	<i>Superiore riserva</i>	<i>Vergine</i>
84) Etil (4E)-octenoato	x	x	-	x
85) Etil ottanoato	x	x	x	x
86) α -Terpineolo	x	x	x	-
87) Decanale	x	x	x	x
88) Carvacril metil etere	-	-	x	-
89) Fenil etil acetato	x	x	x	x
90) Etil (2E)-octenoato	-	x	x	-
91) Esanoato di isoamile	x	x	x	x
92) Feniletil acetato	x	x	-	x
93) trans-Mirtanolo	x	x	x	x
94) 2-Fenil crotonaldeide	-	-		x
95) 4-Etilguaiacolo	x	x	-	x
96) Tetraidrolavandulil acetato	-	x	x	x
97) δ -Ottalattone	-	-	x	x
98) Neril formato	-	x	-	-
99) Etil nonanoato	x	x	x	x
100) Acido nonanoico	x	-	-	-
101) Undecanale	x	x	-	x
102) trans-Tetraidrojasrone	x	x	x	x
103) Whisky lattone	-	x	x	x
104) Metil decanoato	x	x	x	-
105) (E)- β -Damascenone	x	x	x	x
106) Etil trans-4-decenoato	x	x	x	x
107) Undecanolo	-	-	x	-
108) Etil decanoato	x	x	x	x
109) Dodecanale	x	x	x	x
110) Isoamil ottanoato	x	x	x	x
111) Tridecanale	x	x	x	x
112) Etil dodecanoato	x	x	x	x
113) Dodecil acetato	-	-	-	x
114) Tetradecanale	x	x	x	x
115) Metil diidrojasmonato	x	x	x	x
116) Tetradecanolo	x	-	-	-
117) Pentadecanolo	x	-	-	-
118) Tridecil metil chetone	-	x	-	-
119) Etil tetradecanoato	x	x	x	x
120) 1-Ottadecene	x	-	-	-
121) Isopropil tetradecanoato	x	x	x	x
122) Farnesil acetato	x	x	-	-
123) Fitone	x	x	x	x
124) Metil esadecanoato	-	x	x	x
125) Acido esadecanoico	x	x	x	x
126) Palmitato di etile	-	x	x	x
127) Esadecanoato di isopropile	x	x	x	x
128) Ottadecil acetato	x	-	-	-

L'Etanolo rappresentava sicuramente il composto volatile più abbondante all'interno della frazione volatile del vino Marsala.

L'estere più abbondante era l'ottanoato di etile che diminuiva con l'invecchiamento con valori che andavano del 40,9%, 37,5%, 31,2%, e 19,4%. La presenza di questo alcol è stata evidenziata anche nel vino Madeira (*Campo, Ferreira, Escudero, Marqués, & Cacho, 2006*), in vino rosso (*Feirrerera, López, & Cacho, 2000*) e nel vino di papaia (*Pino & Queris, 2012*). Questo composto possiede un odore fruttato e una soglia olfattiva di 5 µg/L contribuendo in modo sostanziale a determinare l'aroma fruttato tipico di questi vini.

Un altro estere molto rappresentato nel vino Marsala è il dietil succinato, con un comportamento opposto, in quanto la concentrazione aumentata dal Marsala più giovane al più invecchiato: 2,7%, il 4,9%, il 5,7%, 9,2%. Il dietil succinato è stato trovato nel vino di Madeira (*Campo et al., 2006*), anche se considerato come componente con a bassa attività di odore. Il butirrato di etile e l'acetato di isoamile sono stati trovati a più alte concentrazione nei campioni Vergini, e sono stati identificati anche nel vino di Madera (*Campo et al., 2006*), il primo con un odore fruttato e una soglia di 20 µg/L, e il secondo con un odore di banana e una soglia olfattiva di 30 µg/L. Un altro estere trovato anche nel vino di Madeira (*Campo et al., 2006*), è l'esanoato di etile (odore fruttato; soglia:14 µg/L), che è stato trovato in concentrazione maggiore nei campioni *Vergine* (9,7%).

L'alcol più abbondante nel Marsala (a parte l'etanolo) è l'alcol isopentilico identificato in quantità paragonabili in tutti i campioni a diverso grado di invecchiamento (17,9-21,0%). Nei vini rossi di produzione spagnola l'alcol isopentilico è risultato essere il composto che dà un contributo fondamentale all'aroma. (*Martí, Mestres, Sala, Busto, & Guach, 2003*).

Un altro alcol importante per l'aroma del Marsala è il feniletilalcol presente a più alte concentrazioni nei campioni *Vergine* (3,4%). Quest'alcool è stato trovato anche nei vini spagnoli ed è responsabile di note olfattive di rosa. Lo stesso alcol è stato trovato come composto principale nel vino della papaya (*Pino & Queris, 2012*) e nel vino di Madeira (*Campo et al., 2006*).

Tra le aldeidi responsabili dell'aroma del vino Marsala la "furfuraldeide" descritta con odore di "carta" o "frutti verdi". Questa è stata trovata in quantità molto più elevate nei campioni *Superiore riserva* (2,6%) e *Vergine* (2,9%), e la sua presenza è risultata essere correlata con l'invecchiamento dei vini (*Sousa Câmara, Marques, Alves, & Silva Ferreira, 2004*).

Nel Marsala sono state identificati composti volatili che seppur presenti in percentuali <1%, sono caratterizzati da una elevata soglia olfattiva e quindi determinanti per il profilo aromatico di un vino. Ad esempio, il sotolone [3-idrossi-4,5-dimetil-2 (5H) -furanone] è

stato trovato a concentrazione dello 0,02% nei Marsala *Superiore riserva* ed è stato trovato anche nei vini Madeira (*Campo et al., 2006; Sousa Câmara et al., 2004*) e Porto (*Silva Ferreira, Barbe & Bertrand, 2003*). Questo composto viene descritto con odore di “nocciola e speziato”, con una soglia olfattiva di 19 µg/L. Il β-damascenone è stato trovato in tutti e quattro i campioni ed è stato riportato essere presente nella papaia (*Pino & Queris, 2012*), nel vino Madeira (*Campo et al., 2006*) e nel vino rosso (*Martí et al., 2003*). In quest’ultimo studio il β-damascenone è stato descritto come composto possedente odore di “marmellata di pesca, dolce”. Il β-damascenone è stato, inoltre, identificato in campioni di Marsala *Vergine* (*Di Stefano, 1985*). Nei vini Marsala sono stati riscontrati valori crescenti di whisky lattone (5-butyl-4-methyloxolan-2-one) al crescere dell’invecchiamento. La presenza di whisky lattone, composto caratterizzato da un odore di cocco e con una soglia olfattiva bassa (67 µg/L), è stata osservata anche nel vino Madeira (*Campo et al., 2006*).

6.3.2. Valutazione del profilo volatile dei vini base utilizzati per la produzione di Marsala Oro, Ambra e Vergine

La frazione volatile dei vini base per la produzione di vini Marsala *Oro, Ambra, Vergine e Vergine riserva* è stata caratterizzata mediante microestrazione in fase solida applicata nello spazio di testa del campione. Nella frazione volatile dei vini sono stati identificati circa 60 composti appartenenti a diverse classi di sostanze tra cui esteri, alcoli, acidi, terpeni e C₁₃-norisoprenoidi. In tutti i campioni analizzati, gli esteri costituivano la classe di sostanze più rappresentata qualitativamente. Tra gli esteri i composti principali erano l’ottanoato di etile (odore fruttato, di vino) ed il decanoato di etile (uva); tra gli alcoli, l’alcol isoamilico (pungente, di alcol) ed il β-fenilettil alcol (dolce, floreale).

Gli esteri sono responsabili di note fruttate e dolci; il loro contenuto dipende dal tipo di lieviti adoperati, dalla modalità di fermentazione e dalla composizione del mosto e, quindi, dalle uve di partenza. La concentrazione in esteri appare diversa nei campioni ed il contenuto maggiore risulta nei vini “Cataratto” che presentano valori simili tra di loro. I vini “Grillo” presentano i valori più bassi, circa il 50% in meno rispetto ai “Cataratto”. L’Inzolia presenta valori intermedi tra i “Grillo” ed i “Cataratto” mentre i valori più bassi in assoluto erano presenti nei campioni “mistella Grillo” come era prevedibile; è stato dimostrato, infatti, che l’aggiunta di mistelle determina una riduzione del contenuto in esteri e quindi delle note dolci e fruttate. Per quanto riguarda gli alcoli, questi costituiscono la classe di sostanze più rappresentata quantitativamente; tra questi prevalgono il β-fenilettilalcol (floreale, di rosa)

e l'alcol isoamilico (frutta acerba, di vino). Il contenuto più elevato del β -feniletalcol, responsabile di note floreali e di rosa, risulta nei vini "Grillo"; intermedi i valori dei vini Inzolia e più bassi quelli del "Grillo" Mistella come già osservato per gli esteri. Il β -feniletalcol è un aroma di fermentazione ed il suo contenuto nei vini è strettamente connesso con il contenuto di fenilalanina dei mosti.

Per quanto riguarda la componente in aromi varietali, sono stati identificati terpeni, quali linalolo e (E)-nerolidolo e C_{13} -norisoprenoidi, β -damascenone e geranil acetone. Il linalolo ed il (E)-nerolidolo sono associati a sentori agrumato-floreali mentre i C_{13} -norisoprenoidi svolgono un ruolo fondamentale nell'aroma varietale di alcuni vini bianchi quali Chardonnay e Riesling e di vini rossi quali Merlot, Cabernet Sauvignon e Syrah. Il β -damascenone, in particolare, presenta un odore complesso che ricorda fiori esotici (orchidea, bouganvilleae, passiflora, ecc.), mele cotte e tè. I C_{13} -norisoprenoidi sono prodotti dalla degradazione dei carotenoidi dell'uva come β -carotene, luteina, neoxantina e violaxantina; essi presentano proprietà sensoriali di particolare interesse e sono caratterizzati da soglie di percezioni molto basse. I valori più elevati risultano nel Cataratto (2) che è probabilmente il vigneto più ricco di aromi varietali cioè di quegli aromi che non sono coinvolti nei processi fermentativi. Gli altri vini presentano valori simili tra di loro.

Sono state identificate anche aldeidi quali furfurale, molecola dal caratteristico odore di mandorla tostata sostanza identificata principalmente nei vini affinati in legno. Dai polisaccaridi presenti nel vino, tramite reazioni catalizzate dagli acidi e favorite dalla temperatura, derivano numerosi composti volatili, derivati dal furano quali il furfurale, il metilfurfurale, ecc. presenti complessivamente nell'ordine di una decina di mg/L. In ogni modo, i vini invecchiati in barriques risultano essere meno dotati in note floreali e fruttate dei vini non invecchiati in legno, ciò è dovuto alla diminuzione dei componenti volatili di origine fermentativa durante il processo di invecchiamento in legno. Il contenuto più elevato di furfurale e di 5-metil-2-furfurale è risultato nei vini Grillo; i Grillo mistella presentano valori simili mentre i valori più bassi si osservano nei vini Cataratto.

Tabella 6.6. Composti identificati nei vini Catarratto, Grillo, Inzolia.

Composti	Tr^a	Composti	Tr^a
Acetato di etile	8,15		
Butanoato di etile	11,70	5-Metil furfurale	36,90
2-Metil-etil butanoato	12,30	Decanoato di metile	37,83
3-Metil-etil butanoato	12,60	Acido butanoico	39,36
Acetato di isoamile	14,40	Decanoato di etile	40,70
Limonene	17,20	3-Esen-2-one	40,82
Alcool isoamilico	17,60	Furfuril alcol	41,28
Esanoato di etile	18,60	Acido esanoico	41,71
Acetato di esile	20,03	Ottanoato di isoamile	41,80
Furfuril etere	20,91	Dietil succinato	42,80
(<i>E</i>)-3-esenil acetato	21,68	(<i>E</i>)-4-Decenoato di etile	43,10
Linalolo acetato	22,17	Dodecanale	44,30
Eptanoato di etile	22,90	Salicilato di metile	48,24
Lattato di etile	23,90	Feniletil acetato	48,60
1-Esanolo	24,20	β -feniletil acetato	50,50
(<i>Z</i>)-3-esen-1-olo	24,79	β -damascenone	50,84
Eptanolo	24,90	Dodecanoato di etile	51,90
2-Nonanone	26,18	Geranil acetone	52,50
Ottanoato di metile	26,20	Decanoato di isopentile	52,90
Nonanale	26,27	Benzil alcol	53,51
(<i>Z</i>)-2-nonen-1-olo	26,47	Succinato di etile	54,88
Ottanoato di etile	28,56	β -feniletil alcol	55,60
Acido acetico	29,63	(<i>E</i>)-nerolidolo	62,10
Furfurale	30,60	Tetradecanoato di etile	62,77
2-Etil-1-esanolo	31,28	Acido ottanoico	63,07
Ottanoato di propile	33,20	Pentadecanoato di etile	67,70
Nonanoato di etile	34,39	1-Dodecanolo	68,77
Linalolo	34,80	Esadecanoato di etile	72,90
Ottanoato di isobutile	35,01	Acido decanoico	74,40
Lattato di isoamile	36,18	(<i>Z</i>)-9-etil esadecanoato	74,61

^a Tempo di ritenzione lineare

Tabella 6.7. Composizione volatile quantitativa di vino Catarratto (1).

Composti		Composti	
Esteri	µg/L	Alcool isoamilico	84,18
Butanoato di etile	8,96	1-Esanolo	2,91
2-Metil-etil butanoato	1,84	(Z)-3-Esen-1-olo	0,03
3-Metil-etil butanoato	2,39	Eptanolo	1,39
Acetato di isoamile	41,33	(Z)-2-Nonen-1-olo	2,15
Esanoato di etile	313,53	2-Etil-1-esanolo	1,34
Acetato di esile	6,75	Furfuril alcol	0,66
(E)-3-Esenil acetato	0,14	Benzil alcol	1,16
Eptanoato di etile	20,29	β-feniletil-alcol	13,92
Lattato di etile	26,34	1-Dodecanolo	0,21
Ottanoato di metile	3,50	<i>totale</i>	<i>107,96</i>
Ottanoato di etile	2094,15	Aldeidi	mg/L
Ottanoato di propile	1,71	Nonanale	0,03
Nonanoato di etile	42,09	Furfurale	1,16
Ottanoato di isobutile	2,59	5-Metil furfurale	0,70
Lattato di isoamile	3,59	Dodecanale	0,28
Decanoato di metile	2,86	<i>totale</i>	<i>2,17</i>
Decanoato di etile	832,90	Acidi	mg/L
Ottanoato di isoamile	11,20	Acido butanoico	2,64
Dietil succinato	78,93	Acido esanoico	3,17
(E)-4-Decenoato di etile	3,17	Acido ottanoico	11,76
Salicilato di metile	4,29	Acido decanoico	1,77
Feniletil acetato	9,92	<i>totale</i>	<i>201,40</i>
β-feniletil acetato	6,51	Terpeni	mg/L
Dodecanoato di etile	24,70	Limonene	0,002
Decanoato di isopentile	1,41	Linalolo acetato	0,001
Succinato di etile	1,26	Linalolo	0,011
Tetradecanoato di etile	3,31	β-damascenone	0,004
Pentadecanoato di etile	0,77	Geranil acetone	tr
Esadecanoato di etile	4,50	(E)-Nerolidolo	0,003
(Z)-9-Etil esadecanoato	0,85	<i>totale</i>	<i>0,022</i>
<i>totale</i>	<i>3555,78</i>		
Alcoli	mg/L		

Tabella 6.8. Composizione volatile quantitativa di vino Catarratto (2).

Composti		Composti	
Esteri	µg/L	Alcool isoamilico	109,62
Butanoato di etile	12,55	1-Esanolo	3,03
2-Metil-etil butanoato	0,42	(Z)-3-Esen-1-olo	0,03
3-Metil-etil butanoato	7,86	Eptanolo	0,46
Acetato di isoamile	157,30	(Z)-2-Nonen-1-olo	0,81
Esanoato di etile	375,91	2-Etil-1-esanolo	0,47
Acetato di esile	4,58	Furfuril alcol	0,50
(E)-3-Esenil acetato	0,14	Benzil alcol	0,30
Eptanoato di etile	5,32	β-feniletil-alcol	34,63
Lattato di etile	8,81	1-Dodecanolo	1,17
Ottanoato di metile	3,69	totale	151,01
Ottanoato di etile	1817,95		
Ottanoato di propile	2,15	Aldeidi	mg/L
Nonanoato di etile	16,03	Nonanale	0,03
Ottanoato di isobutile	1,39	Furfurale	1,00
Lattato di isoamile	2,00	5-Metil furfurale	0,22
Decanoato di metile	2,76	Dodecanale	0,26
Decanoato di etile	1043,32	totale	1,50
Ottanoato di isoamile	12,40		
Dietil succinato	110,81	Acidi	mg/L
(E)-4-Decenoato di etile	6,99	Acido butanoico	1,93
Salicilato di metile	0,30	Acido esanoico	2,05
Feniletil acetato	0,47	Acido ottanoico	38,78
β-feniletil acetato	23,49	Acido decanoico	8,03
Dodecanoato di etile	95,53	totale	205,67
Decanoato di isopentile	4,09		
Succinato di etile	6,77	Terpeni	mg/L
Tetradecanoato di etile	13,51	Limonene	tr
Pentadecanoato di etile	3,11	Linalolo acetato	0,001
Esadecanoato di etile	18,20	Linalolo	0,009
(Z)-9-Etil esadecanoato	6,37	β-damascenone	0,011
totale	3764,20	Geranil acetone	0,011
		(E)-Nerolidolo	0,006
Alcoli	mg/L	totale	0,038

Tabella 6.9. Composizione volatile quantitativa di vino Grillo (1).

Composti		Composti	
Esteri	µg/L	Alcool isoamilico	203,60
Butanoato di etile	7,37	1-Esanolo	4,34
2-Metil-etil butanoato	8,55	(Z)-3-Esen-1-olo	0,09
3-Metil-etil butanoato	16,31	Eptanolo	0,03
Acetato di isoamile	48,43	(Z)-2-Nonen-1-olo	0,03
Esanoato di etile	257,94	2-Etil-1-esanolo	0,66
Acetato di esile	1,41	Furfuril alcol	0,18
(E)-3-Esenil acetato	0,14	Benzil alcol	0,28
Eptanoato di etile	7,25	β-feniletil-alcol	54,06
Lattato di etile	4,39	1-Dodecanolo	0,12
Ottanoato di metile	1,78	totale	263,39
Ottanoato di etile	826,00	Aldeidi	mg/L
Ottanoato di propile	0,14	Nonanale	0,03
Nonanoato di etile	41,09	Furfurale	4,68
Ottanoato di isobutile	1,09	5-Metil furfurale	0,85
Lattato di isoamile	3,31	Dodecanale	0,15
Decanoato di metile	2,15	totale	5,71
Decanoato di etile	390,40	Acidi	mg/L
Ottanoato di isoamile	12,66	Acido butanoico	0,00
Dietil succinato	146,04	Acido esanoico	6,57
(E)-4-Decenoato di etile	3,81	Acido ottanoico	15,04
Salicilato di metile	0,86	Acido decanoico	1,38
Feniletil acetato	4,39	totale	198,10
β-feniletil acetato	9,03	Terpeni	mg/L
Dodecanoato di etile	17,84	Limonene	tr
Decanoato di isopentile	2,56	Linalolo acetato	tr
Succinato di etile	4,51	Linalolo	0,013
Tetradecanoato di etile	2,38	β-damascenone	0,004
Pentadecanoato di etile	0,78	Geranil acetone	0,001
Esadecanoato di etile	3,36	(E)-nerolidolo	0,003
(Z)-9-Etil esadecanoato	2,40	totale	0,021
totale	1828,38		
Alcoli	mg/L		

Tabella 6.10. Composizione volatile quantitativa di vino Grillo (2).

Composti		Composti	
Esteri	µg/L	Alcool isoamilico	197,87
Butanoato di etile	9,91	1-Esanolo	4,69
2-Metil-etil butanoato	4,66	(Z)-3-Esen-1-olo	0,09
3-Metil-etil butanoato	8,00	Eptanolo	0,03
Acetato di isoamile	52,39	(Z)-2-Nonen-1-olo	0,03
Esanoato di etile	254,18	2-Etil-1-esanolo	0,24
Acetato di esile	2,45	Furfuril alcol	0,15
(E)-3-Esenil acetato	0,14	Benzil alcol	0,44
Eptanoato di etile	6,36	β-Fenilettil-alcol	57,73
Lattato di etile	5,08	1-Dodecanolo	0,18
Ottanoato di metile	1,79	totale	261,44
Ottanoato di etile	819,63		
Ottanoato di propile	0,14	Aldeidi	mg/L
Nonanoato di etile	24,70	Nonanale	0,03
Ottanoato di isobutile	1,30	Furfurale	22,29
Lattato di isoamile	3,50	5-Metil furfurale	6,37
Decanoato di metile	1,38	Dodecanale	0,21
Decanoato di etile	506,72	totale	28,89
Ottanoato di isoamile	14,45		
Dietil succinato	112,44	Acidi	mg/L
(E)-4-Decenoato di etile	9,85	Acido butanoico	0,00
Salicilato di metile	0,54	Acido esanoico	5,02
Fenilettil acetato	2,49	Acido ottanoico	24,03
β-Fenilettil aceato	10,85	Acido decanoico	2,90
Dodecanoato di etile	42,75	totale	228,96
Decanoato di isopentile	4,23		
Succinato di etile	3,52	Terpeni	mg/L
Tetradecanoato di etile	6,99	Limonene	tr
Pentadecanoato di etile	2,35	Linalolo acetato	tr
Esadecanoato di etile	11,24	Linalolo	0,010
(Z)-9-Etil esadecanoato	2,48	β-damascenone	0,003
totale	1926,49	Geranil acetone	0,005
		(E)-Nerolidolo	0,005
Alcoli	mg/L	totale	0,023

Tabella 6.11. Composizione volatile quantitativa di vino mistella Grillo.

Composti		Composti	
Esteri	µg/L	Benzil alcol	0,28
Acetato di etile	32,23	β-feniletil-alcol	3,45
Butanoato di etile	11,46	1-Dodecanolo	0,14
2-Metil-etil butanoato	2,52	totale	183,43
3-Metil-etil butanoato	4,47	Aldeidi	mg/L
Acetato di isoamile	10,86	Nonanale	0,84
Esanoato di etile	110,32	Furfurale	4,71
Acetato di esile	0,14	5-Metil furfurale	1,24
(E)-3-Esenil acetato	0,14	Dodecanale	0,13
Eptanoato di etile	3,20	totale	6,92
Lattato di etile	1,67	Acidi	mg/L
Ottanoato di metile	1,19	Acido butanoico	tr
Ottanoato di etile	1029,10	Acido esanoico	0,18
Ottanoato di propile	0,14	Acido ottanoico	1,42
Nonanoato di etile	22,85	Acido decanoico	0,73
Ottanoato di isobutile	1,75	totale	13,65
Lattato di isoamile	1,65	Terpeni	mg/L
Decanoato di metile	4,13	Limonene	tr
Decanoato di etile	490,91	Linalolo acetato	tr
Ottanoato di isoamile	13,32	Linalolo	0,008
Dietil succinato	65,29	β-damascenone	0,003
(E)-4-Decenoato di etile	14,08	Geranil acetone	0,004
Salicilato di metile	2,11	(E)-Nerolidolo	0,002
Feniletil acetato	1,38	totale	0,017
β-feniletil aceato	0,14	Chetoni	mg/L
Dodecanoato di etile	42,07	2-Nonanone	tr
Decanoato di isopentile	2,47	3-Esen-2-one	0,001
Succinato di etile	0,63	totale	0,001
Tetradecanoato di etile	5,40		
Pentadecanoato di etile	1,15		
Esadecanoato di etile	15,02		
(Z)-9-Etil esadecanoato	1,25		
totale	1860,79		
Alcoli	mg/L		
Alcool isoamilico	172,64		
1-Esanolo	5,00		
(Z)-3-Esen-1-olo	0,33		
Eptanolo	0,03		
(Z)-2-Nonen-1-olo	0,03		
2-Etil-1-esanolo	0,67		
Furfuril alcol	0,87		

Tabella 6.12. Composizione volatile quantitativa di vino Inzolia.

Composti		Composti	
Esteri	µg/L	β -Feniletil-alcol	44,55
Butanoato di etile	10,66	1-Dodecanolo	0,15
2-Metil-etil butanoato	1,00	totale	190,82
3-Metil-etil butanoato	1,31	Aldeidi	mg/L
Acetato di isoamile	109,99	Nonanale	0,89
Esanoato di etile	197,81	Furfurale	2,58
Acetato di esile	1,67	5-Metil furfurale	1,74
(E)-3-Esenil acetato	9,49	Dodecanale	0,27
Eptanoato di etile	12,86	totale	5,47
Lattato di etile	11,34	Acidi	mg/L
Ottanoato di metile	1,17	Acido butanoico	0,00
Ottanoato di etile	1032,86	Acido esanoico	2,98
Ottanoato di propile	0,14	Acido ottanoico	13,19
Nonanoato di etile	26,49	Acido decanoico	2,98
Ottanoato di isobutile	1,40	totale	240,07
Lattato di isoamile	2,16	Terpeni	mg/L
Decanoato di metile	2,97	Limonene	0,010
Decanoato di etile	789,57	Linalolo acetato	tr
Ottanoato di isoamile	13,67	Linalolo	0,006
Dietil succinato	64,71	β -Damascenone	tr
(E)-4-Decenoato di etile	3,59	Geranil acetone	0,003
Salicilato di metile	1,05	(E)-Nerolidolo	0,003
Feniletil acetato	2,84	totale	0,022
β -feniletil aceato	21,31	Chetoni	mg/L
Dodecanoato di etile	111,89	2-Nonanone	0,010
Decanoato di isopentile	5,07	3-Esen-2-one	0,032
Succinato di etile	1,64	totale	0,042
Tetradecanoato di etile	8,83		
Pentadecanoato di etile	1,00		
Esadecanoato di etile	8,66		
(Z)-9-Etil esadecanoato	4,22		
totale	2461,40		
Alcoli	mg/L		
Alcool isoamilico	142,32		
1-Esanolo	2,48		
(Z)-3-Esen-1-olo	0,08		
Eptanolo	0,03		
(Z)-2-Nonen-1-olo	0,03		
2-Etil-1-esanolo	0,49		
Furfuril alcol	0,42		
Benzil alcol	0,28		

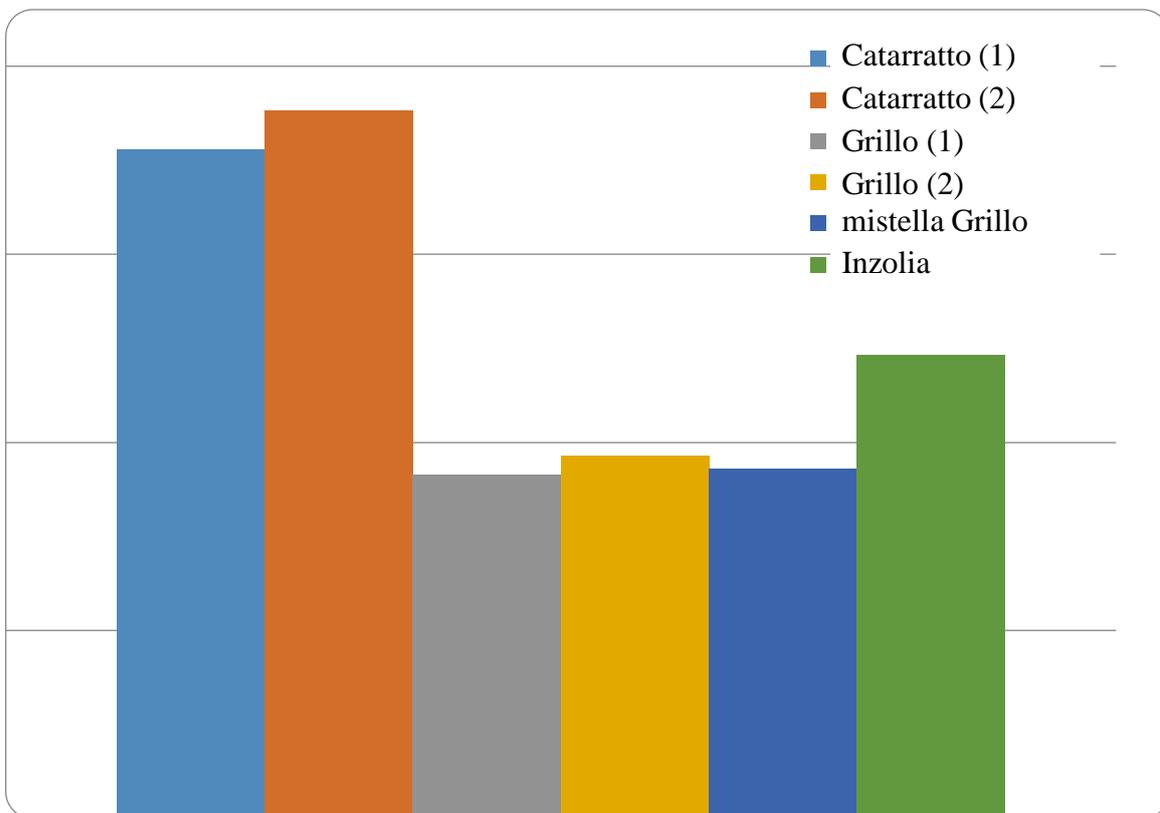


Figura 6.7. *Contenuto medio in esteri nei campioni di vini Catarratto, Grillo, Inzolia.*

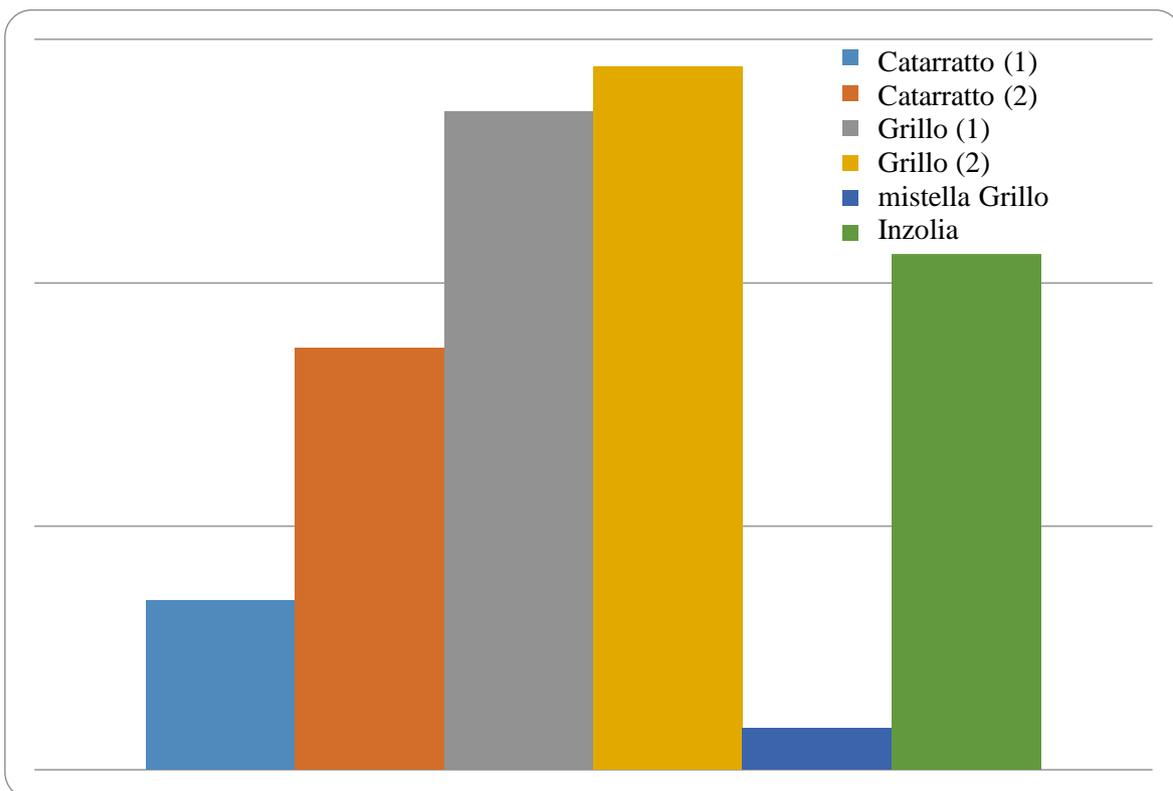


Figura 6.8. *Contenuto medio di β -fenilettil-alcol nei campioni di vini Catarratto, Grillo, Inzolia*

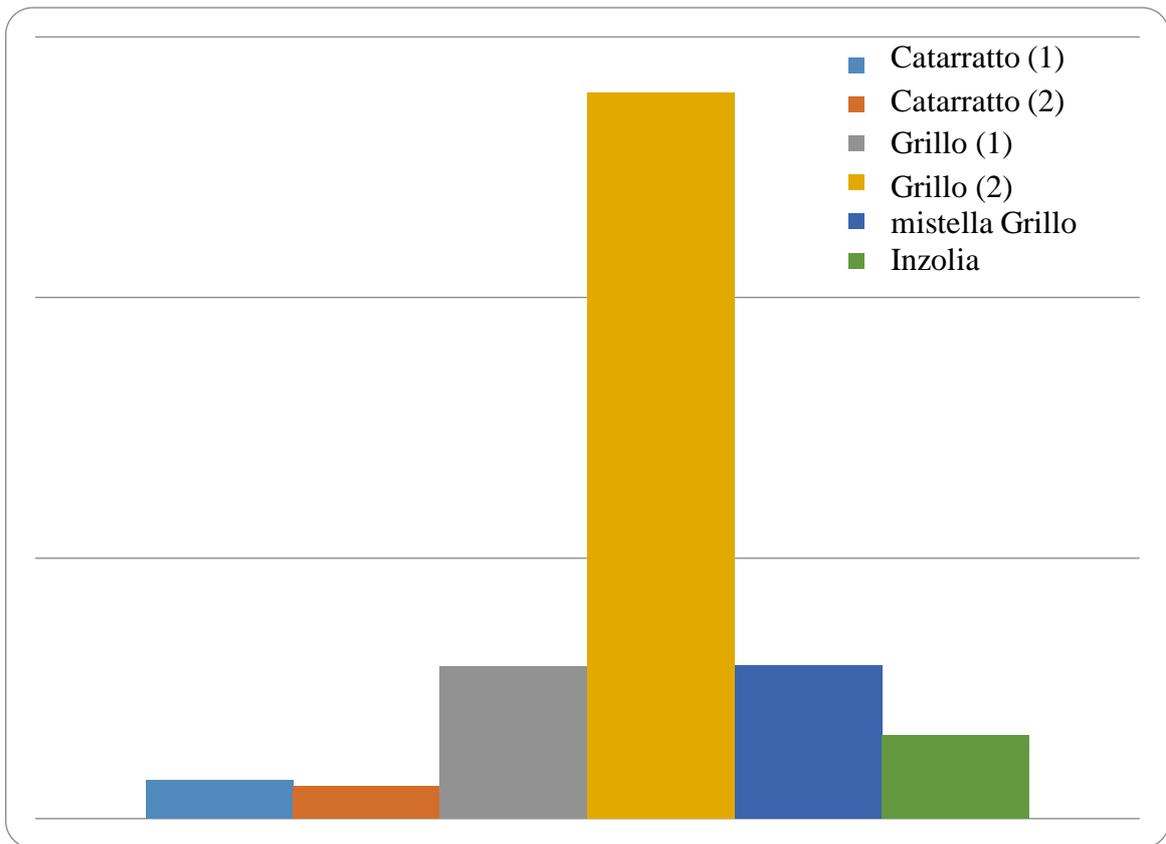


Figura 6.9. *Contenuto medio di furfurale nei campioni di vini Catarratto, Grillo, Inzolia.*

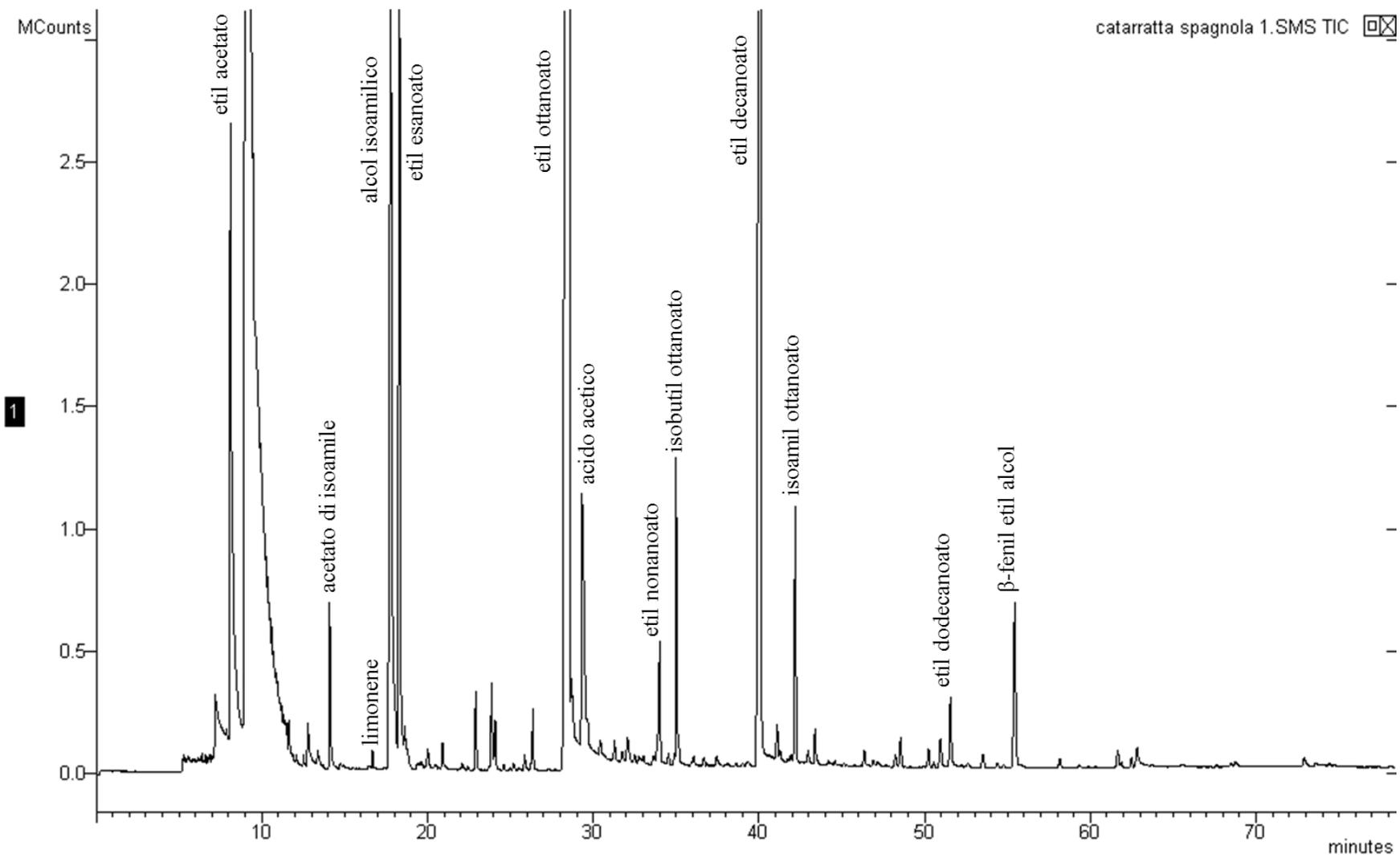


Figura 6.10. Cromatogramma SPME-GC-MS di un campione di vino Catarratto (1).

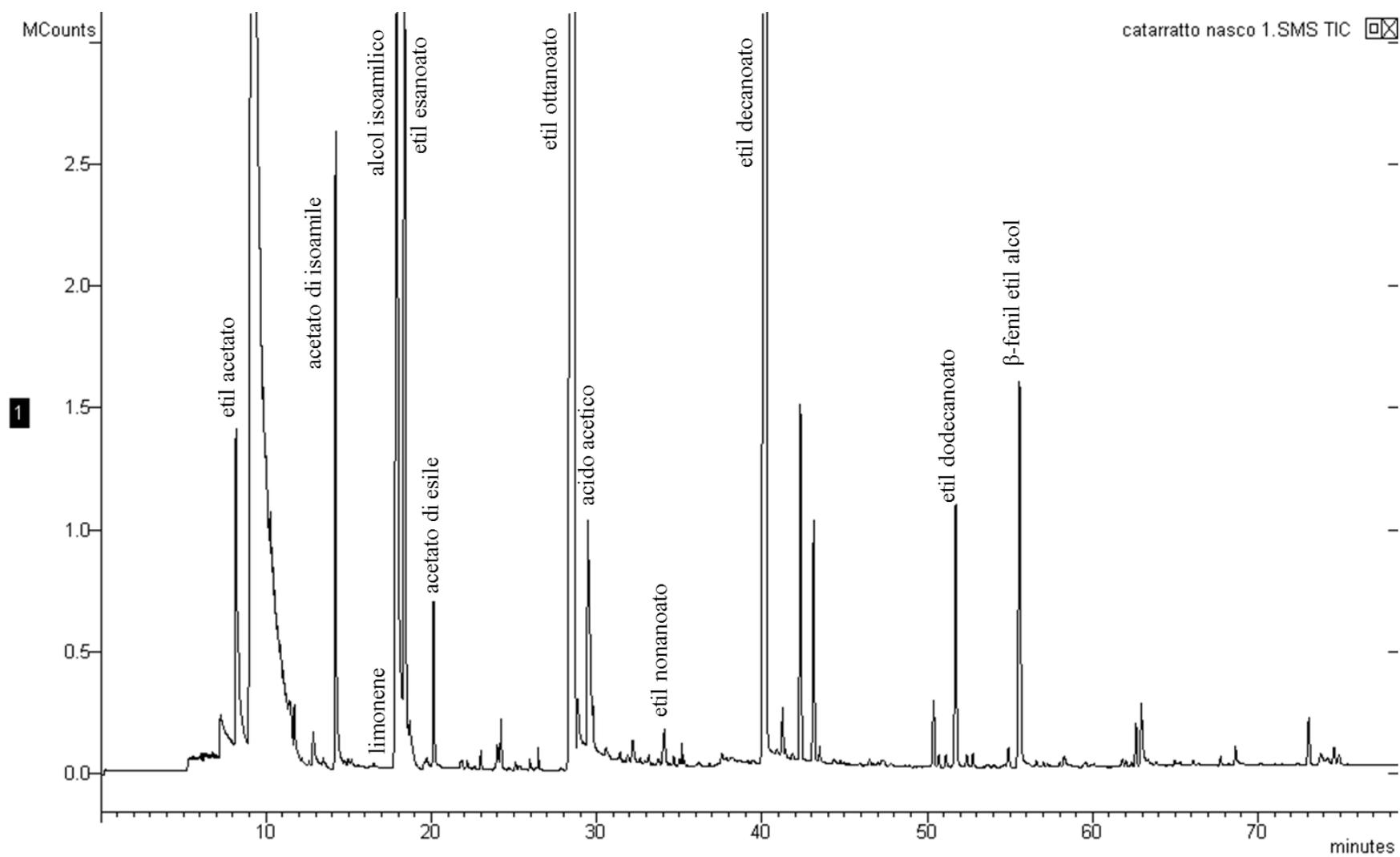


Figura 6.11. Cromatogramma SPME-GC-MS di un campione di vino Catarratto (2).

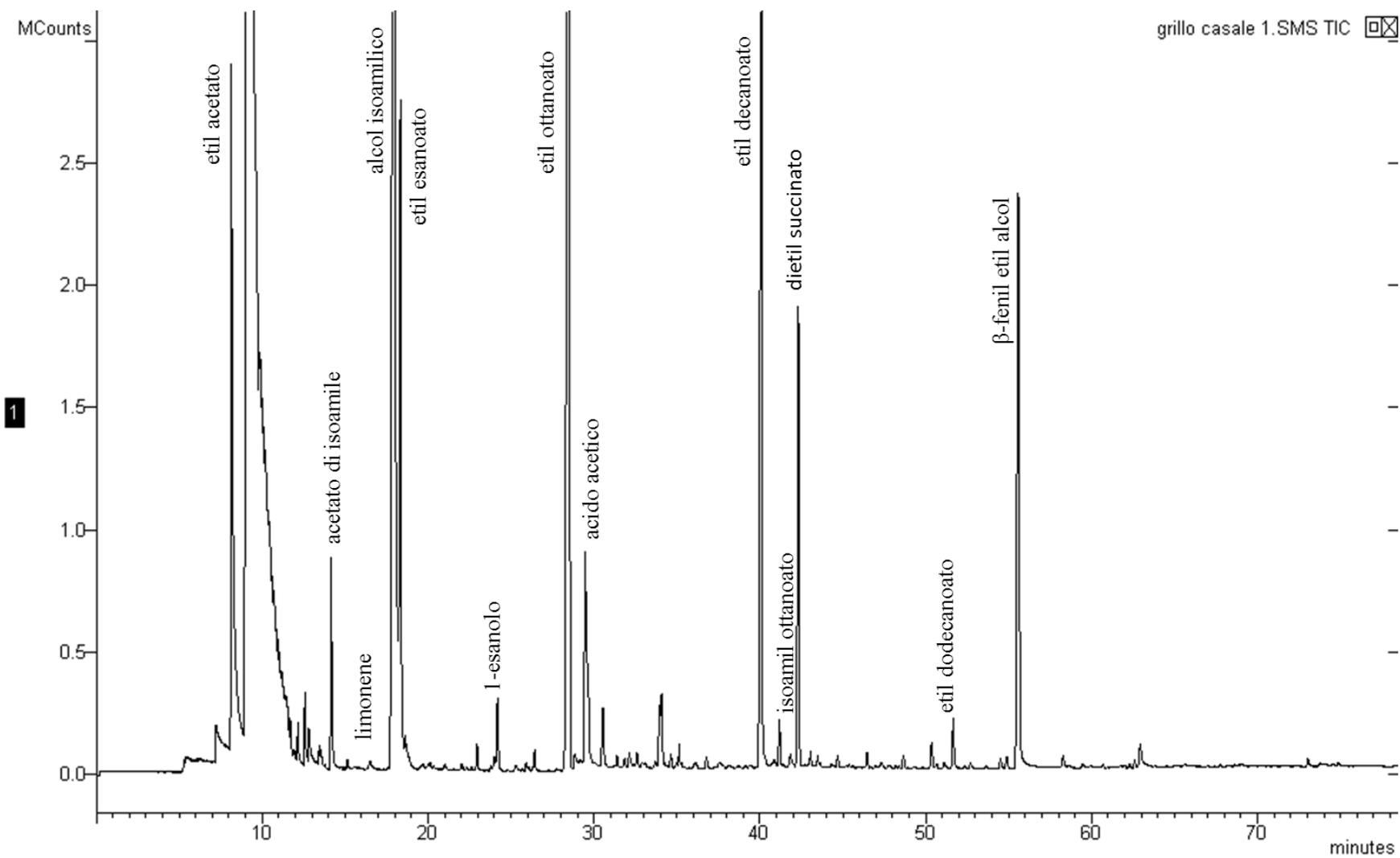


Figura 6.12. Cromatogramma SPME-GC-MS di un campione di vino Grillo (1).

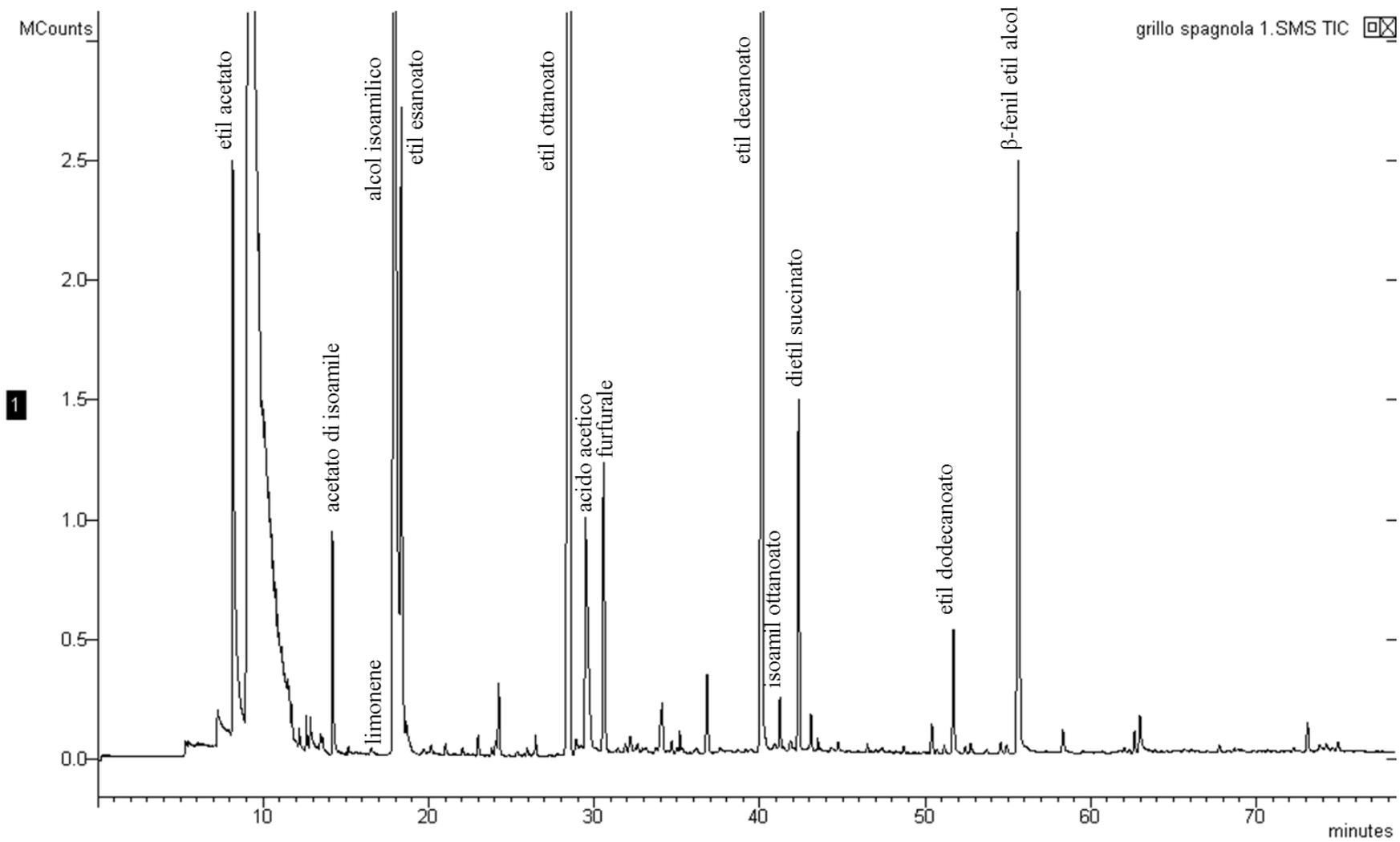


Figura 6.13. Cromatogramma SPME-GC-MS di un campione di vino Grillo (2).

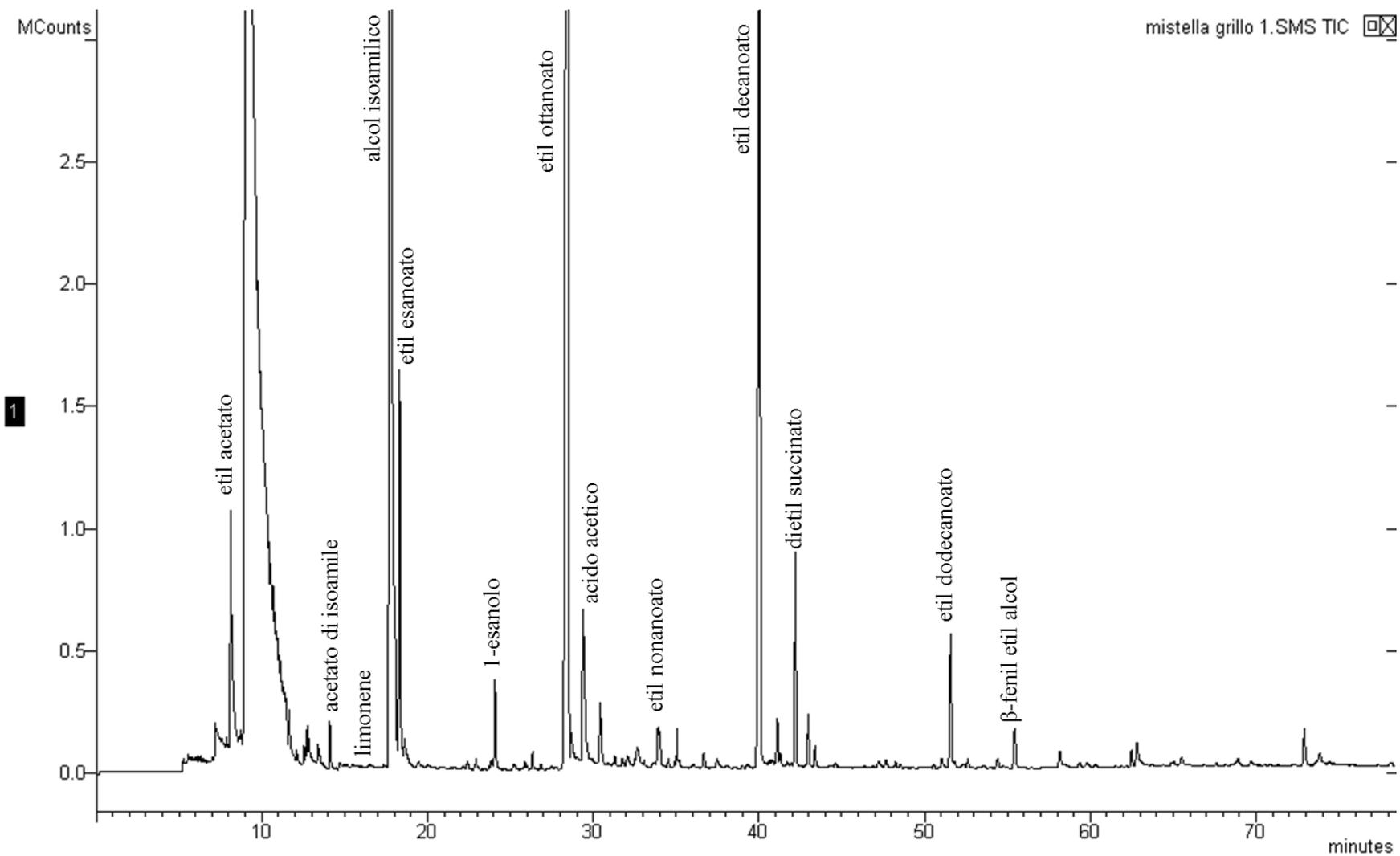


Figura 6.14. Cromatogramma SPME-GC-MS di un campione di vino mistella Grillo.

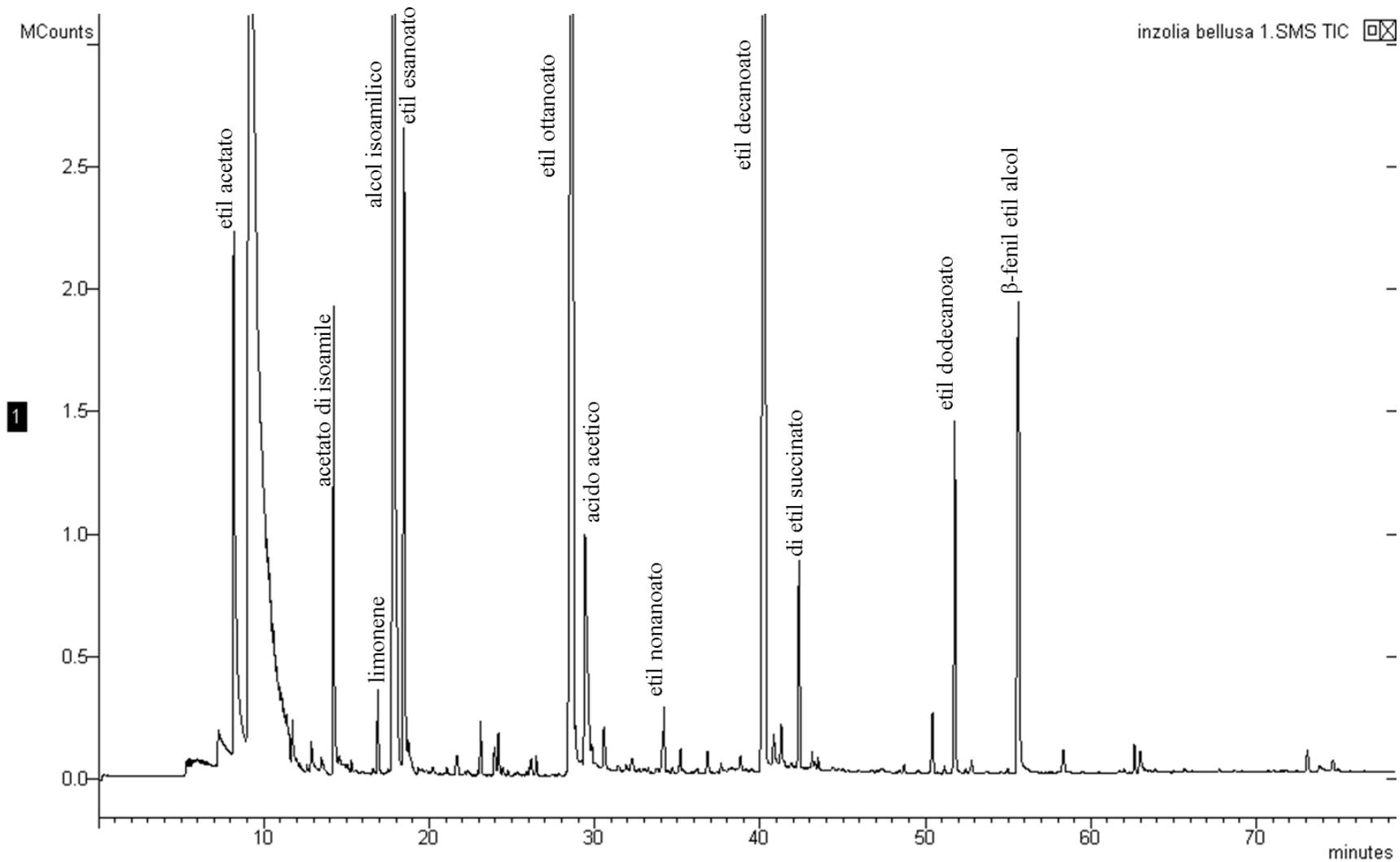


Figura 6.14. Cromatogramma SPME-GC-MS di un campione di vino Inzolia.

6.3.3. Valutazione del profilo volatile dei vini base utilizzati per la produzione del Marsala Rubino

Il disciplinare di produzione del vino Marsala per la produzione del *Marsala Rubino* ammette esclusivamente l'utilizzo di vini autoctoni prodotti dalla cultivar Pignatello, Nerello Mascalese e Calabrese dolce meglio conosciuto come Nero d'Avola.

Nella frazione volatile dei campioni di Nerello Mascalese, da noi analizzati, gli esteri costituiscono la classe più rappresentata qualitativamente; l'acetato di isoamile e gli esteri etilici dell'acido esanoico e decanoico sono i composti volatili principali. Inoltre il Nerello Mascalese presentava valori elevati di alcool isoamilico (pungente) e il feniletalcolool (floreale, di rose).

La frazione volatile del vino Pignatello ha mostrato un contenuto medio di esteri pari a 502.69 µg/L (Tabella 6.14) con quantità più elevate di ottanoato di etile (odore fruttato di ananas, di cognac) e di decanoato di etile (odore di brandy, oleoso). Tra gli alcoli il composto più rappresentato era l'alcool isoamilico (odore pungente) e il feniletalcolool (odore floreale, di rose). Per quanto riguarda la componente terpenica, la componente varietale che caratterizza ciascun vitigno, il vino Pignatello appare abbastanza ricco con discrete quantità di β-linalolo responsabile di note aromatiche fresche e floreali.

Il vino Nero d'Avola risultava quello più ricco di composti volatili sia in termini qualitativi che quantitativi con ben sessantadue composti identificati (Tabella 6.15). Sono stati identificati un gran numero di esteri tra i quali, i principali sono: l'ottanoato di etile (odore di cera, buccia di mela, fruttato); il decanoato di etile (cera, sapone, fruttato); l'esanoato di etile (ananas, fruttato, mela). Questi esteri insieme al butanoato di etile, l'etil-3-metil butanoato e l'acetato di isoamile mostrano un valore superiore alla loro soglia olfattiva.

Sono stati identificati alcoli aromatici, furfurilici e sulfurici a catena lineare e ramificata sia saturi che alifatici da C₄ a C₈. L'alcol isoamilico (fruttato, vinoso) è il componente più rappresentato, seguito dal β-feniletalcolool (floreale, rosa). Gli altri alcoli in tutti i casi erano presenti in concentrazioni inferiori alle soglie olfattive. Tra gli acidi, sono stati identificati acidi grassi saturi da C₄ a C₁₀ e tra questi prevale nettamente l'acido ottanoico (formaggio, rancido). Le quantità di acido esanoico, acido ottanoico e decanoico risultano essere superiori alla loro soglia olfattiva in tutti i campioni, mentre l'acido 2-metil-propanoico solo nei campioni defogliati di prima raccolta. Un comportamento opposto invece è stato osservato per le aldeidi tra le quali il furfurale e 5-metil-furfurale entrambe in quantità inferiore alla loro soglia olfattiva.

Tra i terpeni, sono stati identificati mono e sesquiterpeni, sia idrocarburici che ossigenati. Anche se sono stati identificati un gran numero di terpeni, solo il linalolo e suoi ossidi e l'(E)-rose ossido sono presenti in quantità maggiore alla loro soglia olfattiva. Interessante risulta inoltre la presenza di C₁₃-norisoprenoidi.

Tabella 6.13. Composizione volatile quantitativa di vino Nerello Mascalese.

Composti		Composti	
Esteri	$\mu\text{g L}^{-1}$	Feniletalcolool	31,73
Butanoato di etile	2,11	totale	148,16
Acetato isoamile	55,17		
2-Butanoato di etile	tr	Acidi	mg L^{-1}
Esanoato di etile	69,64	Acido ottanoico	0,79
Acetato di esile	2,32	totale	0,79
Eptanoato di etile	0,99		
Ottanoato di metile	tr	Terpeni	mg L^{-1}
Isopentil esanoato	1,83	Limonene	tr
Nonaoato di etile	2,32	β -Linalolo	tr
Ottanoato di butile	tr	totale	tr
Decanoato di metile	tr		
Decanoato di etile	127,30		
Ottanoato di isoamile	1,83		
2-Metil esanoato	0,97		
Succinato di dietile	11,18		
(Z)-4-decenoato di etile	1,03		
Dodecanoato di metile	0,87		
β -feniletil acetato	tr		
Dodecanoato di etile	7,78		
3-Metil-pentadecanoato di butile	0,66		
Succinato di etile	1,22		
Tetradecanoato di etile	1,04		
Pentadecanoato di etile	tr		
Esadecanoato di etile	tr		
totale	288,26		
Alcoli	mg L^{-1}		
Alcool isoamilico	113,42		
4-Metil-1-pentanololo	tr		
1-Esanolo	2,52		
2-Etil-1-esanololo	tr		
1-Ottanololo	0,49		

Tabella 6.14. Composizione volatile quantitativa di vino Pignatello.

Composti		Composti	
Esteri	µg L⁻¹	Terpeni	mg L⁻¹
Butanoato di etile	1,78	Limonene	tr
Acetato isoamile	28,56	Terpinolene	tr
Esanoato di etile	69,36	β-linalolo	tr
Acetato di esile	1,03	Geranil acetone	tr
Eptanoato di etile	2,53	<i>totale</i>	<i>tr</i>
Ottanoato di etile	249,46		
Isopentil esanoate	1,86		
Nonaoato di etile	tr		
Decanoato di etile	115,23		
Ottanoato di isoamile	2,73		
2-Metil-esanoato	0,73		
Succinato di dietile	16,70		
(Z)-4-Decenoato di etile	2,62		
Metil-salicilato	tr		
Dodecanoato di metile	tr		
β-feniletil acetato	tr		
Dodecanoato di etile	7,32		
3-Metil-pentadecanoato di butile	0,58		
Succinato di etile	1,63		
Tetradecanoato di etile	0,57		
<i>totale</i>	<i>502,69</i>		
Alcoli	mg L⁻¹		
Alcool isoamilico	112,76		
1-Esanolo	2,78		
1-Ottanolo	0,74		
Benzil alcool	1,03		
Feniletilalcool	36,79		
<i>totale</i>	<i>154,1</i>		
Acidi	mg L⁻¹		
Acido ottanoico	0,70		
<i>totale</i>	<i>0,70</i>		

Tabella 6.15. Composizione volatile quantitativa di vino Nero d'Avola.

Composti		Composti	
Esteri	µg L⁻¹	Decanoico	0.484
Butanoato di etile	25.52	totale	3,131
Etil-2-metil butanoato	8.31	Aldeidi	mg L⁻¹
Etil-3-metil butanoato	11.06	Furfurale	0.202
Acetate di isoamile	131.10	5-Metil furfurale	0.031
Metil esanoato	0.93	totale	0,234
Etil esanoato	538.40	Terpeni	µg L⁻¹
Acetato di esile	9.11	Sabinene	0.52
Eptanoato di etile	10.77	β-Pinene	0.40
Ottanoato di metile	5.95	Limonene	0.60
Ottanoato di etile	1845.56	Terpinolene	0.19
Esanoato di isoamile	13.33	(E)-rose ossido	2.44
Nonanoato di etile	34.87	(E)-Linalolo ossido	0.16
Butyl ottanoato	2.03	(furanico)	
Decanoato di metile	4.52	(Z)- Linalolo ossido	0.12
Decanoato di etile	1039.87	(furanico)	
Ottanoato di isoamile	21.42	Citronellale	1.48
(E)-Etil-4-decenoato	16.99	Linalil acetato	0.58
Fenil etil acetate	4.24	Linalolo	18.34
β- Fenil etil acetate	14.17	Valencene	0.33
Dodecanoato di etile	129.98	Neril acetato	0.05
Tetradecanoato di etile	30.32	(E)-Nerolidolo	5.78
Pentadecanoato di etile	7.94	(E,Z)-Farnesolo	8.15
Esadecanoato di etile	23.82	totale	39,14
totale	3930,21	C₁₃-norisoprenoidi	µg L⁻¹
Alcoli	mg L⁻¹	6-Metil-5-epten-2-one	0.33
1-Butanolo	0.141	β-Damascenone	0.26
Alcol isoamilico	165.005	Geranil acetone	1.83
3-Metil-1-pentanololo	0.472	totale	2,42
Esanolo	4.503		
(E)-3-Esen-1-ol	0.115		
2-Etil-1-esanolo	0.321		
Ottanololo	0.807		
Alcol furfurilico	0.031		
3-Metiltio-1-propnololo	0.518		
Alcol benzilico	0.533		
β-feniletalcol	55.422		
totale	227,868		
Acidi	mg L⁻¹		
2-Metil propanoico	0.042		
Esanoico	0.722		
Ottanoico	1.883		

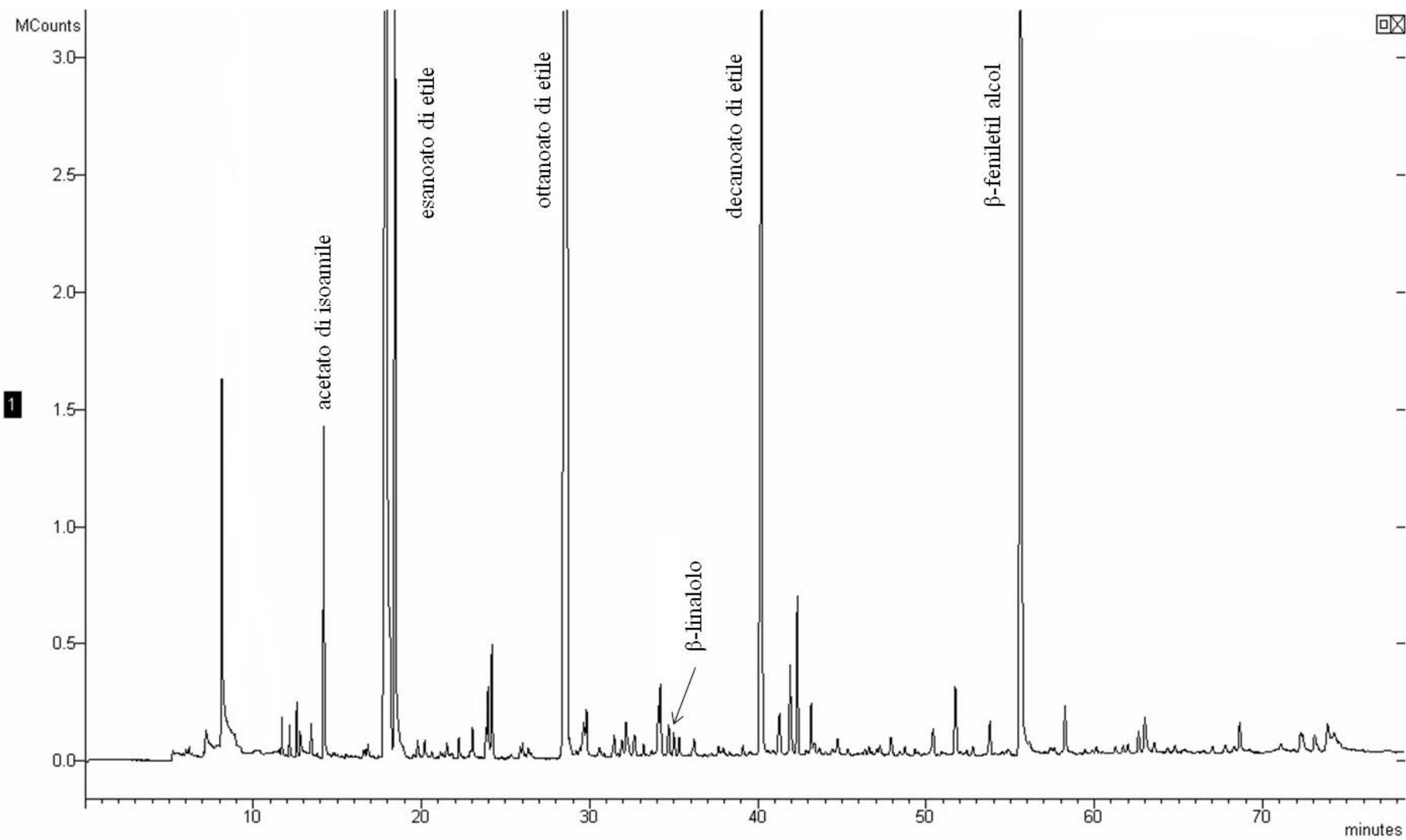


Figura 6.14. Cromatogramma SPME-GC-MS di un campione di vino Nero d'Avola.

CAPITOLO 7

Conclusioni

7.1. Conclusioni

L'attività di ricerca che ha caratterizzato questa Tesi di Dottorato è stata finalizzata allo sviluppo di metodiche analitiche rapide per la caratterizzazione del vino Marsala D.O.C. in difesa della sua qualità e autenticità. È stata quindi messa a punto una metodica analitica che accoppiando la spettroscopia FTIR con l'analisi statistica multivariata, ha consentito di classificare i vini Marsala in relazione alla tecnologia di produzione (conciati o vergini), all'invecchiamento e al contenuto zuccherino. Il metodo sviluppato, sottoposto a procedura di validazione, è risultato essere accurato, ripetibile e riproducibile con un grado di affidabilità pari alle metodiche analitiche tradizionali le quali richiedono tempi di analisi decisamente più lunghi, tecniche laboriose di preparazione del campione e personale altamente specializzato.

Le aziende vinicole hanno prodotto per secoli vini di qualità basandosi sull'esperienza, sulle percezioni sensoriali e sull'istinto. Benché queste abilità costituiscano sempre il cuore della produzione vinicola, la nuova metodica qui sviluppata ha mostrato interessanti e possibili applicazioni nel controllo del processo produttivo del vino Marsala. La tecnica, infatti, ha consentito di verificare la similarità o non di campioni di vino sperimentale a diverso grado di invecchiamento e/o sottoposti a variazioni del processo produttivo non previste dal Disciplinare di Produzione. Pertanto, il metodo proposto potrebbe essere utilizzato in cantina non solo per monitorare l'invecchiamento dei vini supportando l'esperienza dell'enologo con dati oggettivi, ma anche per verificare la qualità di vini sottoposti a processi tecnologici innovativi.

In conclusione, la metodica FTIR sviluppata consente di verificare l'autenticità e la conformità dei vini Marsala a quanto previsto dal Disciplinare di Produzione a tutela del consumatore e del produttore. Essa, inoltre, può costituire un metodo rapido di controllo a disposizione dell'enologo in tutte le fasi produttive, ma anche degli organi preposti alla tutela della qualità e alla repressione delle frodi alimentari.

Inoltre, lo studio condotto sulla frazione volatile dei vini base utilizzati per la preparazione del Marsala lascia intravedere concrete possibilità di identificare marker per la tracciabilità del prodotto.

Bibliografia

- Acerbi G. (1825) Delle viti italiane. P.G. Silvestri, Milano.
- Anjos, O., Campos, M. G., Ruiz, P. C., & Antunes, P. (2015). Application of FTIR-ATR spectroscopy to the quantification of sugar in honey. *Food chemistry*, 169, 218-223.
- Basalekou, M., Pappas, C., Tarantilis, P., Kotseridis, Y., & Kallithraka, S. (2017). Wine authentication with Fourier Transform Infrared Spectroscopy: a feasibility study on variety, type of barrel wood and ageing time classification. *International Journal of Food Science & Technology*, 52(6), 1307-1313.
- Bevin, C. J., Damberg, R. G., Fergusson, A. J., & Cozzolino, D. (2008). Varietal discrimination of Australian wines by means of mid-infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Analytica Chimica Acta*, 621(1), 19-23.
- Câmara, J. S., Marques, J. C., Alves, M. A., & Silva Ferreira, A. C. (2004). 3-Hydroxy-4, 5-dimethyl-2 (5 H)-furanone levels in fortified Madeira wines: Relationship to sugar content. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(22), 6765-6769.
- Campo, E., Cacho, J., & Ferreira, V. (2006). Multidimensional chromatographic approach applied to the identification of novel aroma compounds in wine: Identification of ethyl cyclohexanoate, ethyl 2-hydroxy-3-methylbutyrate and ethyl 2-hydroxy-4-methylpentanoate. *Journal of Chromatography A*, 1137(2), 223-230.
- Cocciardi, R. A., Ismail, A. A., & Sedman, J. (2005). Investigation of the potential utility of single-bounce attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy in the analysis of distilled liquors and wines. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(8), 2803-2809.
- Cupani F. (1696) Hortus Catholicus. F. Benzi, Napoli.
- Di Egidio, V., Sinelli, N., Giovanelli, G., Moles, A., & Casiraghi, E. (2010). NIR and MIR spectroscopy as rapid methods to monitor red wine fermentation. *European Food Research and Technology*, 230(6), 947-955.
- Disciplinary di produzione della denominazione di origine controllata del vino "Marsala". D.P.R. 02.04.1969. *Gazzetta Ufficiale* 143 - 10.06.1969. Modificato con D.M. 07.03.2014 Pubblicato sul sito ufficiale del Mipaaf Sezione Qualità e Sicurezza - Vini DOP e IGP.
- Dugo, G., Franchina, F. A., Scandinaro, M. R., Bonaccorsi, I., Cicero, N., Tranchida, P. Q., & Mondello, L. (2014). Elucidation of the volatile composition of Marsala wines by using comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Food chemistry*, 142, 262-268.
- Dugo, G., La Pera, L., Pellicanó, T. M., Di Bella, G., & D'Imperio, M. (2005). Determination of some inorganic anions and heavy metals in DOC Golden and

Amber Marsala wines: statistical study of the influence of ageing period, colour and sugar content. *Food chemistry*, 91(2), 355-363.

- Ferreira, V., Lopez, R., & Cacho, J. F. (2000). Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(11), 1659-1667.
- Friedman, J. H., Bentley, J. L., & Finkel, R. A. (1977). An algorithm for finding best matches in logarithmic expected time. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, 3(3), 209-226.
- Friedman, J.H. (1988). Regularized discriminant analysis. *J. Am. Stat. Assoc.*, 84, 165–175.
- Geladi, P., & Kowalski, B. R. (1986). Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytica chimica acta*, 185, 1-17.
- Geremia G. (1835) Vertunno Etneo ovvero Stafulegrafia. Atti Acc. Gioenia, Torino. Vol. X, Tip. G. Pappalardo, Catania.
- J.E.Jackson (1991). *A User's Guide to Principal Components*. Wiley, N.Y
- Jupp, P. E., & Mardia, K. V. (1979). Maximum likelihood estimators for the matrix von Mises-Fisher and Bingham distributions. *The Annals of Statistics*, 599-606.
- Kataoka, H., Lord, H. L., & Pawliszyn, J. (2000). Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *Journal of chromatography A*, 880(1), 35-62.
- Kyraleou, M., Kallithraka, S., Chira, K., Tzanakouli, E., Ligas, I., & Kotseridis, Y. (2015). Differentiation of wines treated with wood chips based on their phenolic content, volatile composition, and sensory parameters. *Journal of food science*, 80(12).
- Lachenmeier, D. W. (2007). Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of Fourier transform infrared spectra. *Food Chemistry*, 101(2), 825-832.
- Lachenmeier, D. W., Richling, E., López, M. G., Frank, W., & Schreier, P. (2005). Multivariate analysis of FTIR and ion chromatographic data for the quality control of tequila. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(6), 2151-2157.
- Mannocci, A., Di Thiene, D., Del Cimmuto, A., Masala, D., Boccia, A., De Vito, E., & La Torre, G. (2012). International Physical Activity Questionnaire: validation and assessment in an Italian sample. *Italian Journal of Public Health*, 7(4).
- Martí, M. P., Mestres, M., Sala, C., Busto, O., & Guasch, J. (2003). Solid-phase microextraction and gas chromatography olfactometry analysis of successively diluted samples. A new approach of the aroma extract dilution analysis applied to the characterization of wine aroma. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(27), 7861-7865.

- Martí, M. P., Mestres, M., Sala, C., Busto, O., & Guasch, J. (2003). Solid-phase microextraction and gas chromatography olfactometry analysis of successively diluted samples. A new approach of the aroma extract dilution analysis applied to the characterization of wine aroma. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(27), 7861-7865.
- Mendola A. (1874) *Catalogo generale della Collezioni di Viti italiane e straniere raccolte in Favara, Tip. Parrino e Carini, Favara (AG). Annali di Viticoltura e di Enol., vol. II.*
- Nagarajan, R., Gupta, A., Mehrotra, R., & Bajaj, M. M. (2006). Quantitative analysis of alcohol, sugar, and tartaric acid in alcoholic beverages using attenuated total reflectance spectroscopy. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2006.
- Nicolosi A. (1870) *Trenta varietà di vitigni. Studi enologici ed ampelografici. Estratto dall'Industria Italiana. A. IV n.3, Forli.*
- Nieuwoudt, H. H., Prior, B. A., Pretorius, I. S., Manley, M., & Bauer, F. F. (2004). Principal component analysis applied to Fourier transform infrared spectroscopy for the design of calibration sets for glycerol prediction models in wine and for the detection and classification of outlier samples. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(12), 3726-3735.
- Palma, M., & Barroso, C. G. (2002). Application of FT-IR spectroscopy to the characterisation and classification of wines, brandies and other distilled drinks. *Talanta*, 58(2), 265-271.
- Papo L. e Pesenti A., *Il Marsala, Fabbri 1991*
- Pastena B. (1969) *Disamina della piattaforma ampelografica siciliana del Seicento descritta nell'opera botanica di F. Cupani (1692-1697). Atti Acc. Ital. della Vite e del Vino, vol. XXI, 113-150.*
- Patz, C. D., Blicke, A., Ristow, R., & Dietrich, H. (2004). Application of FT-MIR spectrometry in wine analysis. *Analytica chimica acta*, 513(1), 81-89.
- Paulsen F. (1905) *Perricone. In: Ampélografie (Viala e Vermorel), IV. Masson et C. Editeurs, Parigi.*
- Pérez, N.F., Ferré, J., Boqué, R. (2009). Calculation of the reliability of classification in discriminant partial least-squares binary classification. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 95, 121–128.
- Pino, J. A., & Queris, O. (2012). Characterisation of odour-active compounds in papaya (*Carica papaya* L.) wine. *International journal of food science & technology*, 47(2), 262-268.
- Pontes, M. J. C., Santos, S. R. B., Araujo, M. C. U., Almeida, L. F., Lima, R. A. C., Gaiao, E. N., & Souto, U. T. C. P. (2006). Classification of distilled alcoholic beverages and verification of adulteration by near infrared spectrometry. *Food Research International*, 39(2), 182-189.

- Ríos-Reina, R., Callejón, R. M., Oliver-Pozo, C., Amigo, J. M., & García-González, D. L. (2017). ATR-FTIR as a potential tool for controlling high quality vinegar categories. *Food Control*, 78, 230-237.
- Scacco, A., Verzera, A., Lanza, C. M., Sparacio, A., Genna, G., Raimondi, S., & Dima, G. (2010). Influence of soil salinity on sensory characteristics and volatile aroma compounds of Nero d'Avola wine. *American journal of enology and viticulture*, 61(4), 498-505.
- Shiroma, C., & Rodriguez-Saona, L. (2009). Application of NIR and MIR spectroscopy in quality control of potato chips. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22(6), 596-605.
- Silva Ferreira, A. C., Barbe, J. C., & Bertrand, A. (2003). 3-Hydroxy-4, 5-dimethyl-2 (5 H)-furanone: a key odorant of the typical aroma of oxidative aged port wine. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(15), 4356-4363.
- Silva, S. D., Feliciano, R. P., Boas, L. V., & Bronze, M. R. (2014). Application of FTIR-ATR to Moscatel dessert wines for prediction of total phenolic and flavonoid contents and antioxidant capacity. *Food chemistry*, 150, 489-493.
- Tarantilis, P. A., Troianou, V. E., Pappas, C. S., Kotseridis, Y. S., & Polissiou, M. G. (2008). Differentiation of Greek red wines on the basis of grape variety using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 111(1), 192-196.
- Verzera, A., Ziino, M., Scacco, A., Lanza, C. M., Mazzaglia, A., Romeo, V., & Concurso, C. (2008). Volatile compound and sensory analysis for the characterization of an Italian white wine from "Inzolia" grapes. *Food Analytical Methods*, 1(2), 144-151.
- Wiercigroch, E., Szafraniec, E., Czamara, K., Pacia, M. Z., Majzner, K., Kochan, K., ... & Malek, K. (2017). Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.
- Wold, S., & Sjöström, M. (1977). SIMCA: a method for analyzing chemical data in terms of similarity and analogy.

Curriculum vitae Dott. Cincotta Fabrizio

Il Dott. Fabrizio Cincotta ha conseguito la laurea Magistrale in Biologia curriculum “Biologia della Nutrizione” con votazione 110/110 e lode, presso l’Università degli Studi di Messina nell’anno accademico 2012/2013 con la tesi dal titolo “Effetto della defoliazione sulla qualità del vino, cv. Nero d’Avola”. È abilitato all'esercizio della professione di Biologo. È dottorando (XXX ciclo, 2014-2017) del corso in “Biologia Applicata e Medicina Sperimentale” curriculum “Scienze Biologiche ed Ambientali” e svolge la sua attività di ricerca presso il laboratorio di Scienze e Tecnologie Alimentari del Dipartimento di Scienze Veterinarie dell’Università degli Studi di Messina sotto la supervisione del tutor prof.ssa Antonella Verzera.

Durante il corso di Dottorato ha maturato esperienza nel campo delle tecniche analitiche quali GC-MS mono e bidimensionale, HPLC e FTIR applicate all’analisi di prodotti agroalimentari, nonché tecniche di analisi sensoriale rivolte sia alla caratterizzazione che allo studio di preferenza da parte del consumatore di prodotti alimentari.

Per il triennio 2016-2018 è cultore della materia per gli insegnamenti di “Tecnologie Alimentari e Mangimistiche” (SSD AGR/15) e “Tecnologie degli Aromi” (SSD AGR/15) del corso di Laurea triennale in Scienze Gastronomiche, e per l’insegnamento di “Tecnologia, Qualità e Sicurezza degli Alimenti” del corso di Laurea magistrale in Biologia. Ha svolto attività didattica per l’insegnamento di “Analisi Sensoriale” nell’ambito del corso “Tecnico superiore responsabile delle produzioni e delle trasformazioni agrarie, agroalimentari e agroindustriali” presso l’Istituto Tecnico Superiore Albatros di Messina.

Inoltre ha svolto attività di docenza presso l’Università di Messina a studenti delle scuole superiori di secondo grado nell’ambito del tutorato volto alla preparazione al superamento dei test di accesso ai corsi di laurea a numero programmato per la materia “Biologia”.

È coautore di 14 articoli su rivista internazionale, di cui 10 già pubblicati, 2 accettati per la pubblicazione e 2 in fase di revisione. È inoltre coautore di 5 lavori per esteso su atti di congresso e ha partecipato con 14 comunicazioni orali e poster a congressi internazionali e nazionali.

L’attività di ricerca, oltre all’argomento oggetto della presente tesi ha riguardato:

- la valorizzazione di vini autoctoni Siciliani prodotti con moderne tecniche di vinificazione e di gestione del vigneto valutandone la componente volatile responsabile dell’aroma;
- la caratterizzazione di prodotti tipici del territorio siciliano quali i capperi di Salina e Pantelleria, lo zafferano ennese e la Pesca di Leonforte;
- la ricerca di migranti chimici dal polimero in acque minerali confezionate in PET;

- la ricerca di inquinanti emergenti in prodotti ortofrutticoli coltivati in zone ad alto rischio;
- l'effetto della sostituzione degli zuccheri sulla formazione di composti α -dicarbonilici durante il processo di cottura di prodotti da forno;
- lo studio dei composti volatili emessi da piante della flora mediterranea quali repellenti nei confronti di insetti fitofagi.
- la valutazione della shelf-life di prodotti ittici surgelati, prodotti da forno e prodotti IV gamma.

Elenco delle pubblicazioni

Lavori su riviste nazionali e internazionali

1. C. Concurso, **F. Cincotta**, G. Tripodi, A. Verzera.
Characterization and ageing of Marsala dessert wines by a rapid FTIR-ATR method coupled with multivariate analysis.
European Food Research and Technology (Inviato Settembre 2017). (Springer, Heidelberg, Germany).
2. E. Arena, S. Brighina, **F. Cincotta**, C. Concurso, A. Verzera, B. Fallico.
Effects of sugar substitutes on the formation of reactive α -dicarbonyl compounds during cookie processing.
Food Chemistry (inviato Giugno 2017). (Elsevier, Netherlands).
3. **F. Cincotta**, A. Verzera, G. Tripodi, C. Concurso
Determination of volatile emerging contaminants in melon fruits.
Food additives and contaminants (accettato). (Taylor & Francis United Kingdom).
4. C. Concurso, **F. Cincotta**, A. Verzera
Determination of Furan and Furanic Compounds in Baby Food.
Food Chemistry (accettato). (Elsevier, Netherlands).
5. **F. Cincotta**, A. Verzera, G. Tripodi, C. Concurso.
Non-Intentionally added substances in PET bottled mineral water during the shelf-life.
European Food Research and Technology, 1-7. Published on-line 18 Agosto 2017.
(Springer, Heidelberg, Germany).
6. C. Concurso, **F. Cincotta**, G. Tripodi, A. Verzera
Bioactive volatiles in Sicilian (South Italy) saffron: safranal and its related compounds.
Journal of Essential Oil Research, 9, 221-227 (2017). (Taylor & Francis Ltd, Abingdon, UK).
7. M. Naselli, L. Zappalà, A. Gugliuzzo, G. Tropea, A. Biondi, C. Rapisarda, **F. Cincotta**, C. Concurso, A. Verzera, G. Siscaro.
Olfactory response of the zoophytophagous mirid *Nesidiocoris tenuis* to tomato and alternative host plants. *Arthropod-Plant Interactions*, 11, 121-131 (2017). (Springer, Harpenden, UK).
8. C. Concurso, G. Tripodi, G. Dima, **F. Cincotta**, C.M. Lanza, A. Mazzaglia, A. Verzera.
Quality assessment of Mediterranean shrimps during frozen storage.
Italian Journal of Food Science, 28(3) (2016). (Chiarotti Editore).
9. C. Concurso, **F. Cincotta**, G. Tripodi, A. Sparacio, D. M. L. Giglio, S. Sparla, A. Verzera.
Effects of cluster thinning on wine quality of Syrah cultivars (*Vitis vinifera* L.).
European Food Research and Technology, 1-8 (2016). (Springer, Heidelberg, Germany).

10. C. Condurso, G. Tripodi, **F. Cincotta**, A. Mazzaglia, A. Verzera.
Analytical and sensory characterization of 'Pesca di Leonforte' (*Prunus persica* Batsch).
Journal of Essential Oil Research 28(4), 292-298 (2016). (Taylor & Francis Ltd, Abingdon, UK).
11. C. Condurso, A. Mazzaglia, G. Tripodi, **F. Cincotta**, G. Dima, C.M.Lanza, A. Verzera.
Sensory analysis and head-space aroma volatiles for the characterization of capers from different geographic origin.
Journal of Essential Oil Research. 28(3), 185-192 (2016). (Taylor & Francis Ltd, Abingdon, UK).
12. Verzera, G. Tripodi, G. Dima, C. Condurso, A. Scacco, **F. Cincotta**, T. Santangelo, D.M.L. Giglio, A. Sparacio.
Leaf Removal and Wine Composition of *Vitis vinifera* L. cv. Nero d'Avola. The volatile aroma constituents.
Journal of the Science of Food and Agriculture. 96, 150-159 (2016). (John Wiley & Sons LTD, Chichester, UK).
13. Mazzaglia, **F. Cincotta**, C. M. Lanza, C. Condurso, G. Tripodi, G. Muratore, A. Verzera.
Chemical migration in mineral water packaged in pet bottles and sensory changes during the shelf-life.
Italian Journal of Food Science. Special Issue, 2015. (Chiarotti Editore).
14. **F. Cincotta**, A. Verzera, G. Tripodi, C. Condurso.
Determination of sesquiterpenes in wines by HS-SPME coupled with GC-MS. Chromatography. 2(3), 410-421 (2015). (MDPI AG, Basel, Switzerland).

Lavori pubblicati in esteso su atti di congressi

1. **F. Cincotta**, A. Verzera.
Differentiation of dessert Marsala wines in relation to the production technology by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) combined with multivariate analysis.
22nd Workshop on the Developments in the Italian PhD Research on Food Science Technology and Biotechnology. Bolzano (BZ) 20-22 September 2017. Libera Università di Bolzano pag. 258-262 (2017). ISBN:978-88-98416-97-4.
2. **F. Cincotta**, A. Verzera.
Migration of processing additives and their degradation products into mineral water packaged in polyethylene terephthalate (PET) bottles.
21st Workshop on the Developments in the Italian PhD Research on Food Science Technology and Biotechnology. Portici (NA) 14-16 September 2016. RiStampa srl. pag. 133-134 (2016). ISBN 978-88-99648-06-0.

3. **F. Cincotta**, C. Condurso, G. Tripodi, M. M. Tripodo, F. Lanuzza, A. Verzera.
Caratterizzazione chimica e sensoriale di zafferano prodotto in Sicilia.
Atti del Congresso AISME 2016. Viterbo, 2-4 Marzo 2016. D.E.Im (Dipartimento di Economia e Impresa) pag 189-194 (2016). ISBN:978-88-941647-0-1.
4. **F. Cincotta**, A. Verzera.
Migration of processing additives and their degradation products into mineral water packaged in polyethylene terephthalate (PET) bottles.
20th Workshop on the Developments in the Italian PhD Research on Food Science Technology and Biotechnology. (Perugia 23-25 settembre, 2015). Perugia, Tipografia Serigrafia Mogini s.n.c. pagg. 34-35, 2015. ISBN 978-88-99407-02-5
5. Mazzaglia A., Vitale A., Tripodi G., **Cincotta F.**, Lanza C.M., Verzera A.
Caratterizzazione sensoriale e chimica di zafferano prodotto in Sicilia.
Atti del V Convegno Società Italiana di Scienze Sensoriali SISS 26-28 Novembre 2014, San Michele all'Adige. Pagg. 261-268 (2015) Ed. Edmund Mach San Michele all'Adige (TN).

Partecipazioni a congressi

1. C. Condurso, **F. Cincotta**, A. Verzera, G. Tripodi.
Quality change of minimally processed carrots during the shelf-life by aroma compounds, carotenoids and sensory analysis.
EuroFoodChem XIX Conference. October 4-6, 2017, Budapest, Hungary.
2. **F. Cincotta**, C. Condurso, A. Verzera, M. Naselli, A. Biondi, G. Tropea Garzia, G. Siscaro, L. Zappalà.
Plant volatile emissions for sustainable pest control.
EuroFoodChem XIX Conference. October 4-6, 2017, Budapest, Hungary.
3. **F. Cincotta**, A. Verzera.
Differentiation of dessert Marsala wines in relation to the production technology by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) combined with multivariate analysis.
22nd Workshop on the Developments in the Italian PhD Research on Food Science Technology and Biotechnology. Bolzano (BZ) 20-22 September 2017.
4. C. Condurso, **F. Cincotta**, G. Tripodi, A. Verzera.
Sicurezza alimentare di prodotti per la prima infanzia: furano e composti furanici in omogeneizzati commerciali.
Workshop delle Sezioni Sicilia e Calabria 2016-17 SCI. Messina 9-10 febbraio 2017.
5. G. Tripodi, C. Condurso, **F. Cincotta**, A. Verzera.
Valutazione della presenza di contaminanti ambientali in frutti di *Cucumis melo* L.
Workshop delle Sezioni Sicilia e Calabria 2016-17 SCI. Messina 9-10 febbraio 2017.

6. M. Agata, C.M. Lanza, C. Conduro, **F. Cincotta**, A. Verzera.
L'analisi sensoriale come metodica analitica nel settore delle produzioni agroalimentari tipiche.
SMART CHEM 2017. Innovazione nel laboratorio chimico, farmaceutico, agroalimentare, ambientale e industriale. Catania 2-3 Febbraio 2017.
7. **F. Cincotta**, A. Verzera.
Migration of processing additives and their degradation products into mineral water packaged in polyethylene terephthalate (PET) bottles.
21st Workshop on the Developments in the Italian PhD Research on Food Science Technology and Biotechnology. Portici (NA) 14-16 September 2016.
8. **F. Cincotta**, A. Verzera, C. Conduro, G. Tripodi
HS-SPME-GC-MS method for the determination of emerging volatile contaminants in fruits.
ISCC - 40th ISCC and 13th GCxGC Symposium. Riva del Garda, 29 maggio – 3 giugno 2016.
9. **F. Cincotta**, C. Conduro, G. Tripodi, M. M. Tripodi, A. Verzera, F. Lanuzza.
Caratterizzazione chimica e sensoriale di zafferano prodotto in Sicilia.
XXVII Congresso Nazionale di Scienze Merceologiche. Qualità & innovazione per una economia circolare ed un futuro sostenibile. Viterbo, 2-4 marzo 2016.
10. A. Mazzaglia, **F. Cincotta**, C. M. Lanza, C. Conduro, G. Tripodi, G. Muratore, A. Verzera.
Chemical migration in mineral water packaged in pet bottles and sensory changes during the shelf-life.
Shelf Life International Meeting SLIM for YOUNG e AGORÀ. (Monza 21-23 ottobre 2015). Villa Medici Giulini. Monza.
11. **F. Cincotta**, A. Verzera.
Migration of processing additives and their degradation products into mineral water packaged in polyethylene terephthalate (PET) bottles. 20th Workshop on the Developments in the Italian PhD Research on Food Science Technology and Biotechnology. Perugia 23-25 settembre, 2015.
12. Verzera, C. Conduro, **F. Cincotta**, G. Tripodi, G. Dima, P. Crinò, A. Paratore.
Emerging organic contaminants in fruits of Cucumis melo spp. grafted on different rootstocks. Preliminary data.
3rd COST Action FA1204 Annual Conference "Rhizosphere and Rootstock". 13-16 Settembre 2015, Berlin, Germany.
13. **F. Cincotta**, C. Conduro, A. Verzera.
Monitoring of volatile organic pollutants in marine species of Mediterranean Sea.
4th International Conference and Exhibition on Food Processing & Technology. 10-12 August 2015. London, UK.

14. **F. Cincotta**, A. Verzera, G. Tripodi, G. Dima, C. Conduro, A. Scacco, D. M. Letizia Giglio, A. Sparacio.
Influenza della defogliazione di *Vitis vinifera* L. cv. Nero d'Avola sulla composizione chimica e sulla componente volatile del vino.
Enoforum 2015. 5-7 Maggio 2015. Vicenza, Italy.