

# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

# Dipartimento Territori e Sistemi Agro Forestali

# Corso di Laurea in Scienze e Tecnologie Viticole ed Enologiche

# CARATTERIZZAZIONE ANALITICA DI CLONI DI RABOSO PER LE LORO POTENZIALITÀ ENOLOGICHE

## Docente di riferimento:

Professor Simone Vincenzi

Laureando: Nicolò Chiaro

Matricola n. 1223050

## **RIASSUNTO**

Il Raboso Piave è una varietà autoctona e tipica della regione Veneto, precisamente della zona orientale. Questa varietà esprime le sue potenzialità al meglio in questa zona grazie alla composizione del suolo, che ne fa un prodotto di alta qualità, riconosciuto dal 2013 con la denominazione DOCG 'Raboso del Piave, Borgo Malanotte'. Di questo vitigno esistono diversi cloni che possono avere delle differenze compositive e che possono contribuire a migliorare ulteriormente la qualità del vino. In particolare, in questa tesi sono state caratterizzate le potenzialità di due cloni di Raboso Piave innestati su due portainnesti differenti: clone 43, 110 Richter 2018 (codice 1), clone 43, 101-14 2018 (codice 2), clone 461, 110 Richter 2018 (codice 3), 461, 101-14 2018 (codice 4). In entrambi i cloni si sono riscontrati notevoli differenze nella dimensione degli acini e nel rapporto polpa/buccia oltre che nell'estrazione delle sostanze coloranti (antociani). Per quanto riguarda l'estrazione degli antociani durante la fermentazione, le cinetiche tendono ad aumentare fino ad un massimo per poi diminuire al termine della fermentazione. Il campione più ricco di antociani è risultato il clone 461, 110 Richter 2018. I tannini, come atteso, hanno mostrato una cinetica differente, con una maggiore quantità nel clone 43, 101-14 2018.

La seconda parte della tesi ha preso in considerazione lo studio e l'analisi delle caratteristiche chimiche dei vini finiti e la loro stabilità. In particolare, è emerso che il clone 43 ha un colore mediamente più stabile, ma in questo caso anche il portainnesto ha avuto il suo effetto, in quanto i vini risultavano più stabili quando il clone era innestato su 101-14.

Questi risultati sono la base preliminare per ulteriori studi con l'obiettivo di migliorare le caratteristiche di colore e stabilità del vino Raboso Piave.

### **ABSTRACT**

Raboso Piave is an autochthonous and typical variety of the Veneto region, precisely in the eastern area. This variety expresses its potential at its best in this area thanks to the soil composition, which makes it a high-quality product, recognized since 2013 with the DOCG designation 'Raboso del Piave, Borgo Malanotte'. There are several clones of this grape variety that can have compositional differences and that can contribute to further improve the quality of the wine. In particular, in this thesis the potential of two clones of Raboso Piave grafted on two different rootstocks were characterized: clone 43, 110 Richter 2018 (code 1), clone 43, 101-14 2018 (code 2), clone 461, 110 Richter 2018 (code 3), clone 461, 101-14 2018 (code 4). In both clones, there were significant differences in berry size and pulp/peel ratio as well as in the extraction of coloring substances (anthocyanins). As for anthocyanin extraction during fermentation, kinetic curves tend to increase up to a maximum and then decrease at the end of fermentation. The sample richest in anthocyanins was clone 461, 110 Richter 2018. Tannins, as expected, showed different kinetics, with a higher amount in clone 43, 101-14 2018.

The second part of the thesis considered the study and analysis of the chemical characteristics of the finished wines and their stability. In particular, it was found that clone 43 had a more stable color on average, but in this case the rootstock also had its effect, as the wines were more stable when the clone was grafted onto 101-14.

These results are the preliminary basis for further studies with the goal of improving color and stability characteristics of Raboso Piave wine.

# **SOMMARIO**

INTRODUZIONE	5
I POLIFENOLI	5
RABOSO PIAVE	9
DESCRIZIONE AMPELOGRAFICA	10
Caratteri ampelografici	
Allevamento coltura e potatura	
Sensibilità a malattie-avversità	
Caratteristiche chimiche del vino e potenziale enologico:	
IL CLONE	11
IL PORTAINNESTO	11
La scelta del portainnesto	
Influenze enologiche	
ESTRAZIONE ANTOCIANI E TANNINI DURANTE LA VINIFICAZIONE	
MATERIALI E METODI	
Dimensione degli acini e rapporto polpa/buccia	13
Maturità fenolica	13
Vinificazione	14
Analisi antociani	14
Analisi tannini con butanolo acido	14
Analisi tannini con vanillina	15
Analisi stabilità degli antociani	15
Analisi qualitativa degli antociani	15
RISULTATI E DISCUSSIONE	16
Dimensione degli acini e rapporto polpa/buccia	16
Maturità fenolica	17
Evoluzione degli antociani liberi in fermentazione	17
Evoluzione dei tannini condensati in fermentazione	18
Evoluzione dei tannini reattivi alla vanillina in fermentazione	21
Analisi sui vini alla svinatura	23
Analisi qualitativa degli antociani	24
Stabilità degli antociani	25
CONCLUSIONI	31
BIBLIOGRAFIA	32
SITOGR 4 FI 4	33

#### INTRODUZIONE

#### **I POLIFENOLI**

Gli antociani sono i pigmenti tipici delle uve rosse. Localizzati essenzialmente nelle bucce, sono presenti anche nelle foglie alla fine del periodo vegetativo o come risposta ad agenti patogeni. La molecola basicamente presenta due anelli benzenici uniti per mezzo di un eterociclo ossigenato, insaturo e dotato di carica positiva (ione flavilio) (Figura 1). I principali antociani presenti nell'uva sono la delfinidina (Dp), la cianidina (Cy), la petunidina (Pt), la peonidina (Pn) e la malvidina (Mv). Nella forma di agliconi (antocianidine) queste molecole sono meno stabili che in forma eterosidica (antocianine) (Ribéreau-Gayon et al., 1998), nelle uve di Vitis vinifera sono state identificate le antocianine monoglucosilate (nella forma di 3-O-monoglucosidi) ed i loro derivati acilati con l'acido para-cumarico, l'acido acetico e, solo nel caso della malvidina, l'acido caffeico. La presenza di composti diglucosidi (una seconda molecola di glucosio è legata all'ossidrile sul carbonio in posizione 5) è riscontrabile nelle uve di alcune specie di *Vitis* non vinifera (*V. riparia e V. rupestris*), ed essendo un carattere genetico che si trasmette in linea dominante, si ritrova anche negli ibridi di prima generazione derivanti da un incrocio fra V. vinifera e una delle specie sopra citate. Questo spiega la presenza di antociani diglucosidi negli "ibridi produttori diretti" (Ribéreau-Gayon et al., 1998; Flamini et al., 2000; 2009). Recentemente anche la pelargonidina diglicoside è stata rilevata in tali ibridi (Wang et al., 2003)

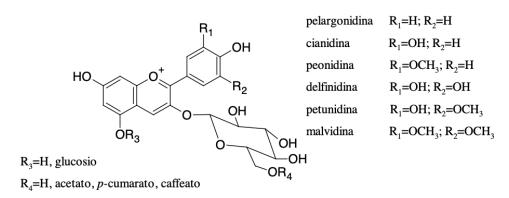


Figura 1. Antociano 3-O-glucoside.

La colorazione che l'antociano assume in soluzione dipende dalla composizione del mezzo (pH, SO<sub>2</sub>), dalla struttura molecolare del composto, dalla copigmentazione con altre sostanze presenti. La sostituzione del β-ring causa uno spostamento batocromico della lunghezza d'onda del massimo assorbimento (verso il colore malva), mentre la glicosilazione e l'acilazione spostano il colore in

senso inverso (verso l'arancio). Gli altri polifenoli presenti in soluzione possono copigmentare modificando il colore (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

Appartenenti alla classe dei flavonoidi, i flavonoli sono localizzati nelle bucce delle uve bianche e rosse. In Figura 1.3 sono riportati i principali flavonoli dell'uva formati da due anelli benzenici uniti da un eterociclo ossigenato, derivante dal nucleo 2-fenil cromone, che si differenziano in base ai sostituenti dell'anello laterale in quercetina, miricetina e campferolo. La miricetina è assente, o è presente solo in tracce, nelle uve bianche (Borsa *et al.*, 2005). Nell'uva sono rilevabili principalmente le forme eterosidiche, in particolare la quercetina, la miricetina ed il campferolo nelle forme di glucosidi e di glucuronidi, anche se sono spesso presenti altri flavonoli minori (Di Stefano, 1996b). Il contenuto di agliconi nei vini rossi è di circa 100 mg/L, nei vini bianchi (fermentati in assenza delle parti solide dell'uva) sono compresi tra 1-3 mg/L in base alla varietà (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

Figura 2. I flavonoli dell'uva.

L'importanza dei flavonoli come potenziali agenti anti-mutageni ed anti-cangerogeni e la loro influenza sul colore data dalla co-pigmentazione con gli antociani è stata dimostrata nei vini rossi e nella frutta (Cheynier *et al.*, 1986; Asen *et al.*, 1972).

I flavan-3-oli ed i loro polimeri (proantocianidine) sono presenti soprattutto nelle parti solide dell'uva, in particolare nei vinaccioli. I principali flavan-3-oli dell'uva sono la (+)-catechina e la (-)-epicatechina, che sono gli stereoisomeri più stabili dei due carboni asimmetrici dell'eterociclo ossigenato (Figura 1.4). Nei vinaccioli è stata comunque riscontrata la presenza della (-)-epicatechina gallato (l'acido gallico è esterificato sul carbonio C3) anche se in piccole quantità (Pastor del Rio e Kennedy, 2006).

Figura 3. I flavan-3-oli dell'uva.

Nell'uva sono presenti proantocianidine dimere, trimere, oligomere e polimere. Sono suddivise in dimeri di tipo A, dove i due monomeri sono connessi da un legame C4-C8 o C4- C6 ed un legame etereo C5-C2 o C7-C2, e dimeri di tipo B, dove i due monomeri sono connessi da un solo legame C4-C8 (da B1 a B4) o C4-C6 (da B5 a B8) (fig. 1.5). Le principali procianidine dimere nei vinaccioli sono le B1 e B2.

Quando il grado di polimerizzazione supera le tre molecole, le procianidine vengono considerate tannini condensati (De Freitas *et al.*, 2000) e sono in grado di influenzare il colore e il gusto del vino. I tannini sono composti costituiti da unità monomeriche di natura fenolica in grado di legarsi con le proteine in modo stabile ed a tale scopo vengono usati per la concia delle pelli. Si differenziano in tannini idrolizzabili o gallici (gallotannini ed ellagitannini) e tannini condensati o catechinici. Mentre i primi sono tipici del legno, solo i secondi si trovano nell'uva (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

Figura 4. Procianidine dimere.

I flavanoli monomeri, dimeri e trimeri sono sostanze incolori, mentre le procianidine oligomere (grado di polimerizzazione superiore a 4) hanno colorazione gialla dorata, che si sposta verso il rosso aumentando il grado di polimerizzazione. Le proantocianidine sono responsabili della sensazione di astringenza dei vini, e contribuiscono ad evitare la decolorazione dei vini rossi nel tempo in quanto stabilizzano gli antociani con reazioni di condensazione tannini-antociani e antociani-tannini (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

Le proantocianidine hanno inoltre evidenziato importanti effetti farmacologici, in particolare per il loro effetto antisclerotico e le loro proprietà antiradicaliche (Aringa *et al.*, 1990; Da Silva *et al.*, 1991; Uchida *et al.*, 1987). Le proantocianidine esterificate con l'acido gallico hanno destato particolare interesse anche per le proprietà antinfiammatorie ed antiallergeniche (Boukharta *et al.*, 1988).

#### **RABOSO PIAVE**



Il Raboso Piave è un vitigno autoctono presente nella zona nordest d'Italia. Precisamente ci troviamo in Veneto, in provincia di Treviso, nella zona del fiume Piave. Questo vitigno è anche coltivato nella provincia di Padova dove assume un nome differente, il "Friularo". Secondo alcune ricerche e come riporta il MIPAAF, il vitigno Raboso potrebbe essersi originato nei pressi del fiume Piave, lungo le sponde dell'affluente Raboso e, proprio da quest'ultimo fregiarsi di tale nome; dunque, molto probabilmente il "Raboso" sembrerebbe un vitigno autoctono derivato da viti selvatiche provenienti da questa zona. Secondo Carpenè nel 1873 e Di Rosevenda nel 1877, "Raboso Piave" e

"Friularo" rappresentano un unico vitigno e che le differenze morfologiche presentate dai due vitigni siano attribuibili alla diversa ambientazione: il primo elogia terreni alluvionali, ciottolosi e siccitosi; il friulano invece esprime al massimo le sue qualità e caratteristiche ampelografiche su terre piuttosto pesanti o decisamente argillose, compatte, fertili.

Il vino che si ottiene da tale vitigno presenta in un primo momento un'elevata acidità e astringenza che ne fanno una bevanda poco adatta alla pronta beva. Oggigiorno le tecniche di vinificazione e la ricerca enologica hanno permesso l'ottenimento di vini molto più equilibrati e morbidi. L'acidità totale e l'alto contenuto di polifenoli conferisce al vino un'ottima caratteristica per l'invecchiamento in botte, tecnica che permette l'eliminazione dei composti astringenti e del sentore verde. Grazie a questa tecnica i tannini più astringenti possono ammorbidirsi e i sentori più erbacei possono notevolmente ridursi per lasciar spazio all'aroma di frutti rossi maturi.

**DESCRIZIONE AMPELOGRAFICA** 

Caratteri ampelografici

Il germoglio si presenta con un apice poco espanso, biancastro. La foglia è pentagonale orbicolare

consegno penzolare a U aperto e nella pagina inferiore leggermente feltrata e in autunno assume una

colorazione rossa. Il grappolo invece a una grandezza media, abbastanza compatto, con una o due ali

dove gli acini presentano una forma sferoidale di grandezza media con buccia spessa e molto

pruinosa. La polpa è leggermente colorata e presenta un'elevata acidità.

Allevamento coltura e potatura

Questo vitigno è di elevata vigoria e il portamento della vegetazione è semieretto; Il Raboso predilige

terreni alluvionali, sassosi e abbastanza profondi caratterizzati da climi temperati freschi. Per quanto

riguarda la potatura e il sistema di allevamento, si predilige una forma espansa o a Guyot (limitata e

immagine di qualità) purché si attui un'attenta potatura verde.

Fenologia

A livello di fasi fino logiche l'epoca di germogliamento è relativamente precoce mentre quella di

maturazione è abbastanza tardiva con una produzione elevata.

Sensibilità a malattie-avversità

Il Raboso Piave è un vitigno sensibile all'Oidio e alle gelate primaverili data la sua epoca di

germogliamento precoce.

Caratteristiche chimiche del vino e potenziale enologico:

titolo alcolometrico volumico: 9,5-13 vol. %

■ *pH*: 2,6-3,3

*Acidità*: 8,1-13,9 g/L

Come già descritto nel paragrafo 'Raboso Piave', i vini che si ottengono sono ricchi di colore, con

un'elevata acidità e molto tannici. Grazie alla tecnica di vendemmia tardiva, si sposta l'equilibrio

verso la concentrazione di zuccheri che conferiscono aspetti più rotondi e intensi al vino, più pronto

per la beva anche dopo un breve periodo di invecchiamento.

10

#### **IL CLONE**

In seguito all'arrivo della fillossera, importata in Europa nella seconda metà dell'800, numerosi sono stati gli studi di centri di ricerca e vivai specializzati, per cercare di creare cloni di vite più adattabili ed espressivi in qualità per ogni zona. Tra questi, VCR in Friuli-Venezia Giulia vanta sei cloni differenti di Raboso Piave (R11, VCR 19, VCR 20, VCR 232, VCR 43, VCR 461).

Andando nel dettaglio dei due cloni analizzati in questa tesi, Vivai Coperativi Rauscedo nelle schede tecniche riporta che VCR 43 è un Raboso del Biotipo Friularo, con origine a Bagnoli di Sopra (PD) omologato nel 2002 con potenziale enologico volto a produrre vini con struttura e tannicità ottimi per un invecchiamento in botte se presenti i polifenoli per la complessazione. VCR 461 è un clone originario a Tezze di Piave (TV) con un'ottima intensità colorante e una buona acidità. Il grappolo, la vigoria e gli acini di quest'uva hanno valori medi più elevati del clone precedente.

#### **IL PORTAINNESTO**

## La scelta del portainnesto

La scelta del portinnesto non è mai facile.

Le caratteristiche attitudinali dei diversi piedi americani riportate dai testi di viticoltura offrono buone informazioni di base, ottenute mediando i risultati di numerose prove sperimentali, ma non possono ovviamente risolvere i problemi specifici di ogni singolo vigneto.

Per fortuna, le caratteristiche attitudinali dei portinnesti sono sufficientemente elastiche per consentire, in molti casi, una buona adattabilità alle tecniche colturali, con le quali si possono, almeno in parte, mitigare eventuali condizioni pedologiche e/o climatiche sfavorevoli.

# Influenze enologiche

La finalità dell'impiego di diversi portinnesti è anche quella di ottenere uve con una composizione più equilibrata a livello di zuccheri, acidità, estratto, aromi, polifenoli. Infatti, la sperimentazione degli ultimi anni ha messo in luce alcune interessanti diversità a livello fisiologico.

Per quanto riguarda i due presi in considerazione in questa tesi:

#### **•** 101-14

Portinnesto costituito da Millardet e De Grasset, risulta essere mediamente tollerante al calcare attivo, ma sensibile alla siccità ed inadatto per i terreni argillosi. Poco vigoroso e

resistente ai nematodi, induce un certo anticipo di maturazione. Molto sensibile alle carenze

di potassio.

**Diffusione**: abbastanza utilizzato.

**Origine**: incrocio *Riparia x Rupestris*.

110 Richter

Selezionato da Richter, presenta caratteristiche simili al 57 R, ha vigore decisamente maggiore

e induce un certo ritardo nella maturazione del legno e dei frutti. Relativamente sensibile alle

carenze di magnesio.

**Diffusione**: mediamente utilizzato.

**Origine**: incrocio *Berlandieri x Rupestris*.

ESTRAZIONE ANTOCIANI E TANNINI DURANTE LA VINIFICAZIONE

Tannini e antociani sono presenti in rapporti differenti in ogni varietà di uva. Infatti, a seconda della

maturazione e del loro rapporto nei grappoli possono essere predilette scelte differenti per le

vinificazioni in rosso: possono essere eseguite macerazioni pre-fermentative per qualche ora, la

macerazione classica durante la fermentazione alcolica e una macerazione post fermentazione per

sfruttare l'azione macerante/estraente dell'etanolo. Però, come detto in precedenza, le varietà possono

influire sull'estrazione dei polifenoli interessati (antociani e tannini) per via della differente struttura

della buccia (spessori differenti). Tali studi sono confermati ad esempio dallo studio di Gonzalez-

Neves e colleghi (2007), che ha confrontato l'estraibilità dei pigmenti colorati in varietà come Tannat,

Merlot e Cabernet Sauvignon. In questo stesso studio è stato anche verificato che dopo un'estrazione

iniziale fino ad un valore massimo, gli antociani tendono a diminuire probabilmente a causa di un

adsorbimento aspecifico sulle parti solide dell'uva.

12

#### MATERIALI E METODI

L'oggetto della ricerca sono stati due cloni di Raboso Piave innestati su due portainnesti differenti, secondo la tabella riportata.

CLONE	PORTAINNESTO	ANNO	CODICE
		IMPIANTO	
43	110 Richter	2018	1
43	101-14	2018	2
461	110 Richter	2018	3
461	101-14	2018	4

Tabella 1. Schema dei campioni utilizzati per le analisi

Il 26.10.2021 è stata eseguita la vendemmia e in concomitanza è stato fatto un campionamento omogeneo delle uve di tutte le tesi per determinare alcuni parametri.

# Dimensione degli acini e rapporto polpa/buccia

L'analisi è stata eseguita su 30 acini prelevati casualmente da ciascun campione.

Gli acini sono stati pesati per determinare il peso medio dell'acino; quindi, sono stati sbucciati ed è stata pesata la buccia, per misurare il rapporto polpa/buccia. È stato aggiunto come confronto un campione prelevato dalla stessa azienda e raccolto nella stessa data (clone 43 su 101 Richter, anno di impianto 2005).

### Maturità fenolica

Sulle uve raccolte è stato eseguito anche il test di maturità fenolica secondo il metodo di Glories.

Il metodo prevede una estrazione separata a pH 1 (estrazione di tutti gli antociani potenziali) e a pH 3.2 (recupero dei soli antociani estraibili in condizioni enologiche) e la quantificazione degli antociani tramite decolorazione con solforosa.

L'estraibilità degli antociani viene calcolata secondo la seguente formula

E.A.= 
$$\underline{A_1 - A_{3.2}}$$
 x100

più è basso il valore e più l'uva risulta matura (cioè il valore di antociani estratti a pH 3.2 si avvicina di più al valore potenziale estraibile a pH 1).

#### Vinificazione

In azienda le diverse tipologie di campione sono state vinificate seguendo lo stesso protocollo, eseguendo due distinte fermentazioni (repliche) in tonneaux per ogni tesi.

Dei campioni di mosto e mosto-vino sono stati prelevati quotidianamente per misurare la cinetica di estrazione dei diversi componenti fenolici.

Ad ogni campionamento i campioni sono stati centrifugati, filtrati a 0.45µm e passati su cartuccia C18 per recuperare solo la componente fenolica.

#### Analisi antociani

È stato utilizzato il metodo di decolorazione degli antociani dovuto alla presenza di anidride solforosa (Ribereau Gayon e Stonestreet, 1965). Il campione è stato diluito mescolando 500 uL di estratto ottenuto dalle cartucce C18 con 500 uL di etanolo acido (contenente 0.1% HCl) e 10 mL di HCl al 2%. Successivamente, 2.5 mL di tale soluzione sono stati posti in una cuvetta di plastica e addizionati con 1 mL di acqua distillata. Altri 2.5 mL della stessa soluzione sono stati messi in una cuvetta e addizionati con 1 mL di metabisolfito di potassio (K2S2O5) al 20%. Dopo 15' è stata misurata l'assorbanza a 520 nm contro acqua per entrambe le prove.

**antociani** (
$$mg|L$$
) = D. O. 520 H2O-D. O. 520 SO2 \*875

#### Analisi tannini con butanolo acido

È stato utilizzato il metodo di (Bate-Smith 1975). I campioni dopo il passaggio su cartuccia C18 sono stati opportunamente diluiti con acqua distillata, quindi sono stati prelevati 2 mL di ciascun campione e posti in una provetta (A); a questi sono stati aggiunti 6 mL della miscela di reazione contenente butanolo acidificato (500 mL HCl 37% + 500 mL n-butanolo + 150 mg di Fe2(SO4)3). Dopo aver omogeneizzato il tutto, metà di questa miscela è stata travasata in una provetta dotata di tappo a vite e guarnizione in teflon (B). le provette B sono state poste in acqua a 100 °C per 30' mentre le altre (A) per lo stesso tempo sono state poste al buio. Trascorso il tempo necessario, le provette A sono state fatte raffreddare per 10'.

Successivamente si è proceduto con la lettura spettrofotometrica di entrambe le provette (A e B) a 550 nm in cuvette dal cammino ottico di 10 mm, usando l'acqua come bianco. La differenza di assorbanza tra A e B, rapportata alla curva di taratura preparata con tannini purificati di vinaccioli in dosi da 6.25 a 100 mg/L ha permesso di calcolare la concentrazione dei tannini.

#### Analisi tannini con vanillina

L'analisi dei tannini con il metodo della vanillina è stata eseguita secondo il metodo di Di Stefano (1989).

L'estratto dopo il passaggio su cartuccia C18 è stato mescolato con la vanillina.

0.5 mL + 3 mL vanillina 4% in metanolo + 1.5 ml HCl concentrato.

Dopo 15' a 20 °C è stata eseguita la lettura a 500 nm (per togliere l'interferenza degli antociani è stato eseguito un controllo con il campione nelle stesse condizioni senza vanillina). La quantificazione è stata eseguita tramite una retta con catechina da 30 a 500 ug/L in metanolo.

#### Analisi stabilità degli antociani

È stato utilizzato un adattamento del metodo proposto da (Muller-Spath H. 1992), considerando che il calo della densità ottica a 520 nm per aggiunta di H2O2 è imputabile essenzialmente all'ossidazione degli antociani.

Quindi 2 mL di vino sono stati posti in 2 eppendorf diverse: in una sono stati aggiunti 10 uL di H2O2 al 3%, nell'altra l'acqua ossigenata è stata sostituita da 10 uL di acqua distillata. Entrambe sono state poste a bagnomaria alla temperatura di 65°C per 1 ora. Dopo raffreddamento è stata letta l'assorbanza a 520 nm contro acqua. L'indice di ossidabilità degli antociani (I. O. A.) è stato determinato con l'equazione:

$$I. O. A. \% = D. O. 520 \text{ H2O} - D. O. 520 \text{ H2O2}$$
 x 100

# Analisi qualitativa degli antociani

L'analisi è stata eseguita in HPLC, utilizzando una colonna C18 Kinetex (Phenomenex) montata su HPLC Shimadzu.

Sono stati caricati 10 uL di vino, che sono stati separati con un gradiente di metanolo + 0.1% TFA (acido trifluoroacetico) in acqua + 0,1% TFA.

La detection è stata fatta mediante lettura a 520 nm e la quantificazione è stata ottenuta mediante caricamento di 200 ug/L di cianidina.

#### RISULTATI E DISCUSSIONE

## Dimensione degli acini e rapporto polpa/buccia

I dati sono riportati in Tabella 2.

	Peso medio dell'acino	Rapporto polpa/buccia
1	1.977	6.73
2	2.083	6.38
3	1.747	6.94
4	1.931	7.52
TEST	2.131	6.52

Tabella 2. Peso medio dell'acino e rapporto polpa/buccia

Il peso medio dell'acino nei campioni è sempre più basso del valore riscontrato nel testimone, questo potrebbe essere dovuto anche alla diversa età del vigneto testimone. Infatti, è stato dimostrato che vigneti molto giovani producono acini di dimensione significativamente minori rispetto a quelli di vigneti più vecchi (Nader, 2018).

Analizzando le differenze tra cloni e portainnesti, la media del clone 43 (2.03 g/acino) è mediamente più alta di quella del clone 461 (1.84 g/acino), ma anche il porta innesto ha il suo effetto, in quanto i due campioni su 110 Richter hanno acini mediamente più piccoli (1.86 g/acino) rispetto a quelli su 101-14 (2.01 g/acino).

Per quanto riguarda il rapporto polpa/buccia (più è basso e maggiore dovrebbe essere il contributo della buccia, sia in termini di colore che di tannini), la media del clone 43 è più bassa (6.55) rispetto al clone 461 (7.23) contrariamente a quanto atteso dalla dimensione degli acini. Quindi il clone 43 produce degli acini non solo più grandi, ma anche con una buccia evidentemente più spessa.

La media del rapporto polpa/buccia dei campioni su 110 Richter (6.83) è invece molto simile a quella dei campioni su 101-14 (6.95), indicando che il portainnesto non ha molto effetto su questo parametro.

#### Maturità fenolica

L'analisi è stata eseguita in doppio e i risultati sono riportati nella tabella seguente.

	EA%
1	$57.5 \pm 0.7$
2	$57.9 \pm 0.7$
3	$57.8 \pm 0.2$
4	$53.6 \pm 1.9$
TEST	$55.7 \pm 0.6$

Tabella 3. Estraibilità degli antociani misurata sui campioni in analisi

L'unico campione che sembra avere un livello di maturità fenolica leggermente superiore è il campione 4 (461 X 101-14), mentre tutti gli altri sono leggermente meno maturi dal punto di vista fenolico.

Il campione testimone si colloca in una posizione intermedia.

#### Evoluzione degli antociani liberi in fermentazione

L'evoluzione dell'estrazione degli antociani è stata misurata su tutti i campioni.

Sono state lasciate le curve di tutti gli 8 tonneaux per far capire come le repliche siano molto simili a due a due. Questo lascia intendere che ci sia poca variabilità tra le repliche e quindi che le differenze osservate sono proprio dovute alle uve di partenza e non a fattori casuali.

I campioni 43 X 110 Richter sono quelli con l'estrazione più lenta di tutti. In questo caso si è poi verificato che per qualche motivo la fermentazione è partita in ritardo in entrambi i tonneaux, di conseguenza la cinetica di estrazione degli antociani, sia per l'effetto del minor sviluppo di calore che del ritardato sviluppo di etanolo, è stata più lenta che negli altri casi.

A parte questa differenza, tutti gli altri campioni hanno mostrato una cinetica molto simile, con un appiattimento e addirittura un cenno di diminuzione all'ultimo giorno di fermentazione. Questo fenomeno di riassorbimento degli antociani sulle parti solide è già stato descritto, e viene attribuito prevalentemente all'adsorbimento sulle pareti dei lieviti (Vasserot et al., 1997; Morata et al., 2003), anche se altri fenomeni, come il riassorbimento sulle bucce, l'assorbimento sui vinaccioli, e reazioni di condensazione, ossidazione, ecc. potrebbero essere coinvolti.

Proprio per poter preservare il maggior contenuto di antociani possibile, è stata eseguita la svinatura al 2 novembre (in concomitanza con la fine della fermentazione alcolica). Il campione 3 (461 X 110

Richter) ha raggiunto il valore più alto di antociani a fine fermentazione, nonostante entrambi i campioni di clone 43 avessero un rapporto polpa/buccia più favorevole a parità di maturità fenolica.

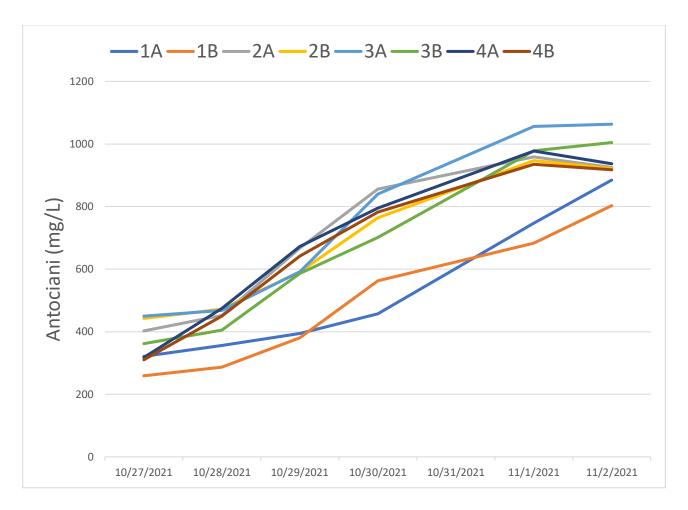


Grafico 1. Andamento degli antociani durante la fermentazione

#### Evoluzione dei tannini condensati in fermentazione

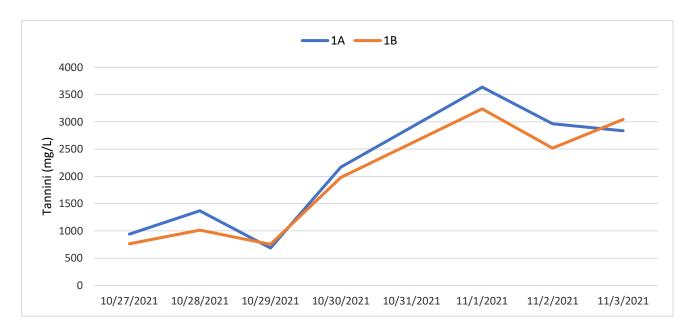
Sugli stessi estratti è stata eseguita anche l'analisi dei tannini condensati mediante butanolo acido (che depolimerizza i tannini e quindi permette di quantificarli in valore assoluto, ma senza fornire indicazioni sulla distribuzione di peso molecolare).

In questo caso i grafici sono stati lasciati a coppie, per evidenziare quanto la cinetica di estrazione sia simile nelle repliche.

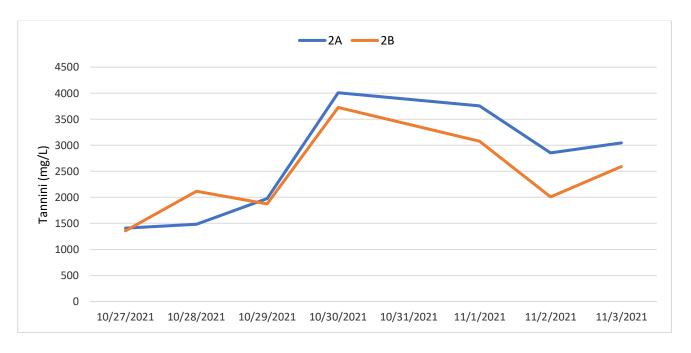
Intanto, in tutti i casi, al contrario di quanto osservato per gli antociani, si è osservata una cinetica di estrazione in due fasi, con una prima fase più lenta e poi un aumento repentino dopo i primi 3-4 giorni

di fermentazione. Questo conferma i dati di letteratura, in quanto è noto che mentre gli antociani si estraggono già in fase acquosa, i tannini diventano molto più solubili in presenza di etanolo.

Inoltre, anche in questo caso si è osservata una diminuzione dei tannini verso la fine della fermentazione, probabilmente a causa di un parziale riassorbimento sulle bucce.



 $Grafico\ 2.$  Evoluzione dei tannini condensati durante la fermentazione dei campioni di clone 43 X  $I10\ Richter$ 



Grafico~3.~Evoluzione~dei~tannini~condensati~durante~la~fermentazione~dei~campioni~di~clone~43~X~101-14

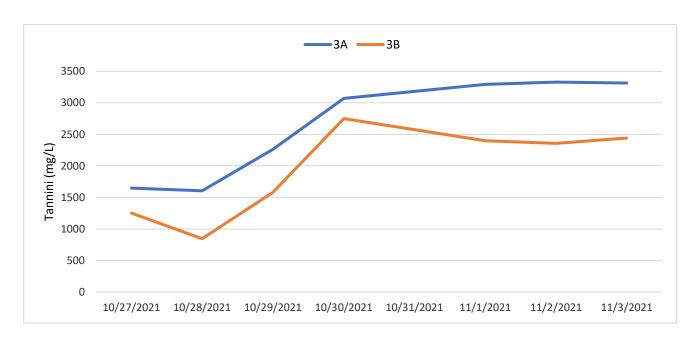


Grafico 4. Evoluzione dei tannini condensati durante la fermentazione dei campioni di clone  $461\,X$   $110\,Richter$ 

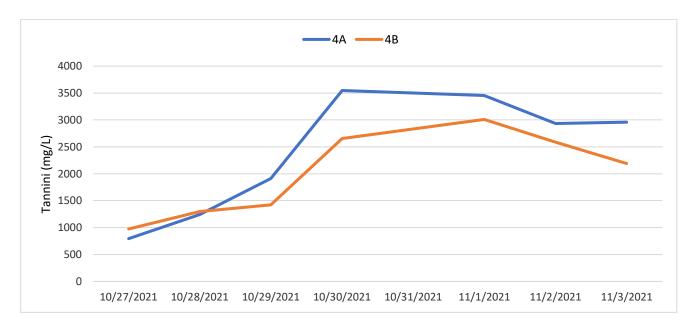


Grafico 5. Evoluzione dei tannini condensati durante la fermentazione dei campioni di clone  $461\,X$  101-14

Per meglio comprendere le differenze tra i campioni, viene riportata la media del valore massimo di tannini raggiunti durante la fermentazione e la media del contenuto a fine fermentazione delle 4 tesi analizzate.

Mentre il valore finale di tannini rimane abbastanza costante in tutte le tesi (ad eccezione del campione 4), è ben diverso il comportamento durante la fermentazione: infatti entrambi i campioni

di clone 43 hanno raggiunto valori di tannini intermedi ben più alti dei campioni di clone 461. È quindi evidente che nel clone 43 sono presenti più tannini, ma che è anche più accentuata l'interazione tra pareti cellulari e tannini stessi. Come riportato da Bautista-Ortin et al., (2014) questo potrebbe essere dovuto ad una diversa composizione polisaccaridica delle pareti cellulari, ma anche ad una diversa composizione dei tannini stessi (peso molecolare o grado di galloilazione).

Considerando il portainnesto, nei campioni innestati su 101-14 si osserva un fenomeno di riassorbimento maggiore rispetto all'analogo clone innestato su 110 Richter, che porta il campione 4 ad avere il minor contenuto finale di tannini.

	Picco max	Valore FF
1	$3436 \pm 282$	2937 ±147
2	$3867 \pm 199$	$2818 \pm 320$
3	$2909 \pm 226$	$2878 \pm 618$
4	$3278 \pm 380$	$2575 \pm 541$

Tabella 4. Concentrazione dei tannini condensati al picco massimo di estrazione e a fine fermentazione

#### Evoluzione dei tannini reattivi alla vanillina in fermentazione

Come detto precedentemente, l'analisi dei tannini con il metodo del butanolo acido fornisce una informazione solo quantitativa, ma non qualitativa, cioè non permette di valutare la distribuzione di peso molecolare dei tannini.

Un metodo alternativo di analisi è quello basato sulla reazione con vanillina, che reagisce solo con le estremità terminali dei tannini condensati, quindi a parità di contenuto totali di tannini, darà un segnale più alto in quei campioni contenenti tannini meno polimerizzati.

I tannini misurati con l'indice di vanillina sono stati espressi in equivalenti di catechina.

Per meglio evidenziare l'evoluzione dei tannini nel tempo, è stato fatto il rapporto tra tannini condensati (misura con butanolo acido) e tannini misurati con l'indice di vanillina.

Dal Grafico 6 è evidente che tutti i campioni di clone 43 si sono comportati allo stesso modo: all'inizio i tannini che vengono estratti sono pochi (vedi Grafici 2 e 3) ma abbastanza polimerizzati (rapporto alto in Grafico 6) in quanto si suppone che nelle prime fasi vengano estratti principalmente dalle bucce, dove i tannini sono più polimerizzati rispetto ai vinaccioli. Al terzo giorno si verifica il picco

di estrazione dei tannini (Grafici 2 e 3), è evidente che questi tannini vengono però prevalentemente dai vinaccioli perché sono a basso peso molecolare e infatti abbassano il rapporto (Grafico 6). Con l'ulteriore aumento di etanolo, fino al 01 novembre, viene favorita l'estrazione dei tannini più polimerizzati (visibile sia come aumento dei tannini totali che come aumento del rapporto in Grafico 6).

Come detto prima, a fine fermentazione si assiste ad un riassorbimento dei tannini: il Grafico 6 ci suggerisce che sono soprattutto quelli più polimerizzati ad essere rimossi dal vino (infatti il rapporto diminuisce nuovamente). Il picco finale che si osserva al giorno 3 novembre è probabilmente dovuto alla svinatura, che anche se fatta in maniera soffice, ha causato una leggera disgregazione delle bucce e quindi un ulteriore aumento di tannini polimerizzati.

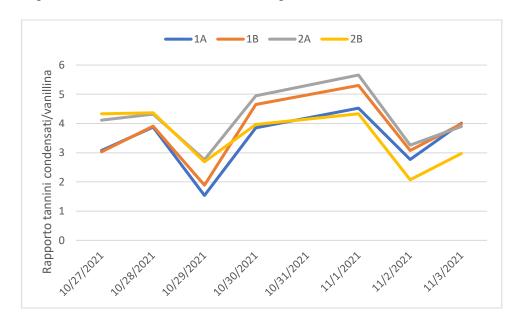


Grafico 6. Evoluzione dei tannini (rapporto butanolo acido/vanillina) durante la fermentazione nei campioni di clone 43.

Lo stesso tipo di grafico è stato fatto per i campioni di clone 461.

Anche in questo caso le curve sembrano molto simili tra loro, ma diverse da quelle del clone 43. In particolare, il picco negativo al terzo giorno è meno marcato, indicando probabilmente che in questo clone c'è un contributo meno importante dei tannini di vinaccioli (che spiegherebbe anche perché il picco massimo di tannini totali è più basso in questo clone, vedi Tabella 4), mentre poi il fenomeno di riassorbimento sulle parti solide è meno evidente e più lento. Questo fa sì che a fine fermentazione (2 novembre) anche se il contenuto di tannini totali nei due cloni è mediamente simile (2587 mg/L e 2801 mg/L per i cloni 43 e 461, rispettivamente), il grado medio di polimerizzazione sia più alto nel clone 461 (rapporto 3.61 contro 2.79 del clone 43).

Il clone 461 sembra anche aver raggiunto un miglior livello di estrazione delle bucce (forse perché le bucce sono più sottili, come verificato in Tabella 2), per cui la svinatura non ha causato un'ulteriore estrazione di tannini, al contrario di quanto osservato sul clone 43. L'effetto della svinatura su quest'ultimo ha portato ad un aumento del rapporto da 2.79 a 3.72, portandolo quindi agli stessi livelli del clone 461.

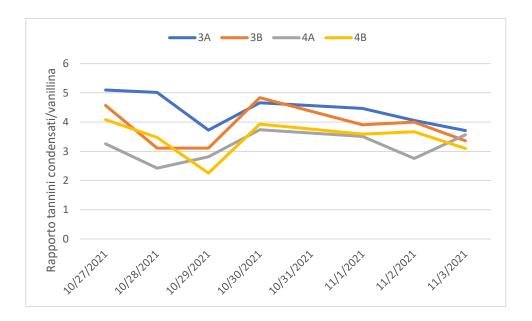


Grafico 7. Evoluzione dei tannini (rapporto butanolo acido/vanillina) durante la fermentazione nei campioni di clone 461.

Mentre il clone ha avuto un effetto importante sulla composizione in tannini, l'effetto del portainnesto sembra essere stato trascurabile su questo parametro.

#### Analisi sui vini alla svinatura

Alla svinatura è stata conservata una aliquota di circa 2 litri da un tonneau per ciascuna tesi. Il resto è stato mandato in pressa e riunito in un'unica massa.

	TAV %	рН	Intensità colorante
1	11.79	3.04	16.9
2	12.90	3.27	18.5
3	13.03	3.1	24.3
4	12.73	3.1	20.7

Tabella 5. Composizione vini alla svinatura

Ad eccezione del campione 1, che aveva avuto evidentemente dei problemi in fermentazione, dove il grado alcolico risultante è stato mediamente più basso, in tutti gli altri campioni è stato raggiunto un grado alcolico simile.

È abbastanza strano il profilo del pH. Mentre sul clone 461 i valori sono uguali indipendentemente dal portainnesto utilizzato, sul clone 43 ci sono delle differenze notevoli, che non possono essere attribuite ad una fermentazione malolattica (i campioni sono stati tutti controllati per l'assenza di acido lattico).

Per quanto riguarda l'intensità colorante, si conferma quanto osservato durante la fermentazione, cioè che il clone 461, nonostante la buccia più sottile, rilascia più colore rispetto al clone 43.

#### Analisi qualitativa degli antociani

I vini dopo svinatura sono stati caricati in HPLC per una valutazione qualitativa della composizione antocianica.

Tutti i campioni hanno mostrato un profilo simile, con una leggera prevalenza di peonidina-3-glucoside rispetto alla malvidina-3-glucoside (che risulta invece maggioritaria nella maggior parte delle varietà di uva).

Questo conferma i dati riportati per il Raboso Piave da De Rosso (2010), che invece riportava una prevalenza di cianidina-3-glucoside nel Raboso Veronese.

La composizione degli antociani influenza certamente la loro stabilità nel tempo. Ad esempio, la metossilazione dell'anello B migliora la stabilità degli antociani (Sadilova et al., 2006), questo comporta una maggiore stabilità della malvidina (2 OCH<sub>3</sub>), seguita da petunidina e peonidina (1 OCH<sub>3</sub>) e poi dagli altri antociani. Di conseguenza la materia colorante del Raboso, essendo costituita prevalentemente da peonidina, sarebbe meno stabile rispetto a quella di vini con prevalenza di malvidina.

È stata anche determinata la percentuale di composti acilati e cumarilati. Infatti, è noto che l'acilazione migliora la stabilità degli antociani proteggendoli dall'idratazione (Brouillard, 1981), ma la percentuale di questi composti nei campioni rimane bassa (tra 6.4 e 7.8%) rispetto agli antociani totali, e non si riscontrano nemmeno differenze significative tra le tesi tali da giustificare la maggiore stabilità di un campione rispetto ad un altro.

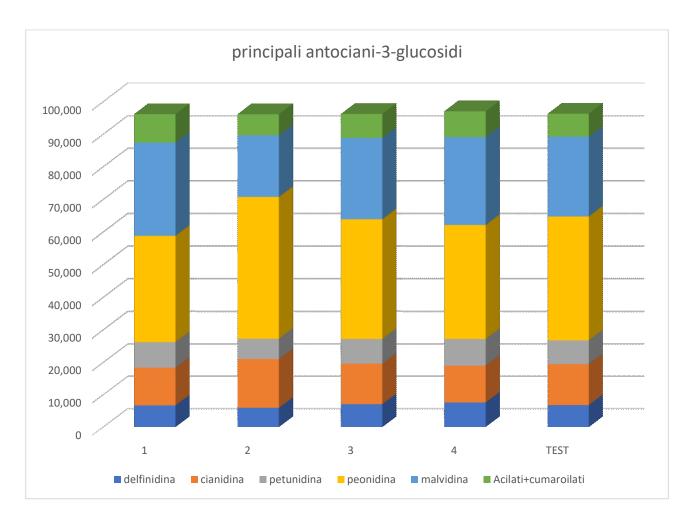


Grafico 8. Composizione % degli antociani nei campioni analizzati

## Stabilità degli antociani

In ogni caso, anche non trovando differenze degne di nota per quanto riguarda la composizione qualitativa degli antociani, è stato eseguito un test accelerato di stabilità ossidativa con acqua ossigenata.

Si ricava dall'analisi il cosiddetto IOA (Indice di Ossidabilità degli Antociani), che più è basso e più è indice di stabilità del colore nei confronti dell'ossidazione. È evidente che, nonostante la somiglianza nel profilo fenolico, esiste una discreta differenza di stabilità degli antociani.

Il clone 43 è quello più instabile quando innestato su 110 Richter, ma diventa più stabile quando innestato su 101-14. Lo stesso si può dire anche per il clone 461, anche se le differenze tra i due portainnesti non si possono considerare significative.

	IOA (%)
1	$72.6 \pm 3.4$
2	$59.5 \pm 1.3$
3	$65.1 \pm 2.1$
4	$62.0 \pm 2.3$

Tabella 6. Indice di ossidabilità degli antociani nei 4 vini analizzati

Un altro tipo di stabilità del colore che si può eseguire sui vini è la stabilità a freddo. Alcuni vini ricchi di materia colorante tendono a formare, quando stoccati al freddo, dei depositi di natura temporanea e reversibile, che possono però diventare permanenti se il raffreddamento dura per molto tempo.

Alla svinatura è stata conservata una aliquota di circa 2 litri da un tonneau per ciascuna tesi.

Questi vini sono stati filtrati immediatamente (1.6  $\mu$ m) e conservati a 10-12 $^{\circ}$ C per simulare un normale stoccaggio in cantina.

Una aliquota però è stata portata a 4° C per una settimana ed è stata misurata la torbidità sviluppata per effetto del raffreddamento.

I valori sono decisamente bassi se confrontati con quelli di altri vini rossi (ad esempio il Chianti, che può formare delle torbidità a freddo anche di diverse decine di NTU), l'unico che forse spicca rispetto agli altri è il campione 2.

	Delta NTU
1	0.32
2	8.17
3	3.59
4	1.58

Tabella 7. Torbidità sviluppata a freddo.

Per una valutazione più "realistica", le aliquote restanti di ogni vino sono state conservate a 12°C ed è prevista l'analisi dell'intensità colorante e della tonalità a intervalli di circa un mese per almeno 6 mesi.

# 03/12/2021 codice 1-3-5-7 tonneau

Ab	s 420 nm 1 mm	520 nm 1 mm	620 nm 10 mm
1	0,455	1,150	0,872
3	0,513	1,206	1,154
5	0,632	1,675	1,276
7	0,548	1,415	1,100

Tabella 8. Assorbanze spettrofotometro

# 18/01/2022

At	os 420 nm 1 mm	520 nm 1 mm	620 nm 10 mm
1	0,440	1,108	1,124
3	0,525	1,191	1,532
5	0,608	1,553	1,514
7	0,533	1,324	1,399

Tabella 9

# 17/03/2022

Ab	s 420 nm 1 mm	520 nm 1 mm	620 nm 10 mm
1	0,459	1,065	1,317
3	0,542	1,148	1,861
5	0,611	1,443	1,721
7	0,522	1,270	1,703

Tabella 10

# 26/04/2022

Abs 420 nm 1 mm	520 nm 1 mm	620 nm 10 mm
1 0,479	1,054	1,526
3 0,576	1,125	2,223
5 0,639	1,402	1,853
7 0,593	1,231	1,911

Tabella 11

# 20/06/2022

Abs 420 nm 1 mm	520 nm 1 mm	620 nm 10 mm	
1 0,456	0,950	1,410	
3 0,518	0,938	1,779	
5 0,608	1,297	1,175	
7 0,586	1,183	2,120	

Tabella 12

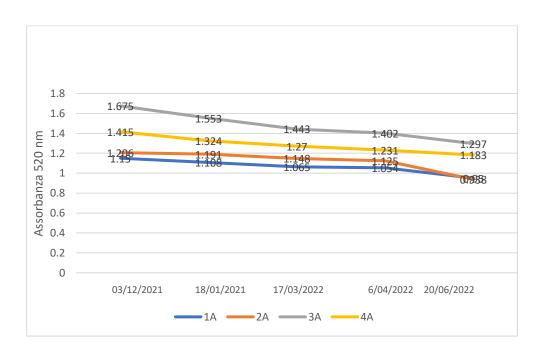


Grafico 9. Assorbanza 520 nm

					Campione	Perdita
1,15	1,108	1,065	1,054	0,95	1A	17,40%
1,206	1,191	1,148	1,125	0,938	2A	22,20%
1,675	1,553	1,443	1,402	1,297	3A	22,60%
1,415	1,324	1,27	1,231	1,183	4A	16,40%

Tabella 13. Diminuzioni % intensità colorante per clone

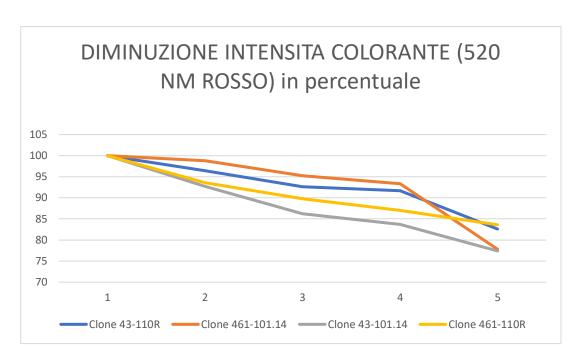


Grafico 10. Confronto diminuzioni assorbanze 520 nm tra cloni

Dal grafico 9 è possibile osservare come l'intensità del colore rosso (520 nm) cali con lo stoccaggio del Raboso Piave in bottiglia. Questo dato è del tutto normale e atteso, in quanto, come già riportato nell'introduzione, durante l'evoluzione del vino una parte del colore può precipitare, oltre che complessarsi con altre componenti del vino che causano uno spostamento del massimo di assorbimento. Come già riportato in precedenza, il clone 461 risulta più carico di colore rispetto al clone 43, e infatti entrambi i vini ottenuti partono da un valore di partenza più alto. Questa intensità di colore maggiore si è mantenuta per tutto il periodo di analisi preso in considerazione, ma si possono notare pendenze diverse nell'evoluzione del colore. Per poter meglio apprezzare questa perdita di colore, i valori sono stati presentati su scala percentuale (grafico 10): si può apprezzare così che il clone 461 è quello che pur partendo da valori più alti, è anche quello che mostra la perdita percentuale maggiore nel tempo (fino a 22.6% in cinque mesi per il clone innestato su 101.14), mentre il clone 43 ha una diminuzione percentuale meno drastica, con una perdita di solo 16.4% per il clone innestato su 110R.

Analizzando invece le lunghezze d'onda a 420 nm (giallo), e possibile notare che vi sia un lieve aumento di tali valori, dovuto in parte all'ossidazione dei flavonoidi e in parte allo shift di assorbimento degli antociani verso lunghezze d'onda inferiori (arancione). Anche questo andamento era prevedibile (Morata et al., 2016).

Contrariamente invece a quanto atteso, l'intensità 620 nm (blu) aumenta con l'aumentare della variabile tempo. La tonalità blu, infatti, è considerata tipica dei vini giovani e tende a diminuire nel

tempo (Ribéreau-Gayon et al., 1998). Sono però già riportati dei casi in cui, almeno entro i primi sei mesi, si osserva un aumento a 620 nm (Martinez-Gil at al., 2022) che potrebbero essere attribuiti alla formazione di nuovi composti rosso-violacei mediante copigmentazione e ponti etilenici (Chassanig et al., 2010; Fernandes et al., 2017).

#### CONCLUSIONI

Dalle analisi svolte è emerso essenzialmente che i due cloni di Raboso hanno delle caratteristiche ben diverse. Il portainnesto incide meno sulla qualità (almeno per quanto riguarda il colore).

Il clone 43, pur avendo una buccia più spessa, rilascia meno antociani rispetto al clone 461, che produce vini con una maggiore intensità colorante.

A livello di tannini, il 461 è meno tannico del 43, molto probabilmente con un minore contributo dei tannini di vinaccioli, ma la buccia più sottile determina una estrazione completa già durante la fermentazione, e un minore riassorbimento nelle fasi successive, mentre nel clone 43 con una corretta gestione della svinatura è possibile modulare il contenuto di tannini.

Oltre ad essere più intenso, il colore del clone 461 è anche apparentemente più stabile nei confronti dell'ossidazione.

Questo studio preliminare, applicato eventualmente anche ad altri cloni, potrebbe porre le basi per un miglioramento qualitativo della produzione del Raboso, con particolare attenzione al bilanciamento della stringente e alla stabilità del colore nel tempo, che sono dei problemi caratteristici dei vini ottenuti da questa varietà.

#### **BIBLIOGRAFIA**

Bate-Smith E. C. 1975, "Phytochemistry of proanthocyanidins", Phytochemistry, 14: 1107-1113.

Bautista-Ortin, A. B., Cano-Lechuga, M., Ruiz-Garcia, Y. And Gomez-Plaza, E. 2014. Interactions between grape skin cell wall material and commercial enological tannins. Practical implications. Food Chem. 152: 558-565.

Brouillard. 1981. Origin of the exceptional colour stability of the Zebrina anthocyanin. Phytochemistry, 20: 143-145.

Cosmo I. e Polsinelli M. da "Raboso piave", in *Principali vitigni da vino coltivati in Italia - Volume I*, Ministero dell'Agricoltura e delle Foreste, 1960.

Di Stefano R., Cravero M. C. and Gentilini N. "Metodi per lo studio dei polifenoli dei vini"-L'Enotecnico 1989, maggio: 83-89.

Morata A., Gómez-Cordovés MC., Colomo B. and Suárez JA., 2003. Pyruvic acid and acetaldehyde production by different strains of *Saccharomyces cerevisiae*: relationship with vitisin A and B formation in red wines. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 7402-7409.

Morata et al., 2016. Typical wine colour evolution during barrel ageing. Universidad Politécnica de Madrid- UPM-Food Technology.

Müller-Späth H., Der POM-test, Deutscher Weinbau, 1992, 23: 1099-1100.

Nader, K. B. 2018. Grapevine age: Impact on physiology and berry and wine quality. Agricultural sciences. Université de Bordeaux; Hochschule Geisenheim University.

Neves Gustavo Gonzàlez, Gil Graciela, Barreiro Laura, 2007. Influence of Grape variety on the extraction of anthocyanins during the fermentation on skins. *European Food Research and Technology*. Article n.: 1349 (2008).

Ribereau-Gayon P., Stonestreet E. 1965, "Les dosage des anthocyanes dans le vin rouge", Bull. Soc. Chim., 9:2649-2652.

Ribereau-Gayon P., Glories Y., Maujean A. and Dubourdieu D. (2007). "Trattato di enologia II, chimica del vino, stabilizzazione e trattamenti". Ed. Edagricole, Bologna.

Sadilova, E., Stintzing, F. and Carle, R. 2006. Thermal Degradation of Acylated and Nonacylated Anthocyanins. J. Food Sci. 71: 504-512.

Vasserot Y., Caillet S. and Maujean A., 1997. Study of anthocyanin adsorption by yeast lees. Effect of some physicochemical parameters. *Am. J. Enol. Vitic.*, *48*, *433*-437.

# **SITOGRAFIA**

Schede varietali-RabosoPiave.pdf-vivairauscedo.com

http://www.viten.net/viticoltura/estratto-dal-libro-vigna-nuova

http://catalogoviti.politicheagricole.it/scheda.php?codice=203]

https://www.vignaioli.it/servizi-tecnici/portainnesti/101-14/

Vigna Nuova di Albino Morando-b8700e2407136606424a1ed37ee3be51