



# DETERMINAZIONE DEL ROTUNDONE, L'AROMA PEPATO, NELLE VARIETÀ PRINCIPI DELLA VALPOLICELLA: CORVINA E CORVINONE

I terpenoidi costituiscono una grande classe di composti, della quale sono noti nel mondo enologico i monoterpeni, che giocano un ruolo determinante nell'aromaticità delle uve e dei vini grazie alle loro soglie di percezione molto basse e all'azione sinergica che instaurano tra di loro e con gli altri composti volatili. All'interno di questa classe di composti troviamo i sesquiterpeni, fra i quali, in particolare, il rotundone che è associato con l'aroma della spezia più utilizzata al mondo, il pepe (*Piper nigrum*), e con l'aroma "pepato" dell'uva e del vino.



Di  
**Roberto Ferrarini<sup>1</sup>**  
**Valeria Guantieri**

Dipartimento di Biotecnologie, Università  
di Verona - San Floriano (VR)

**Fulvio Mattivi**  
**Silvia Carlin**  
**Urška Vrhovsek**

Centro Ricerca ed Innovazione IASMA,  
Fondazione Edmund Mach - San Michele  
all'Adige (TN)

**Francesco Lonardi**

PerWine (Perfect Wine), spin off Università  
di Verona - San Floriano (VR)

## INTRODUZIONE

■ Il rotundone ( $C_{15}H_{22}O$ ) (**Fig. 1**) è un sesquiterpene ossigenato appartenente alla famiglia dei guaianolidi, facente parte degli aromi primari. Viene ritenuto il maggior responsabile delle note pepate riscontrabili in alcune uve, vini ed anche in molte piante e spezie, incluso il pepe (Wood *et al.*, 2008). Esso è caratterizzato da una soglia di percezione molto bassa, di 16 ng/L nel vino rosso e 8 ng/L in acqua (Wood *et al.*, 2008), che gli permette di essere un forte descrittore aromatico per i vini.

Questo significa che il rotundone è in grado di dare un aroma caratteristico di per sé, un caso eccezionale nel vino, poiché nella maggior parte dei casi l'aroma varietale è associato alla concentrazione relativa di svariati composti volatili (Mattivi *et al.*, 2011).

■ La storia del rotundone inizia nel 1967 in cui questo composto fu per la prima volta caratterizzato strutturalmente all'interno dell'olio essenziale di una pianta denominata in Italia zigolo infestante o "erba Pepa" (*Cyperus rotundus*), ma le sue caratteristiche aromatiche non furono immediatamente descritte e riportate. Successivamente, il rotundone venne inserito

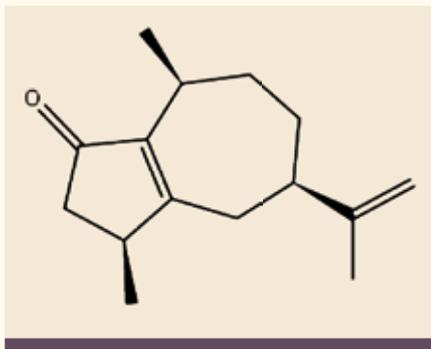
tra gli oli essenziali dell'argarwood (*Aquilaria agallocha*), una pianta utilizzata per la produzione dei più pregiati incensi in Giappone (Ishihara *et al.*, 1991), ma nuovamente le sue caratteristiche aromatiche non furono descritte. Poi è stato completamente ignorato fino al 2008, quando è stato per l'appunto identificato all'interno dei vini Shiraz, Mourvèdre e Durif, caratterizzati da forti sentori speziati e "di pepe", con concentrazioni fino a 145 ng/L (Wood *et al.*, 2008).

■ Oggi il rotundone può essere considerato uno dei composti aromatici più interessanti mai segnalati, dal momento che è associa-



## DOCUMENTO TECNICO

Fig. 1 - Formula di struttura del rotundone



to con l'aroma della spezia più utilizzata al mondo, il pepe (*Piper nigrum*), e con l'aroma "pepato" dell'uva e del vino. Una indagine dei ricercatori australiani (Wood *et al.*, 2008) ha dimostrato che il rotundone è diffuso ampiamente in natura e si trova come componente chiave in molte erbe aromatiche e spezie.

Ad esempio è stato possibile estrarlo oltre che dal pepe nero anche in numerose erbe selvatiche come lo Zigolo (*Cyperus rotundus*), ma anche Maggiorana, nei tuberi di Nagarmotha (*Cyperus scariosus*).

Rotundone in *Vitis Vinifera*

■ Il rotundone, come molti altri sesquiterpeni, viene sintetizzato nella bacca a partire dall'invasatura attraverso la via del mevalonato (MVA) all'interno del citosol (si pensa che questa sintesi possa essere indotta dall'azione del metiljasmonato).

■ L'elevata diversità e variabilità all'interno dei sesquiterpeni è dovuta ad una ancor più vasta famiglia di sesquiterpene-sintasi (TPS-a), recentemente scoperte nell'uva. L'enorme variabilità di questa famiglia di composti spiega il perché per molti di essi non si conosce ancora l'apporto che essi portano all'aroma del vino. La concentrazione del rotundone all'interno del vino può dipendere, oltre che dalla varietà, anche dalla regione in cui viene coltivata e quindi dal suo clima, oltre che da specifiche tecniche di vinificazione che ne permettano l'estrazione dalle bucce (macerazione).

■ Recenti studi ne hanno dimostrato la presenza in molte varietà, che danno vini dal sentore pepato, all'interno di uve rosse come lo Schioppettino, Vespolina e Syrah, ma anche in vitigni bianchi austriaci come il Grüner Veltliner (Mattivi *et al.*, 2011).

■ È stato riscontrato attraverso questo studio, svoltosi per due stagioni consecutive

per ciascuna varietà che il rotundone inizia ad accumularsi dall'invasatura fino alla raccolta, come avviene per gli altri terpeni, raggiungendo all'interno della varietà Vespolina 5.44 µg/kg, quantità notevolmente superiore a quella riscontrata nella varietà Shiraz. Anche un vitigno bianco come il Grüner Veltliner ha raggiunto dosi elevate arrivando fino ad accumulare una quantità di 1.91 µg/kg.

■ È stato indicato che il rotundone inizia ad accumularsi in concomitanza dell'invasatura, quando il grappolo blocca la fase distensione cellulare ed inizia ad accumulare al suo interno zuccheri e sostanze fenoliche, che portano all'osservabile modificazione del colore, aumentando la propria concentrazione fino a giungere alla raccolta (Mattivi *et al.*, 2011). L'accumulo di sesquiterpenoidi all'avvicinarsi della maturazione è dovuto all'attivazione di due sesquiterpene-sintasi, ovvero la valencene-sintasi e la germacene-sintasi. A causa della breve durata delle ricerche fatte, al momento non è possibile determinare l'effetto che ha la temperatura nell'accumulo del rotundone, è però facilmente riscontrabile come in vendemmie più fredde vi sia stato un accumulo maggiore di rotundone, ma a causa del breve tempo in cui si è osservato (2 anni) non è stato possibile determinarne una regola generale.

■ È stata indagata anche l'evoluzione del rotundone durante la vinificazione, scoprendo che una parte di esso, circa il 10% passa direttamente al mosto, mentre per poterne estrarre un'ulteriore parte dalle bucce è necessaria

la presenza dell'etanolo, essendo il rotundone una molecola idrofobica.

■ Nonostante la tecnica macerativa, non è possibile estrarre tutto il rotundone presente nell'uva in quanto circa il 10-30% di esso viene perso, probabilmente perché legato al particolato eliminato (vinacce). Una ulteriore perdita avviene poi nelle successive fasi di filtrazione, portando ad una percentuale di rotundone nel vino imbottigliato pari al 5.0/6.1% rispetto al valore iniziale.

## Rotundone nelle varietà principali della Valpolicella

■ I vini più prestigiosi della Valpolicella, il Recioto e l'Amarone, vengono ottenuti da uve sottoposte, dopo la loro raccolta, all'appassimento. Questa tecnologia di produzione, applicata nella elaborazione di vini rossi, costituisce pressoché un caso unico nel panorama della produzione vinicola mondiale.

■ Le principali uve della Valpolicella sono quelle dei tipici vitigni a bacca rossa del veronese: Corvina e Corvinone (Fig. 2). Esse sono tutte caratterizzate da epoca di maturazione medio-tardiva (2° epoca tardiva) e da scarsa fertilità delle gemme basali per cui le forme di allevamento idonee risultano la tradizionale pergola veronese e il sempre più diffuso Guyot.

■ La Corvina è senza dubbio la cultivar più interessante per le caratteristiche che conferisce ai vini da essa elaborati: sentori speziati (cannella, noce moscata, chiodi di garofano e pepe) e di frutta rossa (ciliegia, amarena), tannicità mode-

Fig. 2 - Corvina e Corvinone





## DOCUMENTO TECNICO

rata, fragranza e bevibilità. Il Corvinone conferisce ai vini sentori di spezia spesso pepati.

■ Il Corvinone risulta agronomicamente difficile e buoni risultati sono raggiungibili solo in terreni di collina ben drenati. Anche se le uve di Corvinone, per la loro composizione in tannini (Nicolini *et al.*, 1993) poco si prestano all'elaborazione di vini da affinamento, con la diminuzione del rapporto polpa/buccia dovuta all'appassimento, esse raggiungono un equilibrio "polifenolico" che si presta alla elaborazione di vini rossi idonei a lunghi affinamenti e nel contempo non eccessivamente tannici se consumati giovani. Queste note speziate, spesso pepate, sono riconducibili alla presenza di rotundone all'interno di uve Corvina e Corvinone.

## MATERIALI E METODI

■ Il presente lavoro ha due obiettivi: nel primo caso valutare l'evoluzione del contenuto di rotundone durante l'appassimento di uve Corvina e, nel secondo, evidenziare eventuali differenze nella concentrazione di tale terpeno fra uve provenienti da zone con diverse caratteristiche pedoclimatiche.

■ Il lavoro è stato eseguito considerando tre vigneti situati in diverse zone all'interno della denominazione Valpolicella:

• **Zona 1.** Il vigneto è situato a Cavaion Veronese (VR), localizzato nella pianura adiacente alla zona del Valpolicella Classico. Il vigneto presenta una forma di allevamento a Guyot ed un orientamento variabile da N-S ad E-W.

• **Zona 2.** Il vigneto è situato nel comune di Grezzana (VR), localizzato in zona collinare ad un'altitudine di 300 m slm, caratterizzata anch'essa da impianto Guyot con orientamento principale N-S.

• **Zona 3.** Il vigneto è situato a Tregnago (VR), localizzato in zona collinare ad un'altitudine di 450 m slm, con conseguente ottima ventilazione ed irraggiamento. Orientato prevalentemente N-S, presenta una forma di allevamento principalmente a Guyot.

## Evoluzione del rotundone in appassimento

■ Uve di varietà Corvina, provenienti dalla zona 1, sono state vendemmiate in plateaux a fine settembre e successivamente portate presso l'impianto adibito all'appassimento delle uve. Il fruttato è di dimensioni industriali a gestione integrata. Sono presenti numerose

finestre che possono essere aperte quando all'esterno vi sono le condizioni ottimali per l'appassimento delle uve.

■ Quando le condizioni esterne non sono idonee le finestre vengono chiuse e, grazie all'ausilio dei ventilatori e dell'impianto di deumidificazione, si possono creare le condizioni di umidità relativa e temperatura ottimali. Durante il corso dell'appassimento, che si è protratto fino alla prima settimana di gennaio, sono state eseguite 10 campionature di uva (Tab. 1). Le uve campionate sono state conservate a -20 °C fino al momento delle analisi.

## Valutazione del rotundone in uve fresche

■ Il lavoro ha inoltre previsto una serie di campionature di uve provenienti dalla zona 2 e 3. Le uve erano di varietà Corvina e Corvinone, quindi, per ciascuna zona sono state campionate uve di entrambe le varietà. Le uve campionate sono state conservate a -20 °C fino al momento delle analisi. Tali risultati sono stati confrontati con quelli delle uve fresche provenienti dalla zona 1.

## DETERMINAZIONI ANALITICHE

### Analisi di base

■ Le determinazioni analitiche della composizione chimica di base delle uve sono state eseguite seguendo le metodiche ufficiali (G.U. CEE 2676/90), gli acidi e l'acetaldeide sono stati determinati utilizzando kit enzimatici. La valutazione del calo peso delle uve è stata eseguita mediante una bilancia tecnica.

### Analisi del rotundone

■ Le analisi del rotundone sono state eseguite seguendo il protocollo specifico (Mattivi *et al.*, 2011), ogni campione è stato analizzato sfruttando la spettrometria di massa tandem (MS/MS) in modalità di multiple reaction monitoring (MRM) utilizzando il rotundone precedentemente sintetizzato (rotundone d5) come standard interno.

## Risultati e discussione

### Evoluzione del rotundone in appassimento

■ In Tab. 2. sono esposti i dati relativi all'evoluzione del contenuto di rotundone in uve

Corvina, provenienti dalla zona 1, poste in appassimento. Come dimostra la Fig. 3 si sono riscontrati quantitativi notevoli di rotundone. Infatti, nonostante il terpeno si trovi ad inizio

Tab. 1 - Campionature di uve Corvina durante l'appassimento

Data	Codice campione
30-set	T1
08-ott	T2
18-ott	T3
04-nov	T4
19-nov	T5
29-nov	T6
10-dic	T7
17-dic	T8
07-gen	T9
10-gen	T10

appassimento ad una concentrazione inferiore a 1 µg/kg, si può notare come quest'ultima aumenti nel tempo, nonostante vi sia un decadimento nei campioni T6 e T7 probabilmente dovuto a disomogeneità di campionamento, raggiungendo la quantità di 1.78 µg/kg nei campioni raccolti dopo 107 giorni di appassimento. I dati relativi all'evoluzione del contenuto di rotundone durante l'appassimento sono stati inoltre espressi in ng/acino, in questo modo il dato non è influenzato dal fattore "concentrazione" dovuto alla disidratazione delle uve ma si valuta la sua "evoluzione metabolica".

■ In questo caso Fig. 4, si può notare un aumento più contenuto del terpenoide probabilmente perché durante l'appassimento viene scarsamente sintetizzato e il suo aumento potrebbe essere imputabile in prevalenza all'effetto concentrazione per la perdita di peso dell'uva.

■ Si è comunque riscontrato un leggero aumento che, anche se minimo, potrebbe essere dovuto ad una più facile estraibilità durante le analisi a causa di una minor resistenza della buccia. Il risultato sembra comunque chiaro: questo fondamentale aroma è stabile durante il prolungato appassimento e quindi può apportare la sua nota speziata anche nei vini così prodotti.

■ In ogni caso, le quantità riscontrate a fine appassimento risultano simili a quelle rinvenute all'interno del vitigno Grüner Veltliner,



## DOCUMENTO TECNICO

ovvero di 1.91  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Caputi *et al.*, 2011) e di molto superiori a quelle riscontrate nella uve della varietà Shiraz coltivate in Australia, corrispondente ad un massimo di 620  $\text{ng}/\text{kg}$ , ovvero 0.62  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Wood *et al.*, 2008), anche se in questo caso è probabile che le quantità risultino più basse a causa della coltivazione in zone a clima più caldo, che favoriscono la produzione di uve Shiraz con ottima struttura fenolica e ricco bouquet olfattivo, ma non particolarmente speziate, caratteristica quest'ultima dei vini Syrah prodotti con lo stesso vitigno in zone più fredde, quale ad esempio la valle del Rodano in Francia, che sono sicuramente caratterizzati da un forte aroma pepato.

### Valutazione del rotundone in uve fresche

■ Il dato più sorprendente arriva proprio da queste analisi, infatti, se per il Corvinone era prevedibile riscontrare elevate tracce di rotundone, poiché era già stato individuato in vini prodotti con questa varietà della denominazione Valpolicella (Mattivi, comunicazione personale), per la varietà Corvina questi dati superano notevolmente le aspettative arrivando ad una quantità superiore ai 4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Fig. 5).

■ Ciò significa una quantità potenzialmente maggiore nel caso in cui le uve siano poste in appassimento e vengano vinificate con la corretta metodologia che favorisca l'estrattibilità dei componenti presenti nelle bucce (prolungato contatto con le vinacce, per permettere all'etanolo formatosi di estrarre il rotundone o macerazione eseguita a caldo per aumentare la dissoluzione dei componenti) (Caputi *et al.*, 2011).

**Tab. 1 - Evoluzione del contenuto di rotundone in uve Corvina durante l'appassimento**

Codice	Rotundone ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
T1	0,93
T2	ND
T3	0,72
T4	0,99
T5	1,22
T6	0,38
T7	0,68
T8	1,51
T9	1,14
T10	1,78

■ Anche i risultati del Corvinone (Fig. 6) in zona 3 stupiscono, in quanto finora la varietà con maggiore presenza di rotundone era la Vespolina, con una concentrazione di 5.44  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in uva.

■ Inoltre, si può facilmente notare in Fig. 5 come l'uva campionata in zona collinare (zona 2 e 3) presenti concentrazioni di rotundone quadruplicate rispetto alla relativa uva fresca della zona pianeggiante (zona 1), dimostrando un'estrema variabilità di concentrazioni, che richiede futuri approfondimenti.

## CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

■ Il rotundone durante l'appassimento non sembra coinvolto in reazioni di degradazione o di nuova sintesi, ma probabilmente il suo

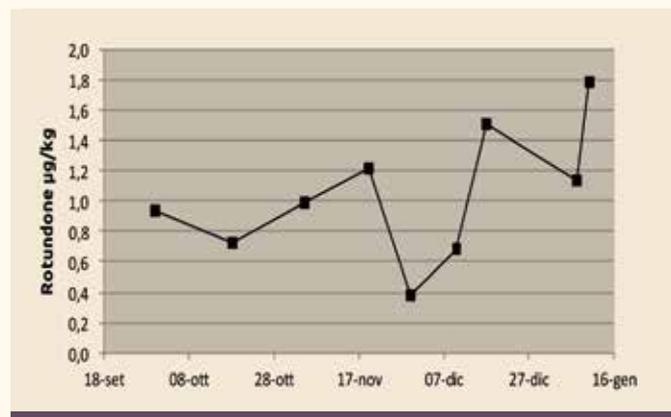
aumento è dovuto, in gran parte, ad un effetto di concentrazione per la perdita di peso dell'acino.

■ Particolare interesse suscita il dato relativo al contenuto di rotundone nella varietà Corvinone. A lungo, questo vitigno, è stato considerato una delle tante varietà di Corvina, esso è invece un vitigno a se stante, che nelle annate migliori riesce a rivelare caratteristiche organolettiche superiori perfino a quelle della stessa Corvina. A dare i risultati migliori è soprattutto il Corvinone di collina, conferendo ai vini che ne derivano marcate note balsamiche e speziate probabilmente dovute alla presenza di rotundone in concentrazioni piuttosto elevate.

■ Maggiori concentrazioni del composto sono state riscontrate nei vigneti posti ad altitudini di 300/450 m. Tali differenze sono dovute presumibilmente alle diverse condizioni ambientali con cui i frutti sono maturati. In particolar modo, oltre a possibili differenze nella sintesi di rotundone dovute alle specifiche tipologie di terreno, riscontrate da precedenti ricerche (Scarlett *et al.*, 2014), sono in questo caso importanti le diverse altitudini ove le tre tipologie di uva sono maturate. Infatti, ad altitudini maggiori, si può assistere a un significativo calo delle temperature medie, e quindi del microclima presente nell'intorno del grappolo.

■ Come detto in precedenza, nella sintesi di tutta la famiglia dei terpeni sono estremamente importanti le escursioni termiche tra giorno e notte, e quindi indirettamente anche le temperature medie. Essendo quello dei sesquiterpeni un mondo ancora poco esplorato, è facile poter prevedere per il futuro nuove ricerche e scoperte che portino

**Fig. 3 - Evoluzione della concentrazione di rotundone ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) durante l'appassimento di uve Corvina**



**Fig. 4 - Evoluzione della concentrazione di rotundone (ng/acino) durante l'appassimento di uve Corvina**





## DOCUMENTO TECNICO

**Fig. 5 -** Concentrazione di rotundone ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) riscontrata in uve Corvina fresche provenienti da diverse zone della denominazione Valpolicella



**Fig. 6 -** Concentrazione di rotundone ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) riscontrata in uve Corvinone fresche provenienti da diverse zone della denominazione Valpolicella



ad una conoscenza più ampia in quest'ambito, così da poter spiegare sempre più in dettaglio l'aroma di un vino.

■ Attraverso le analisi eseguite sul rotundone, ciò è stato reso possibile. Si è infatti potuta spiegare l'origine dei sentori pepati che entravano a far parte di un ampissimo bouquet aromatico caratteristico dell'Amarone. ■

## BIBLIOGRAFIA

- Caputi L., Carlin S., Ghiglieno I., Stefanini M., Valenti L., Vrhovsek U., Mattivi F. (2011). Relationship of changes in rotundone content during grape ripening and winemaking to manipulation of the 'peppery' character of wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59:5565-5571.
- Mattivi F., Caputi L., Carlin S., Lanza T., Minozzi M., Nanni D., Valenti L., Vrhovsek U. (2011). Effective analysis of rotundone at below-threshold levels in red and white wines using solid-phase microextraction gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 25:483-488.
- Nicolini G., Mattivi F. (1993) Caratteristiche sensoriali e del corredo polifenolico di vini monoclonali di varietà veronesi. *Vignevini*, 20 (3), 66-72.
- Wood C., Siebert T. E., Parker M., Capone D. L., Elsej G. M., Pollnitz A. P., Eggers M., Meier M., Vossing T., Widder S., Krammer G., Sefton M. A., Herderich M. J. (2008). From wine to pepper: rotundone, an obscure sesquiterpene, is a potent spicy aroma compound. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56:3738-3744.

## RINGRAZIAMENTI

Un grazie a tutti coloro che hanno contribuito alla realizzazione della ricerca, in particolare, al Prof. Roberto Ferrarini recentemente scomparso.

## ADDIO ROBERTO FERRARINI, ENOLOGO PER ECCELLENZA.

■ L'enologia di precisione ha perso una delle sue punte di diamante; anzi il gioiello più prezioso: il proprio centravanti. Sì, il professor Roberto Ferrarini, enologo degli enologi, che è stato questo e molto altro ancora sul piano scientifico, didattico e umano, se n'è andato. Lo spazio lasciato vuoto nel settore sarà difficilmente colmabile, talmente tante sono state le sue intuizioni, le innovazioni, le realizzazioni, molte delle quali con brevetto italiano ed estero; un bagaglio culturale amplissimo, da far impressione a chiunque, colleghi di vaglia compresi. Ed il tutto con vera modestia e... "quel tanto che basta" di carisma.

■ Non era un trascinatoro, ma certamente colui che sapeva circondarsi di discepoli attenti e ossequiosi della sua lucida conoscenza, sempre comunque pronto alla condivisione.

■ Ci ha lasciati troppo presto quel maestro che misurava il tempo con ritmi diversi dai nostri, probabilmente perché in cuor suo, si era convinto di averne a disposizione una quantità più esigua di altri. Non lo ha mai sprecato il tempo, lui; passava oltre in continuazione, convinto che non ci si doveva ripetere, ma disposto a varcare continuamente nuovi orizzonti. Ha indagato la materia come pochi ed ha affinato le tecniche di produzione dei vini con una perizia difficilmente eguagliabile.

■ Indomito, coraggioso, leale, fino ad arrivare alla genialità. Gli risultava spontaneo aiutare tutti, anche per risolvere una semplice reazione stechiometrica, perché bisognava arrivare alla radice del problema, per comprendere il processo fino in fondo. Si concentrava sulla più piccola imperfezione organolettica e non c'era verso di convincerlo a passarci sopra. Personaggio raro, autodidatta ma capace di relazionarsi ed umilmente apprendere

dai grandi esperti della scena internazionale, così come stava pazientemente ad ascoltare il cantiniere accorto. Chissà a quanti progetti si sarebbe potuto dedicare nei prossimi anni, portando il lume della scienza alle applicazioni più futuribili, nel nome della qualità vera e del rispetto del lavoro dei vignaioli. Avrebbe lavorato ancora tenacemente con l'amato team di tecnici, sperimentatori ed imprenditori con il nobile intento di incrementare la sicurezza dei prodotti e il benessere nel comparto. Era stato adottato dalla Valpolicella e l'Amarone non sarebbe diventato così importante, e noto presso il grande pubblico, senza i suoi fondamentali lavori sull'appassimento delle uve. Ma il suo respiro scientifico è stato molto più ampio e le intere categorie di vini bianchi, rossi, rosati, dolci, aromatici o muffati, si sono avvalse dei suoi incredibili approfondimenti.

■ Purtroppo non ha avuto la fortuna dalla sua parte per quel che riguardava la salute. Ci rappresentava tutti in ambito O.I.V. ed è stato proprio in quel contesto che ha speso le sue ultime preziose energie nella lontana Argentina, allo scopo di far ben figurare l'Italia tra i grandi del mondo enologico. A Santiago del Cile, poco dopo, il suo cuore si è improvvisamente fermato.

Grazie Roberto, tutti ti dobbiamo un segno di riconoscenza e per questo non ti dimenticheremo mai.

■ Con la certezza della fede cristiana, il buon Dio lo avrà chiamato a sé per affidargli la cantina celeste, quella universale, dove tutto è arte e sapienza; da quel luogo così sereno e infinito, se puoi Roberto guidaci ancora !!

**Gianni Borin, Giancarlo Vason**