

APPLICAZIONE DELLE MISURE DEL COLORE ALLA CARATTERIZZAZIONE DEI VINI

G. ZEPPA¹, V. GERBI¹, E. CAGNASSO²

1 - Di.Va.P.R.A. - Microbiologia e Industrie agrarie, Università di Torino, I

2 - Istituto Tecnico 'Umberto I^o', Alba (CN), I

1 - INTRODUZIONE

Il colore è un fattore determinante per la qualità di un vino. È il primo attributo sensoriale ad essere valutato e può fornire preziose informazioni sulla struttura, l'età e l'evoluzione di un vino. Si comprende quindi l'interesse del tecnico per una misurazione strumentale del colore accurata e di semplice esecuzione.

Il colore, così come viene percepito dall'osservatore, è la risultante di complessi fenomeni psico-fisici dipendenti dalla natura dell'illuminante, dall'osservatore e dalle condizioni di illuminazione e quindi difficilmente riproducibili in un sistema strumentale.

Tutto questo ha fatto sì che nel tempo venissero proposti diversi sistemi per la descrizione e la misurazione del colore, di sempre maggiore accuratezza, ma, purtroppo, anche di sempre maggiore complessità.

Così dagli indici di Sudraud che descrivono il colore di un vino mediante la misurazione della sua assorbanza a due sole lunghezze d'onda, 420 e 520 nm, si è giunti ai valori tristimolari ed alle coordinate colorimetriche CIE e CIELAB che prevedono la misurazione di un elevato numero di assorbanze (sino ad 80) ad altrettante lunghezze d'onda.

Parallelamente altri studi hanno consentito di migliorare le conoscenze sui componenti responsabili del colore dei vini e sulle modificazioni indotte dagli interventi tecnologici (Somers, 1971; Ribéreau-Gayon, 1973; Somers, Evans, 1979; Usseglio-Tomasset, Di Stefano, 1980).

Gli indici di colore ed il contenuto in composti colorati risultano influenzati da numerosi fattori fra i quali il vitigno assume un ruolo di primaria importanza, così come dimostrato da numerosi lavori sull'argomento (Winkler, Amerine, 1938; Roggero *et al.*, 1966; Sakellariades, Luh, 1974; Mattivi *et al.*, 1989; Larice *et al.*, 1989).

In questo lavoro si è cercato quindi di caratterizzare mediante i parametri cromatici tre vini a D.O.C. e due vini a D.O.C.G. prodotti con uve 'Nebbiolo' e 'Barbera'.

Applicando ai valori ottenuti dalle misure del colore e del contenuto antocianico sia tecniche di analisi statistica multivariata che tecniche inferenziali quali le Reti Neurali Artificiali (ANN) si è cercato di individuare parametri in grado di discriminare le cinque tipologie di vino esaminate e che consentissero la co-

struzione di modelli matematici predittivi per l'attribuzione di campioni sconosciuti ad una delle suddette tipologie.

2 - MATERIALI E METODI

2.1 Campionamento

L'indagine è stata svolta nel 1993 su cinque vini rossi piemontesi, tre derivati dal 'Nebbiolo' (Barolo, Barbaresco e Roero) e due dal 'Barbera' (Barbera d'Alba e Barbera d'Asti). Complessivamente sono stati considerati 283 campioni di vino (tab. I).

2.2. Parametri generali

Sui campioni di vino in esame sono stati determinati i principali parametri analitici per la caratterizzazione merceologica del prodotto (D_{20}^{20} vino, titolo alcolometrico volumico, estratto secco totale, pH, acidità totale, acidità volatile, anidride solforosa libera). I protocolli adottati sono quelli previsti dai metodi ufficiali comunitari e dall'OIV.

Tab. I - Ripartizione per vino ed annata dei 283 campioni di vino rosso piemontese esaminati

Vino	Annata	N° campioni
Barbera d'Alba	1989	1
	1990	46
	1991	19
Barbera d'Asti	1989	2
	1990	26
	1991	16
Barbaresco	1988	25
	1989	21
Barolo	1987	35
	1988	60
Roero	1989	7
	1990	14
	1991	11

Per il dosaggio dell'anidride solforosa libera, parametro necessario per il frazionamento del colore, si è preferito il metodo Paul (metodo di riferimento CEE). Tale scelta è resa necessaria dai minimi tenori di SO_2 libera, inferiori generalmente a 10 mg/L, che si riscontrano nei vini rossi imbottigliati soprattutto se invecchiati; in queste condizioni il metodo iodometrico non garantisce un livello di accuratezza accettabile per lo scopo dell'indagine.

2.3 Parametri CIE-CIELAB

La determinazione dei valori di tristimolo che caratterizzano un colore (X, Y, Z), è basata su misure di trasmittanza nel visibile come definito dalla Commission Internationale d'Eclairage nel 1931 e successivamente modificato nel 1968.

Le misure di trasmittanza sono state eseguite in riferimento all'acqua utilizzando cuvette in vetro ottico con un percorso ottico di 1 mm. I campioni sono stati impiegati tal quali, poiché si è ritenuto che gli stessi dovessero essere nelle stesse condizioni nelle quali vengono normalmente consumati. Prove preliminari di trattamento dei campioni con cartucce per purificazione costituite da membrane di acetato di cellulosa con porosità di 0,45 μ m hanno denotato diminuzioni del massimo di assorbimento nel visibile (520-530 nm) anche del 10% rispetto al prodotto non filtrato.

Le misure svolte nel *range* da 380 a 770 nm con letture ogni 10 nm (metodo a 40 Å) permettono il calcolo dei valori di tristimolo con sufficiente accuratezza.

I valori di assorbanza rilevati sono stati elaborati facendo uso dell'algoritmo proposto da Piracci (1994), opportunamente integrato per comprendere i parametri CIELAB. Il calcolo della lunghezza d'onda dominante (D) si è basato sulle osservazioni di Heredia e Guzman-Chozas (1992).

I risultati sono riferiti all'illuminante C di coordinate nello *spectrum locus*: $x=0,3104$ e $y=0,3191$. L'illuminante C corrisponde alla luce media diffusa del cielo coperto ed è riferibile ad una temperatura di colore di 6774 K. Nella tabella 2 sono riportati i parametri cromatici calcolati negli spazi di colore CIE e CIELAB.

2.4 Indici di colore

I noti indici di Sudraud (Sudraud, 1958) sono stati calcolati mediante la misura delle assorbanze a 520 nm ed a 420 nm. Le misure sono state eseguite su un percorso ottico di 1 mm e riferite all'acqua, utilizzando i vini tal quali.

Tab. 2 - Parametri cromatici negli spazi di colore CIE e CIELAB

Parametro	Simbolo
spazio CIE Xy	x, y
coordinate <i>spectrum locus</i>	L
luminosità	$p\%$
saturazione	λ_D
lunghezza d'onda dominante	
spazio CIELAB $L^*a^*b^*$	a
coordinata rosso-verde	b
coordinata giallo-bleu	L^*
chiarezza psicometrica	C
croma	b^*
huc	

2.5 Antociani totali e monomeri

La valutazione di questi due parametri rappresenta da sempre un problema di non facile soluzione per le profonde trasformazioni chimiche che coinvolgono queste sostanze nel vino. Tutti i metodi mantengono un elevato livello di convenzionalità (Rivas-Gonzalo *et al.*, 1992; Di Stefano, Cravero, Gentilini, 1989).

I metodi classici per differenza di pH e per decolorazione con SO_2 determinano, oltre agli antociani monomeri, anche una parte di quelli polimerizzati. Per ovviare a questo inconveniente sono stati applicati recenti metodi spettrofotometrici riportati in letteratura (Di Stefano, Cravero, Gentilini, 1989). Il coefficiente di assorbività molare impiegato nelle elaborazioni, pari a 18000, si riferisce ad una miscela di antocianine estratte dall'uva con MM media di 500 g/mol (Glories, 1984).

2.6 Frazionamento del colore

Il metodo è quello proposto da Glories (1984) con le semplificazioni apportate da Di Stefano e Cravero (1989). Permette di disaggregare i contributi all'assorbanza del vino a 520 nm corrispondenti ad alcune categorie di sostanze:

- antociani monomeri (nelle forme Flavilio e chinoidide);
- copolimeri tannino-antociani decolorabili con eccesso di SO_2 ;
- copolimeri non decolorabili con eccesso di SO_2 .

2.7 Elaborazione statistica

Limitatamente ai campioni di Barbera sono stati determinati gli indici di Sudraud ed i parametri CIE e CIELAB nel 1995, dopo 4-5 anni di invecchiamento. Tutti i valori ottenuti sono stati sottoposti ad elaborazione statistica mediante il programma SPSS per Windows (SPSS, 1993).

Le Reti Neurali Artificiali sono state costruite mediante il programma Neuro Shell (Ward Systems Group, Usa) utilizzando come neuroni di *input* le variabili analitiche e sensoriali e come neuroni di *output* le cinque categorie di vini. L'architettura delle reti utilizzate è del tipo a tre livelli (*input, hidden, output*) a connessione completa (*fully interconnected, feed-forward*).

La costruzione delle reti è avvenuta utilizzando un coefficiente di apprendimento (*learning-rate*) di 0,1 ed un *momentum* di 0,1 così come consigliato dal programma stesso in funzione del tipo di rete da costruire.

L'apprendimento delle reti si è svolto ponendo un limite di 20.000 eventi dopo il raggiungimento del minimo valore medio dell'errore nella riclassificazione del *test-set*.

Al fine di poter verificare le capacità discriminanti dei parametri cromatici, questi sono stati ripartiti in tre gruppi omogenei: indici di Sudraud; parametri CIE (x, y , saturazione, luminosità, lunghezza d'onda dominante); parametri CIELAB ($L^*, a^*, b^*, h^*, chroma$).

Il contenuto in antociani totali e frazionati ed i parametri chimico-fisici, ad esclusione dell'acidità volatile e del contenuto in anidride solforosa, sono stati invece raccolti, rispettivamente, in un quarto ed in un quinto gruppo ed addizionati di volta in volta agli altri gruppi per verificare se la loro presenza avesse o meno degli effetti sulle capacità previsionali dei soli parametri cromatici.

Prima dell'analisi statistica sono stati estratti casualmente dai *data-set* completo il 20% dei casi operando in modo che tutti i vini vi fossero rappresentati con la suddetta percentuale. Questo nuovo set di dati, indicato come *validation set*, è servito per verificare le capacità predittive degli stessi modelli discriminanti calcolati.

La percentuale di distribuzione dei campioni tra i due set di dati è stata scelta empiricamente e consente un compromesso tra la necessità di avere il massimo numero possibile di campioni nel *training set* e quella di assicurare la presenza delle cinque categorie di vini nel *validation set*.

3 - RISULTATI E DISCUSSIONE

L'analisi Discriminante Lineare (LDA) condotta sui diversi gruppi di parametri, di cui in tabella 3 sono riportati i valori medi e le relative deviazioni standard, ha consentito di individuare 15 modelli discriminanti, uno per ogni combinazione di parametri, tutti caratterizzati da poteri di riclassificazione modesti, soprattutto nei casi in cui non venivano utilizzati i parametri chimico-fisici.

Tab. 3 - Valori medi e deviazioni standard (σ) di tutti i parametri determinati per i cinque vini rossi esaminati

PARAMETRI	Barolo		Barbera d'Alba		Barbaresco		Barbera d'Asti		Roero	
	Media	σ	Media	σ	Media	σ	Media	σ	Media	σ
Titolo alcolometrico volumico (% vol)	13,7	0,3	13,1	0,6	13,7	0,4	13,2	0,6	12,7	0,4
Acidità totale (g/L)	6,02	0,36	6,63	0,47	5,81	0,33	6,55	0,77	5,68	0,54
Acidità volatile (g/L)	0,55	0,12	0,48	0,11	0,52	0,11	0,42	0,09	0,41	0,12
pH	3,44	0,11	3,29	0,09	3,48	0,09	3,23	0,13	3,36	0,14
Estratto (g/L)	28	1,8	27,1	1,8	26,9	1,3	26,7	1,7	24,6	2,5
Solfosfora libera (mg/L)	3	3	5	4	4	4	2	2	2	2
A520 nm	0,251	0,04	0,306	0,08	0,245	0,03	0,274	0,08	0,211	0,04
A520 nm	0,245	0,05	0,431	0,13	0,234	0,05	0,404	0,14	0,230	0,06
Intensità colore	0,497	0,09	0,737	0,21	0,480	0,08	0,678	0,22	0,441	0,11
Tonalità colore	1,035	0,07	0,723	0,07	1,061	0,08	0,691	0,06	0,926	0,11
x	0,651	0,02	0,691	0,02	0,646	0,02	0,684	0,03	0,632	0,04
y	0,327	0,01	0,294	0,01	0,329	0,01	0,297	0,01	0,322	0,01
Luminosità, L	78,76	2,69	3,650	1,92	8,228	2,92	4,06	2,04	8,86	3,91
Saturazione, P%	94,2	3,8	96,1	4,2	93,8	3,6	94,9	4,9	88	8,6
Lunghezza d'onda dominante (nm)	612	5	629	6	611	5	627	7	613	6
Chiarezza psicometrica, L*	33,06	5,7	21,35	6,6	33,78	5,8	22,80	6,6	34,66	7,5
a*	55,6	1,7	53,7	5,1	55,1	2,1	54,2	4,5	55,4	2,4
b*	52,9	3,2	44,1	3,4	52,8	3,1	43,2	3,1	45,5	5,3
hue, h° (rad)	0,760	0,03	0,689	0,05	0,764	0,03	0,674	0,05	0,685	0,06
Chroma, C*	76,84	2,7	69,62	5,1	76,41	3,1	69,51	4,2	71,88	3,9
Antociani liberi (mg/L)	33	13	93	40	29	10	51	23	40	33
Antociani totali (mg/L)	141	31	288	93	137	20	240	69	153	56
A 520 (%) (Antociani ionizzati)	6,9	2,7	14,2	5,5	6,4	2,7	10,5	5,3	10,7	5,7
A 520 (%) (Pigmenti non sensibili alla SO ₂)	72,7	5,8	52,2	8,6	71,3	4,5	58,6	7,1	63	8,8
A 520% (Pigmenti sensibili alla SO ₂)	20,5	5,2	33,5	9	22,3	4,2	30,9	5,5	26,2	4,8

Applicati al *validation set*, i modelli discriminanti hanno evidenziato un potere di riclassificazione medio del 50% utilizzando i soli parametri cromatici e del 65% utilizzando anche i parametri chimico-fisici (tab. 4).

Tab. 4 - Riclassificazione dei campioni del *validation set* nei 15 modelli discriminanti ottenuti utilizzando diverse combinazioni di parametri.

Vino	Parametri: Estratto - pH - Titolo alcolometrico - Acidità totale																	
	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Roero	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Roero	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Roero
Barolo	18	11	6	0	1	0	18	9	8	0	0	1	18	7	10	0	0	1
Barbaresco	11	2	8	0	1	0	11	3	7	0	0	1	11	7	4	0	0	0
Barbera Alba	12	1	0	6	2	3	12	0	0	9	2	0	12	1	0	9	2	0
Barbera Asti	9	1	0	1	6	1	9	0	0	2	7	0	9	0	0	1	5	0
Roero	6	0	0	0	0	6	6	1	0	0	1	1	6	1	0	1	1	4

Vino	Parametri: Intensità colore - Tonalità colore																	
	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Roero	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Roero	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Roero
Barolo	18	9	9	0	0	0	18	9	9	0	0	0	18	9	9	0	0	0
Barbaresco	11	3	7	0	0	1	11	3	7	0	0	1	11	3	7	0	0	1
Barbera Alba	12	1	0	9	2	0	12	1	0	9	2	0	12	1	0	9	2	0
Barbera Asti	9	0	0	2	7	0	9	0	0	2	7	0	9	0	0	1	7	0
Roero	6	0	1	0	0	4	6	0	1	0	0	1	6	0	1	0	1	4

Vino	Parametri: Intensità colore - Tonalità colore - Antociani liberi - Antociani totali - A520 (Antociani ionizzati)																	
	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Roero	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Roero	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Roero
Barolo	18	7	10	0	0	1	18	7	10	0	0	1	18	7	10	0	0	1
Barbaresco	11	7	4	0	0	0	11	7	4	0	0	0	11	7	4	0	0	0
Barbera Alba	12	0	0	8	3	1	12	0	0	8	3	1	12	0	0	8	3	1
Barbera Asti	9	0	0	1	5	0	9	0	0	1	5	0	9	0	0	1	5	0
Roero	6	1	0	0	1	4	6	1	0	0	1	4	6	1	0	0	1	4

Parametri: Intensità colore - Fenolici liberi - Antociani liberi - Antociani totali - A520 (Antociani ionizzati) - A520 (Pigmenti non sensibili alla SO₂) - A520 (Pigmenti sensibili alla SO₂) - Estratto - pH - Titolo alcolometrico - Acidità totale

Vino	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Rocero
Barolo	18	8	10	0	0	0
Barbaresco	11	4	7	0	0	0
Barbera Alba	12	0	0	8	3	1
Barbera Asti	9	0	0	0	8	1
Rocero	6	0	1	0	1	4

Parametri: L* - a* - b* - h* - Chroma

Vino	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Rocero
Barolo	18	7	5	1	0	5
Barbaresco	11	5	6	0	0	0
Barbera Alba	12	0	0	4	8	0
Barbera Asti	9	0	0	6	2	1
Rocero	6	0	0	1	0	5

Parametri: L* - a* - b* - h* - Chroma - Estratto - pH - Titolo alcolometrico - Acidità totale

Vino	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Rocero
Barolo	18	9	7	1	0	1
Barbaresco	11	1	10	0	0	0
Barbera Alba	12	0	0	8	4	0
Barbera Asti	9	0	0	4	4	1
Rocero	6	0	0	1	0	5

Parametri: L* - a* - b* - h* - Chroma - Antociani liberi - Antociani totali - A520 (Antociani ionizzati) - A520 (Pigmenti non sensibili alla SO₂) - A520 (Pigmenti sensibili alla SO₂)

Vino	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Rocero
Barolo	18	8	9	0	0	1
Barbaresco	11	6	5	0	0	0
Barbera Alba	12	1	0	7	4	0
Barbera Asti	9	1	0	0	8	0
Rocero	6	0	1	0	1	4

Parametri: L* - a* - b* - h* - Chroma - Antociani liberi - Antociani totali - A520 (Antociani ionizzati) - A520 (Pigmenti non sensibili alla SO₂) - A520 (Pigmenti sensibili alla SO₂) - Estratto - pH - Titolo alcolometrico - Acidità totale

Vino	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Rocero
Barolo	18	6	12	0	0	0
Barbaresco	11	4	7	0	0	0
Barbera Alba	12	0	0	8	4	0
Barbera Asti	9	0	0	1	8	0
Rocero	6	0	1	0	1	4

Parametri: x - y - Saturazione - Luminosità - Lunghezza d'onda dominante

Vino	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Rocero
Barolo	18	4	8	1	0	5
Barbaresco	11	2	9	0	0	0
Barbera Alba	12	0	0	7	4	1
Barbera Asti	9	0	0	3	3	3
Rocero	6	0	0	0	0	6

Parametri: x - y - Saturazione - Luminosità - Lunghezza d'onda dominante - Antociani liberi - Antociani totali - A520 (Antociani ionizzati) - A520 (Pigmenti non sensibili alla SO₂) - A520 (Pigmenti sensibili alla SO₂)

Vino	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Rocero
Barolo	18	8	10	0	0	0
Barbaresco	11	5	6	0	0	0
Barbera Alba	12	0	0	9	3	0
Barbera Asti	9	1	0	0	7	1
Rocero	6	2	0	0	1	3

Parametri: x - y - Saturazione - Luminosità - Lunghezza d'onda dominante - Antociani liberi - Antociani totali - A520 (Antociani ionizzati) - A520 (Pigmenti non sensibili alla SO₂) - A520 (Pigmenti sensibili alla SO₂) - Estratto - pH - Titolo alcolometrico - Acidità totale

Vino	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Rocero
Barolo	18	7	11	0	0	0
Barbaresco	11	4	7	0	0	0
Barbera Alba	12	0	0	10	2	0
Barbera Asti	9	0	0	1	8	0
Rocero	6	0	1	0	1	4

Parametri: x - y - Saturazione - Luminosità - Lunghezza d'onda dominante - Estratto - pH						
Titolo alcolometrico - Acidità totale						
Vino	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Roero
Barolo	18	9	7	1	0	1
Barbaresco	11	3	8	0	0	0
Barbera Alba	12	0	0	8	3	1
Barbera Asti	9	0	0	1	7	0
Roero	6	0	0	0	0	6

Parametri: Antociani liberi - Antociani totali - A520 (Antociani ionizzati) - A520 (Pigmenti non sensibili alla SO ₂) - A520 (Pigmenti non sensibili alla SO ₂) - A520 (Pigmenti sensibili alla SO ₂) - Estratto - pH - Titolo alcolometrico - Acidità totale						
Vino	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Roero
Barolo	18	6	11	0	0	1
Barbaresco	11	5	4	0	0	2
Barbera Alba	12	1	0	9	2	0
Barbera Asti	9	0	0	2	4	3
Roero	6	0	1	1	0	4

Parametri: Antociani liberi - Antociani totali - A520 (Antociani ionizzati) - A520 (Pigmenti non sensibili alla SO ₂) - A520 (Pigmenti sensibili alla SO ₂) - Estratto - pH - Titolo alcolometrico - Acidità totale						
Vino	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Roero
Barolo	18	11	7	0	0	0
Barbaresco	11	3	7	0	0	1
Barbera Alba	12	1	0	10	1	0
Barbera Asti	9	0	0	3	3	3
Roero	6	0	0	1	0	5

Gli errori in fase di riclassificazione sono costituiti in genere da errate attribuzioni dei campioni tra il Barolo ed il Barbaresco o tra le due Barbera così da evidenziare la presenza di tre tipologie di vino: una Barolo-Barbaresco, una Barbera ed una Roero.

Si evidenzia molto bene questa situazione in figura 1 dove, sul piano individuato dalle prime due funzioni discriminanti, sono riportati i campioni di vino utilizzati per la costruzione del modello discriminante. Il grafico fa riferimento al modello calcolato utilizzando i parametri CIELAB e quelli compositivi (estratto, pH, titolo alcolometrico, acidità totale), ma i grafici corrispondenti per gli altri modelli discriminanti risultano simili.

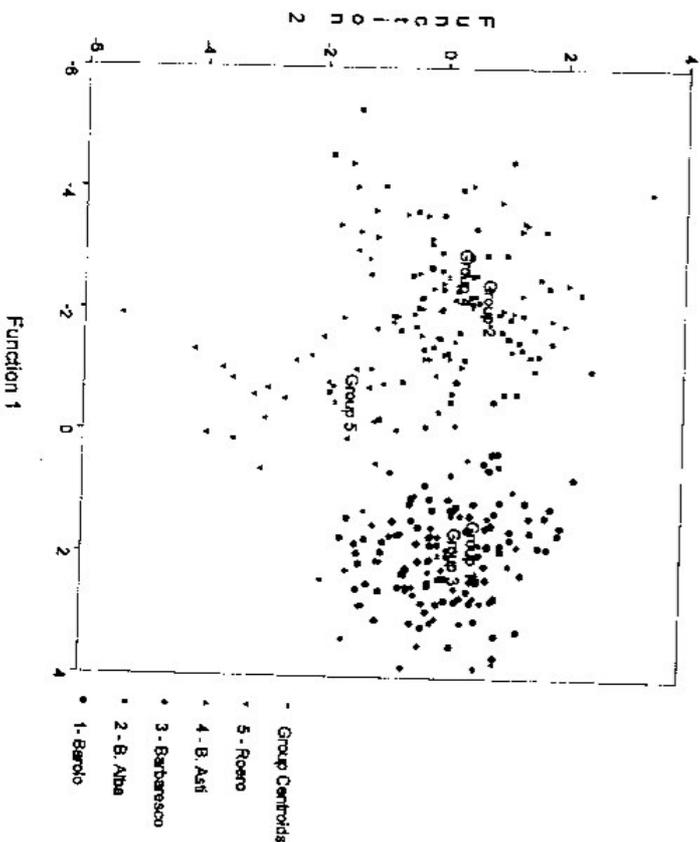


Fig. 1 - Distribuzione dei campioni di vini rossi piemontesi sul piano individuato dalle prime due funzioni discriminanti calcolate con i parametri CIELAB ed i parametri estratto, pH, titolo alcolometrico ed acidità totale.

Nessuno dei parametri cromatici considerati, anche se utilizzati unitamente ai parametri chimico-fisici, risulta quindi in grado di discriminare un Barolo da un Barbaresco od una Barbera d'Alba da una Barbera d'Asti.

Ottima appare invece la discriminazione tra le tre tipologie di vini, Barolo-Barbaresco, Barbera e Roero.

Questi risultati possono essere determinati da diversi fattori. La diversa età dei vini riveste senz'altro un ruolo fondamentale, tanto è vero che rianalizzando i campioni di Barbera dopo 4-5 anni di invecchiamento non vi è più alcuna possibilità di discriminanti dai campioni di Barolo. Con l'invecchiamento il colore,

almeno per quanto concerne gli indici di Sudraud ed i parametri CIE e CIE-LAB, tenderebbe quindi ad uniformarsi indipendentemente dal vitigno di origine del vino.

Letà da sola però non può interpretare l'individuazione delle tre tipologie di vini in quanto i campioni di Barbera e quelli di Roero risultano ben discriminati a parità di età.

Un altro fattore di discriminazione può essere quindi il vitigno utilizzato che, da solo od in interazione con l'età del vino, può determinare l'impossibilità di distinguere il Barolo dal Barbaresco o le due Barbera e contribuire invece alla individuazione delle tre tipologie di vini.

Il comportamento dei campioni di Roero, ben discriminati dagli altri vini quando vengono utilizzati i parametri cromatici, è tale da farne supporre un colore peculiare. Non così peculiare appare invece la loro composizione antocianica tant'è che utilizzando questi parametri le capacità discriminanti del modello risultano abbastanza modeste ed i campioni di Roero, oltre a costituire una tipologia Roero, vengono in parte attribuiti sia alla tipologia Barbera che a quella Barolo.

Tutti i parametri cromatici utilizzati, anche i più semplici quali gli indici di Sudraud, evidenziano poteri di riclassificazione simili il che sembrerebbe rendere superfluo, ai fini di una caratterizzazione cromatica, il ricorso ai ben più complessi parametri CIE e CIELAB. Molto diversa ovviamente è la situazione quando si voglia invece descrivere il colore.

Un diverso approccio al problema della caratterizzazione dei cinque vini esaminati, e della successiva costruzione di modelli predittivi, è praticabile con l'applicazione delle Reti Neurali Artificiali (ANN).

Si tratta di sistemi di calcolo di tipo inferenziale che consentono d'individuare in grandi set di dati delle regolarità che possono essere sfruttate per la successiva classificazione di campioni esterni al set stesso.

Resisi disponibili con la diffusione della micro-informatica, sono stati applicati con successo in numerosi settori dell'agroalimentare (Romeo, 1992, 1993; Margarita, Beltramo, Giomo, 1994).

Avendo a disposizione un set di dati sufficientemente ampio da consentire l'applicazione di una ANN, si è pensato di esaminare le potenzialità di questi moderni sistemi di elaborazione dell'informazione, soprattutto in confronto ad un sistema classico di analisi quale l'Analisi Discriminante Lineare.

Il set di dati è stato quindi suddiviso in un *training set* ed in un *validation set* a cui sono stati assegnati, in modo casuale, rispettivamente l'80% ed il 20% dei casi a disposizione.

Come già per l'Analisi Discriminante, anche in questo caso la percentuale di distribuzione dei campioni tra i due set di dati è stata scelta empiricamente.

Il processo di costruzione delle ANN, dall'estrazione dei due set di dati all'apprendimento è stato ripetuto cinque volte e nella tabella che segue sono riportate le tavole di riclassificazione calcolate mediante tre delle 15 reti neurali ipoteticamente calcolabili. I dati si riferiscono al *validation set*.

Tab. 5 - Riclassificazione dei campioni del *validation set* in tre delle reti neurali calcolate utilizzando diverse combinazioni di parametri.

Parametri: A420nm - A520nm - Estratto - pH - Titolo alcolometrico - Acidità totale						
Vino	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Roero
Barolo	24	21	3	0	0	0
Barbaresco	15	10	5	0	0	0
Barbera Alba	12	1	0	10	1	0
Barbera Asti	10	1	0	2	6	1
Roero	8	2	0	0	2	4

Parametri: L* - a* - b* - h* - Chroma - Estratto - pH - Titolo alcolometrico - Acidità totale						
Vino	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Roero
Barolo	24	19	4	1	0	0
Barbaresco	15	10	4	1	0	0
Barbera Alba	12	0	0	10	2	0
Barbera Asti	10	0	0	6	3	1
Roero	8	0	1	2	1	4

Parametri: Antociani liberi - Antociani totali - A520 (Antociani ionizzati) - A520 (Pigmenti non sensibili alla SO ₂) - A520 (Pigmenti sensibili alla SO ₂) - Estratto - pH - Titolo alcolometrico - Acidità totale						
Vino	N° campioni	Barolo	Barbaresco	Barbera Alba	Barbera Asti	Roero
Barolo	24	23	0	1	0	0
Barbaresco	15	12	3	0	0	0
Barbera Alba	12	0	0	11	1	0
Barbera Asti	10	2	0	4	3	1
Roero	8	2	0	0	2	4

Come già la LDA, anche le ANN individuano la presenza di tre tipologie di vino, una costituita dall'insieme Barolo e Barbaresco, una dalle Barbera ed una dal Roero.

È da rilevare una distinzione migliore fra le categorie Barolo-Barbaresco e Barbera di quella evidenziata dall'analisi discriminante pur con l'utilizzo degli stessi parametri cromatici ed analitici, mentre risulta meno definita la categoria Roero, i cui campioni sono stati per metà attribuiti alle tipologie Barolo e Barbera.

4 - CONCLUSIONI

La determinazione dei principali parametri cromatici e compositivi su di un elevato numero di vini rossi piemontesi appartenenti a tre DOC ed a due DOCG ha consentito il ricorso a tecniche di analisi statistica multivariata ed inferenziale al fine di elaborare dei modelli matematici predittivi.

I due tipi di analisi hanno fornito risultati sostanzialmente simili pur con approssimi matematici molto diversi ed hanno evidenziato fra i campioni la presenza di tre tipologie di vini, l'una riferentesi all'insieme Barolo-Barbaresco, una alla Barbera ed una al Roero.

Mentre non si sono evidenziati casi di errate attribuzioni fra i campioni afferenti alla tipologia Barolo-Barbaresco e quelli afferenti alla tipologia Barbera, maggiore confusione si è avuta per i campioni di Roero attribuiti, in alcuni casi, alle altre due categorie.

Non si sono evidenziate importanti differenze tra le capacità descrittive e predittive dei diversi parametri cromatici utilizzati e quindi, per questo particolare utilizzo, anche indici molto semplici quali quelli di Sudraud forniscono risultati soddisfacenti.

I modelli discriminanti hanno evidenziato una buona capacità discriminante ed una buona capacità di individuare le eventuali caratteristiche simili esistenti fra i campioni in esame. In relazione alla facile esportabilità delle reti neurali può essere interessante una estensione dello studio ad altre tipologie di vino per la costruzione di reti in grado di classificare campioni del commercio di dubbia origine.

Riassunto

Il colore costituisce uno dei fattori determinanti per la qualità del vino. In questo lavoro si è voluto verificare se i diversi parametri cromatici utilizzabili per la descrizione del colore fossero in grado, con un sufficiente margine di precisione, di discriminare cinque vini rossi piemontesi e di fornire gli elementi per una corretta classificazione di eventuali nuovi campioni. Su 95 campioni di Barolo, 66 di Barbera d'Alba, 46 di Barbera d'Asti, 44 di Barbaresco e 32 di Roero sono stati determinati, oltre ai parametri chimico-fisici fondamentali, i principali parametri cromatici utilizzati a livello nazionale ed internazionale per la definizione del colore. Ai valori determinati sono state applicate le tecniche di analisi statistica multivariata ed una nuova tecnica di analisi matematica di tipo inferenziale, le Reti Neurali Artificiali. È stato così possibile individuare alcuni modelli matematici discriminanti dotati di buone capacità di riclassificazione, soprattutto se utilizzati unitamente ai parametri compositivi. Benché sulla discriminazione dei campioni abbia esercitato un ruolo determinante la differente età dei vini, i modelli matematici calcolati con gli indici di colore rimangono di rilevante interesse pratico, soprattutto per vini di normale invecchiamento e possono costituire un contributo alla definizione della tipicità dei vini.

APPLICATION OF VARIOUS CHROMATIC PARAMETERS TO WINE CHARACTERISATION

Abstract

Color is a decisive factor in determining the quality of wines. The aim of this paper is to check whether the various chromatic parameters that can be used to describe color are able to discriminate five red Piedmontese wines with a sufficient margin of accuracy and to provide the data required for correct classification of new samples. In addition to the basic chemical-physical parameters, the main chromatic parameters used nationally and internationally to define color were determined on 95 samples of Barolo, 66 of Barbera d'Alba, 46 of Barbera d'Asti, 44 of Barbaresco and 32 of Roero. Multivariate statistical analysis techniques and a new mathematical analysis technique, Artificial Neural Networks, were applied to the established values. It was thus possible to identify a number of discriminating mathematical models with good reclassification capability in particular if used together with the parameters of composition. Although the different age of the wines played a decisive role in discriminating the samples, the mathematical models calculated with the color indexes are of considerable practical interest, in particular for normally aged wines and may contribute to the definition of the typical characteristics of wines.

Bibliografia

- DI STEFANO R., CRAVERO M.C. - 1989 - I composti fenolici e la natura del colore dei vini rossi. *LEnotecnica*, 25, 10, 81-87.
- DI STEFANO R., CRAVERO M.C., GENTILINI N. - 1989 - Metodi per lo studio dei polifenoli del vino. *L'Enotecnica*, 25, 5, 83-89.
- GLORIES Y. - 1984 - La couleur des vins rouges. II^e partie. Mesure, origine et interpretation. *Conn. Vigne-Vin*, 18, 253-271.
- HEREDIA P.J., GUZMAN-CHOZAS M. - 1992 - Proposal of a novel formula to calculate dominant wavelength for colour of red wines. *Food Chem.*, 43, 125-128.
- LARICE J.L., ARCHIER P., ROCHEVILLE-DIVORNE C., COENS S., ROGGERO J.P. - 1989 - Composition anthocyanique des cépages. II - Essai de classification sur trois ans par analyse en composantes principales et étude des variations annuelles de cépages de même provenance. *Rev. Française d'Oenologie*, 121, 7-12.
- MARGARITA S., BELTRAMO R., GOMO A. - 1994 - Le reti neurali quale strumento di classificazione: l'esempio del formaggio Montasio. *Atti XVI Congresso Nazionale di Mercologia*, Ravenna.
- MATTIVI F., ROMANO F., SCIENZA A., VILLA P. - 1989 - Approccio chemiostatonomico per la classificazione di 120 cultivars di *Vitis vinifera* L. in base al profilo antocianico. *Atti Congresso Nazionale di Chemiometria*, Venezia.
- PIRACCI A. - 1994 - Evaluation instrumentale de la couleur. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 28, 3, 247-251.
- RIBÉRAU-GAYON P. - 1973 - Interpretation chimique de la couleur des vins rouges. *Vitis* 12, 119-127.
- RIVAS-GONZALO J.C., GUTIERREZ Y., HERRERO E., SANTOS-BUELGA C. - 1992 - Comparison of methods for the determination of anthocyanins in red wines. *Ann. J. Enol. Vitic.*, 43, 2, 210-214.
- ROGGERO J.P., LARICE J.L., ROCHEVILLE-DIVORNE C., ARCHIER P., COENS S. - 1966 - Composition anthocyanique des cépages. I - Essai de classification par analyse en composantes principales et par analyse factorielle discriminante. *Rev. Française*

d'Oenologie, 112, 41-48.

ROMEO F. - 1992 - Valutazione delle caratteristiche qualitative delle merci. Simulazione di giudizi soggettivi mediante reti neurali. *Rivista di Merceologia*, 31, 1, 5-24.

ROMEO F. - 1993 - Simulazione di giudizi soggettivi su oli di oliva mediante reti neurali. *Rivista di Merceologia*, 32, 2, 109-121

SAKELLARIADES H.C., LUH B.S. - 1974 - Anthocyanins in Barbera grapes. *Food Sci.*, 39, 329-333.

SOMERS T.C. - 1971 - Pigment profiles of grapes and wine. *Vitis*, 7, 303-320.

SOMERS T.C., EVANS M.E - 1979 - Grape pigment phenomena: interpretation of major colour losses during vinification. *Sci. Food Agric.*, 30, 623-633.

SPSS - 1993 - *Statistical Package for Social Science. Version 5.0.2*. SPSS Inc., Chicago, IL.

SUDRAUD P. - 1958 - Interprétation des courbes d'absorption des vins rouges. *Ann. Technol. Agric.*, 2, 203-208.

USSEGLIO-TOMASSET L., DI STEFANO F. - 1980 - Osservazioni sull'evoluzione del colore dei vini rossi. *Vini d'Italia*, 22, 118-122.

WINKLER A.J., AMERINE M.A. - 1938 - Color in California Wines. I - Methods for measurement of color. *Food Research*, 3, 429-438.