

FONDO SOCIALE EUROPEO IN SINERGIA CON IL FONDO EUROPEO DI SVILUPPO
REGIONALE
POR 2014-2020 – OBIETTIVO "INVESTIMENTI A FAVORE DELLA CRESCITA E
DELL'OCCUPAZIONE"
STRATEGIE REGIONALI PER IL SISTEMA UNIVERSITARIO
"INNOVAZIONE E RICERCA PER UN VENETO PIÙ COMPETITIVO
ASSEGNI DI RICERCA - ANNO 2019"
DGR NR. 1463 DEL 08/10/2019



UNIONE EUROPEA
Fondo sociale europeo



REGIONE DEL VENETO



POR FSE 2014-2020
REGIONE DEL VENETO



Organismo
di Formazione
accreditato
dalla Regione
del Veneto



UNIVERSITÀ
di **VERONA**

Sviluppo di una architettura portatile per l'implementazione di modelli previsionali della shelf-life del vino Soave (SIMPOSIO) - RACCOLTA DATI E ANALISI DELLA SHELF-LIFE DEL VINO

COD. ENTE 1695 UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI VERONA
ASSE OCCUPABILITA' - DGR NR. 1463 DEL 08/10/2019

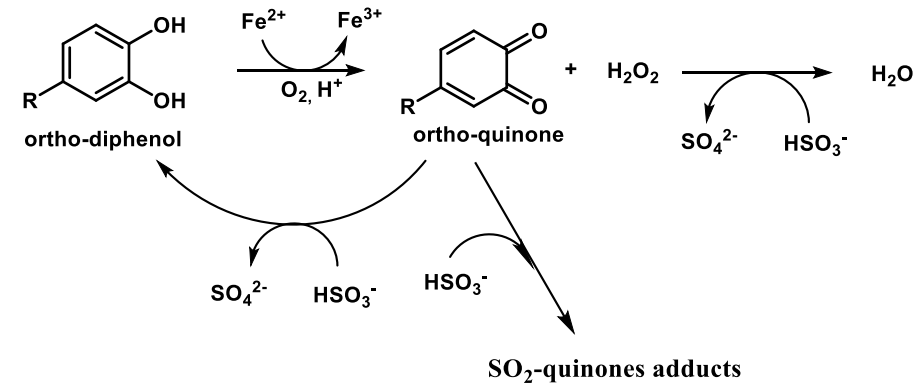
Codice Progetto	1695-0017-1463-2019
Referente progetto	Davide Slaghenaufi
Assegnista	Diletta Invincibile
Dipartimento	Biotechnologie

OBIETTIVO DEL PROGETTO

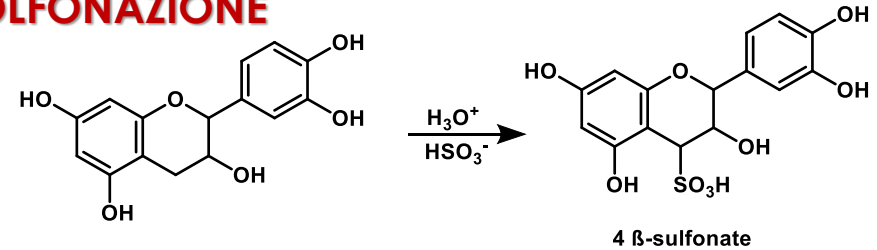
La shelf-life del vino è influenzata oltre che dalla composizione chimica stessa del vino, anche dalle condizioni di imballaggio, stoccaggio e trasporto che possono portare a una riduzione della qualità del vino a causa del fenomeno di deterioramento ossidativo. 🍷🍷

Alcuni agenti protettivi come SO_2 vengono persi con l'inizio del deterioramento ossidativo. Il suo consumo è legato non solo ad un' **attività antiossidante** ma anche a **reazioni di solfonazione**, che potrebbero avvenire anche in assenza di ossigeno.

AZIONE ANTIOSSIDANTE



REAZIONE DI SOLFONAZIONE



Poter prevedere quali vini, grazie alla loro particolare composizione chimica, meglio supportano l'invecchiamento diventa di notevole interesse per il produttore che può operare razionalizzando l'impiego di SO_2 ed altri additivi; posizionando meglio i vini sui vari mercati; monitorando l'efficacia di trattamenti o tecniche produttive volte a migliorare la shelf-life del vino.



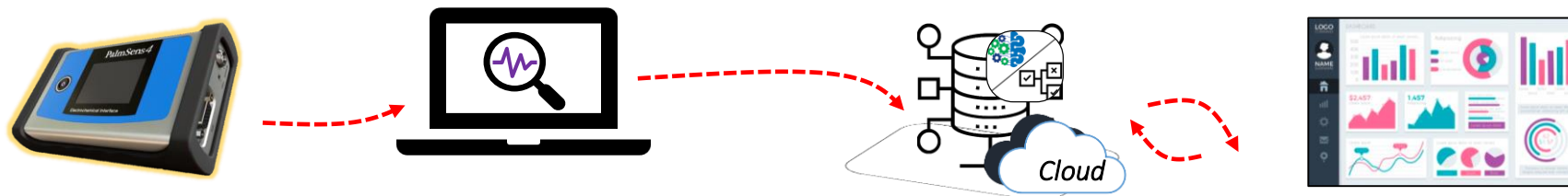
OBIETTIVO SVILUPPO SOSTENIBILE

Sviluppo di nuove tecnologie per la classificazione e predizione della shelf-life dei vini tramite sistemi di sensoristica elettrochimica e del colore portatili e rapidi.

Per lo sviluppo di un modello predittivo il progetto ha previsto varie fasi:

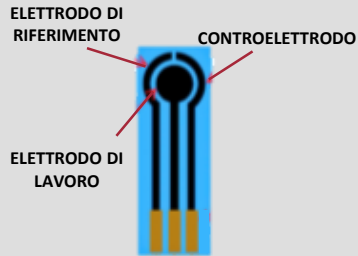
- ❑ Caratterizzazione di campioni di vino tramite sistemi sensoristici portatili (es. elettrochimica, colorimetro, misura dei metalli);
- ❑ Raccolta e trattamento dei dati con soluzioni IoT (internet of things) e tecniche di intelligenza artificiale (IA) per i classificatori utili per lo sviluppo del modello predittivo.

Il sistema predittivo sviluppato potrà essere utilizzato in cantina come supporto decisionale all'enologo nel miglioramento delle tecniche produttive volte ad aumentare la shelf-life dei vini e come supporto decisionale nel posizionamento sul mercato dei vini prodotti.



I risultati del progetto contribuiscono al raggiungimento degli obiettivi di sviluppo sostenibile dell'**Agenda 2030**. In particolar modo al **goal 9** per il quale l'Italia si propone di rafforzare i piani relativi di Industria 4.0, cogliendo in tutti i settori le potenzialità derivanti dall'emergente tecnologia della comunicazione di rete Internet of Things (IoT).

MATERIALE E METODI ANALITICI UTILIZZATI



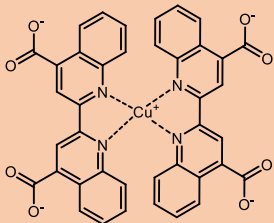
Sono stati acquisiti i profili elettrochimici utilizzando uno strumento che si compone di una centralina-potenziostato e di un corredo di elettrodi serigrafati intercambiabili. Ogni mini elettrodo è costituito da un elettrodo di riferimento in Ag/AgCl e un elettrodo di lavoro operante in congiunzione con l'elettrodo ausiliario, entrambi in inchiostro di carbonio.



Le analisi dei parametri di base dei vini quali acidità totale, solforosa libera e totale, ecc, sono state ottenute tramite analisi enzimatiche o colorimetriche utilizzando un analizzatore automatico multiparametrico.



La misura del colore del vino è stata eseguita mediante spettrofotometria (misura dell'assorbanza a 420, 520, 620 nm) e colorimetria (coordinate L^* , a^* , b^*).



Sono stati messi a punto metodi colorimetrici per l'analisi dei metalli ferro (II), ferro totale e rame totale. La determinazione del ferro (II) o ferro totale è stata effettuata mediante l'utilizzo del 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(diethylammino)-fenolo (Br-PADAP). Per la determinazione del rame totale è stato utilizzato l'acido biconinico come cromoforo complessante.



La misura dell'ossigeno nel vino è stata eseguita mediante un opportuno analizzatore portatile con tecnologia basata sul principio della luminescenza.

RICERCA DI UN PROTOCOLLO DI STRESS PER VALUTARE LA SHELF-LIFE DEL VINO



Ossidazione controllata
2 modalità: Ox e NoOX



**VALUTAZIONE
SHELF-LIFE**



Spedizione simulata
3 modalità: T_2 , T_2
CONTROLLO e T_1

PROTOCOLLO DI OSSIDAZIONE CONTROLLATA

PROTOCOLLO



- Ossidazione controllata di tredici vini Soave.
- Realizzazione di due serie: NoOX e OX.
- Valutazione delle cinetiche di scomparsa dell'ossigeno disciolto.
- Acquisizione di parametri chimici, colorimetrici ed elettrochimici.
- Confronto tra risultati delle due serie.
- Elaborazione statistica dei risultati.

RISULTATI

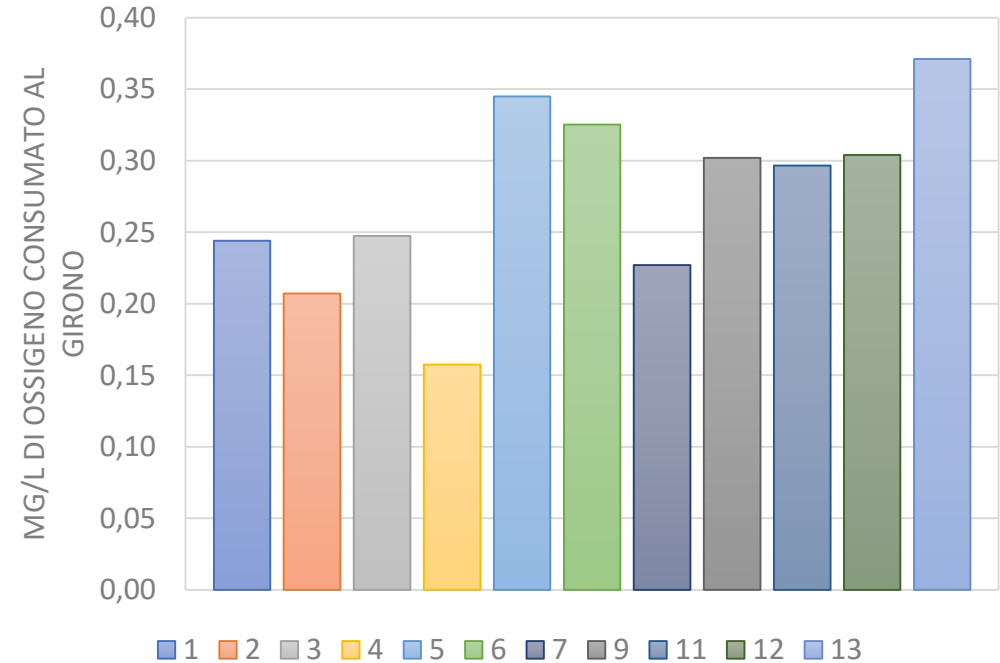


Figura 1. mg/L di ossigeno consumato dalla serie OX (saturata con 7 mg/L di O₂ disciolto) di tredici vini Soave analizzati.

Dopo un'attenta analisi dei risultati, si deduce che il protocollo utilizzato non era in grado di riprodurre il caso reale, in quanto gli equilibri chimici instaurati corrispondevano poco a quanto avviene durante lo stoccaggio reale in bottiglia.



Si decide di ricercare un protocollo che rispecchi maggiormente le condizioni ambientali a cui il vino può essere sottoposto e in grado di influenzare la shelf-life.

PROTOCOLLO DI SPEDIZIONE SIMULATA

In seguito ad ottimizzazioni opportune, è stato adottato un secondo protocollo in cui tredici vini Soave sono stati sottoposti a stress simulando delle condizioni di spedizione in tre diverse modalità: T_1^a , T_2^b , $T_{2\text{ controllo}}^c$.



Nelle modalità T_1^a , T_2^b il vino è stato sottoposto a cicli di temperatura, nei quali quest'ultima variava come segue: al porto di partenza fluttuava tra 16 e 25 °C; durante il viaggio raggiungeva i 30 °C; al porto di arrivo si realizzava un'oscillazione tra 25 e 35 °C (Figura 2).

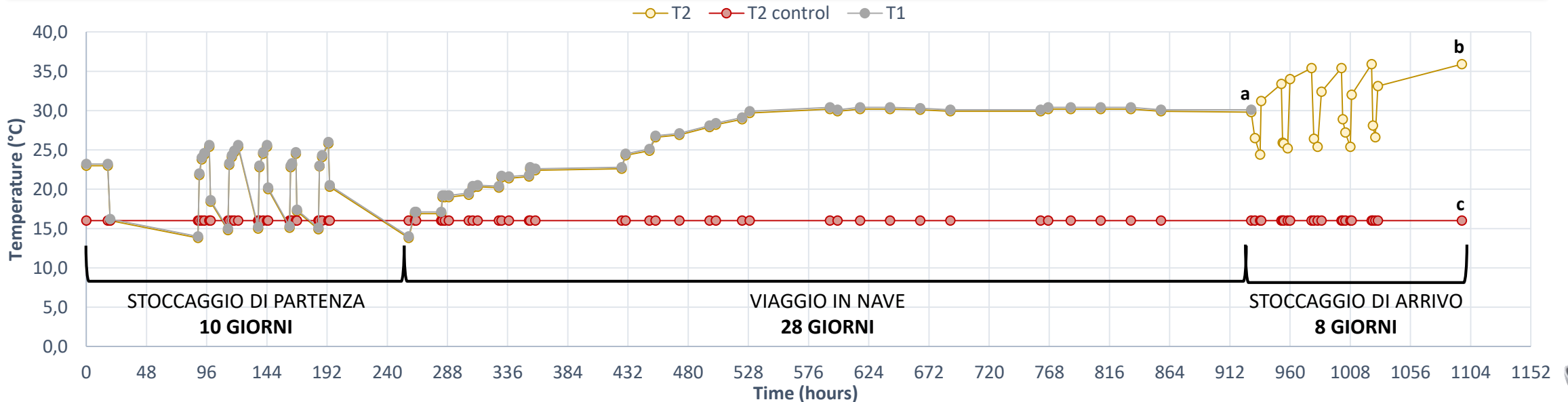


Figura 2. Condizioni di spedizione simulate: ^a trasporto simulato e immagazzinamento di 38 giorni sotto cicli di temperatura (T_1); ^b trasporto simulato e stoccaggio di 46 giorni sotto cicli di temperatura (T_2); ^c trasporto simulato e stoccaggio di 46 giorni a 16 °C ($T_{2\text{ controllo}}$).

È interessante valutare la risposta in condizioni di **massimo stress** con la modalità T_2 , in condizioni di **stress intermedio** con la T_1 e in condizioni **ideali** con la $T_{2\text{ controllo}}$.



PROCEDURA SPERIMENTALE



ESPERIMENTO

Tredici vini Soave sono stati imbottigliati nelle seguenti condizioni iniziali: 30-40 mg/L di SO₂ libera, lo stesso tipo di tappo e un livello standard di O₂

TRAINING SET
WINES



PROTOCOLLO DI AGING

Simulazione di una spedizione intercontinentale mediante tre differenti modalità di lavoro (T₁-T₂-T_{2 controllo})

- T₂ : trasporto di quarantasei giorni con cicli di temperatura;
- T₁ : trasporto interrotto a trentotto giorni con cicli di temperatura;
- T_{2 controllo} : spedizione di quarantasei giorni effettuata in condizioni ideali (16 °C).



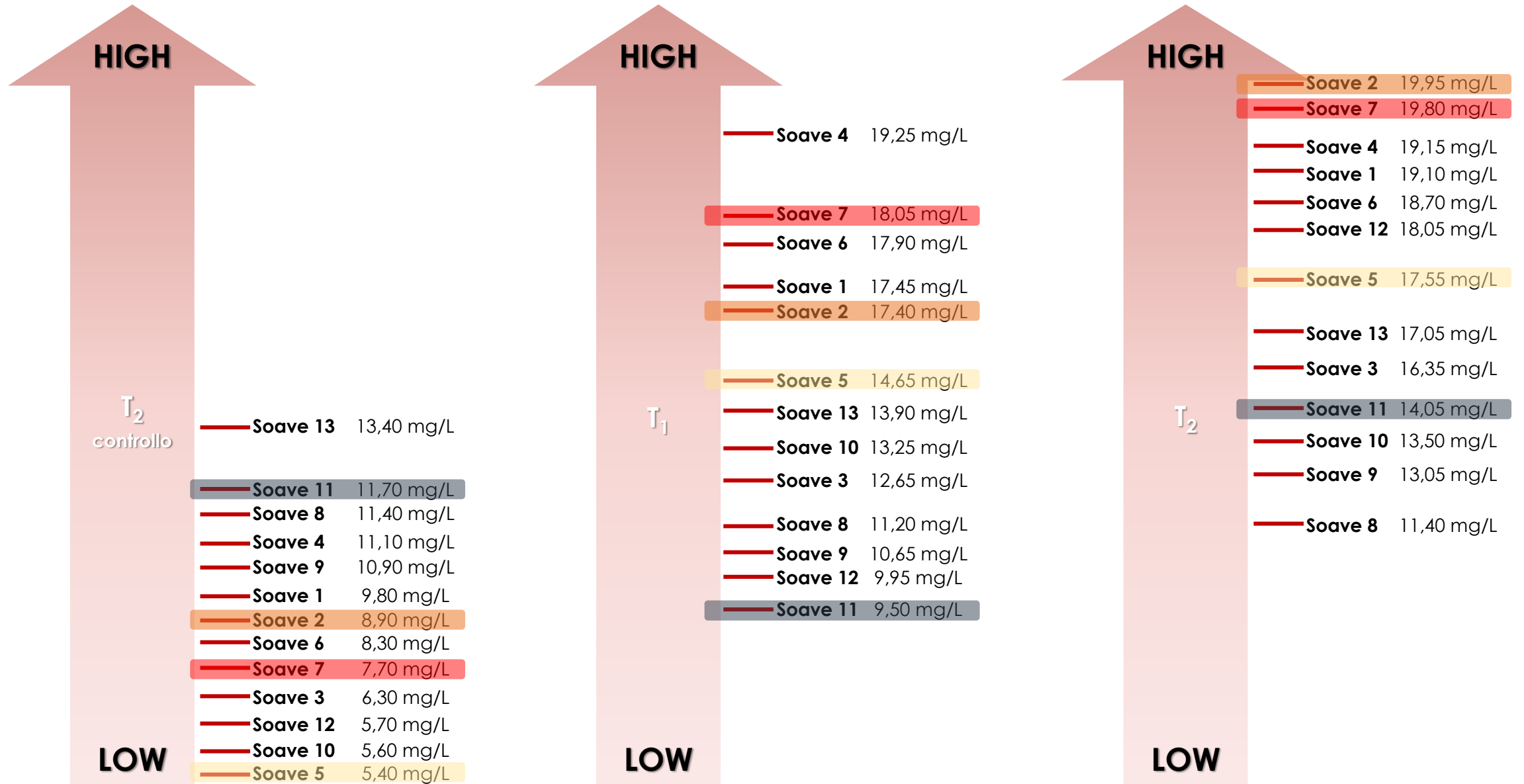
ANALISI

Sono state eseguite analisi colorimetriche, chimiche (solforosa, acidità, Cu, Fe) ed elettrochimiche tramite sistemi sensoristici portatili



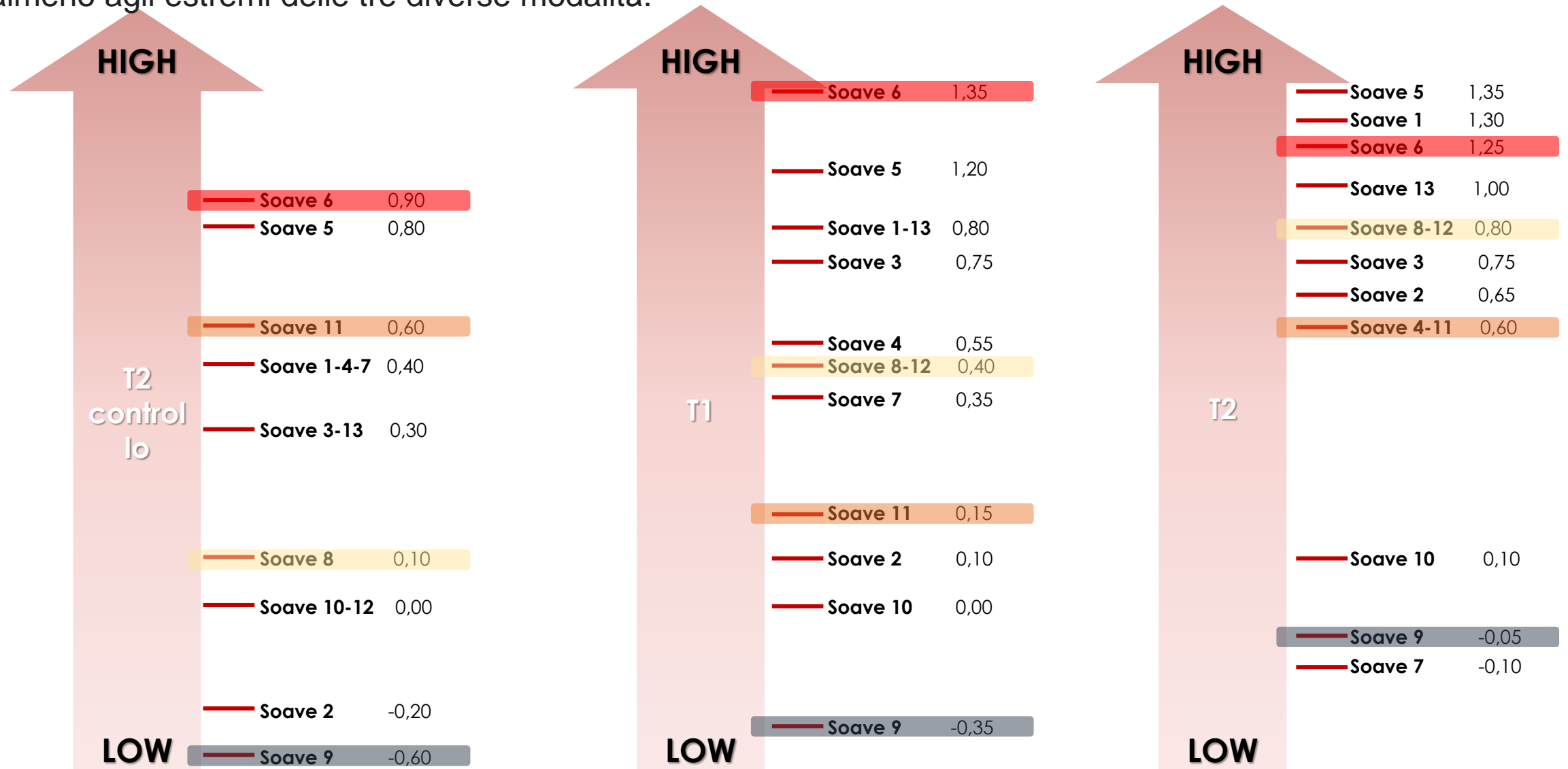
RISULTATI DEL TRAINING

Distribuendo i vini su una scala di consumo di SO₂ libera si notano comportamenti differenti nelle tre modalità di lavoro (T₂ controllo, T₁ e T₂). La classificazione del vino cambia in base alla conservazione e al trasporto.



RISULTATI DEL TRAINING

Distribuendo su una scala l'incremento del parametro cromatico b nelle tre modalità, si nota un aumento maggiore a condizioni di temperatura più elevate. Complessivamente, è mantenuta una certa stabilità almeno agli estremi delle tre diverse modalità.



VOLTAMMETRIA A SCANSIONE LINEARE DEL TRAINING AL TEMPO ZERO

Tra i metodi elettrochimici, la voltammetria a scansione lineare, con l'ausilio di elettrodi monouso di carbonio vetroso o in pasta di carbonio, è utilizzata per l'analisi dei fenoli del vino (*Kilmartin et al., 2001, 2002; Makhotkina & Kilmartin, 2012; Ugliano, 2016*). L'analisi differenziale dei voltammogrammi a scansione lineare, acquisiti al tempo zero (Figura 3), aiuta nell'interpretazione e caratterizzazione degli stessi ed è utile per ricavare delle regioni di potenziale «**predittive**» della shelf-life del vino.

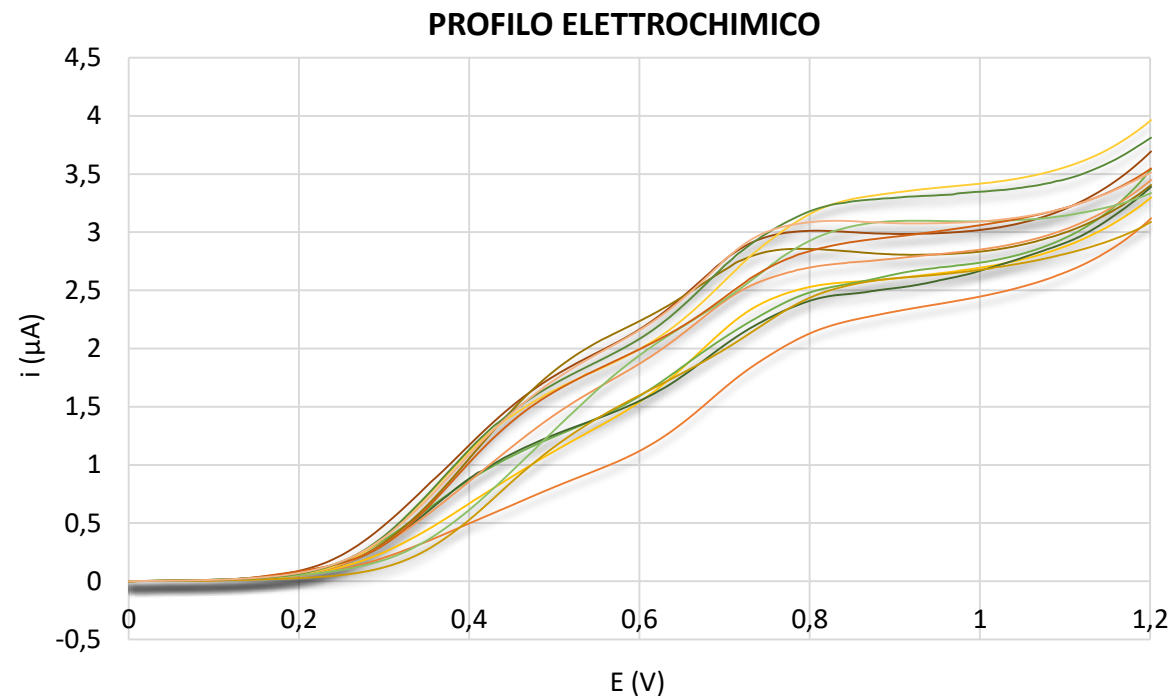
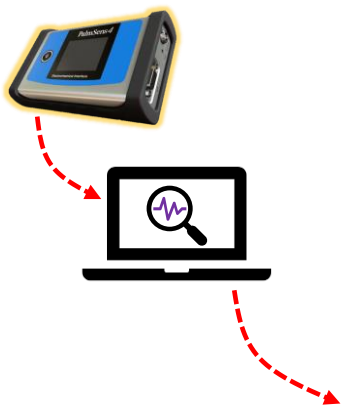


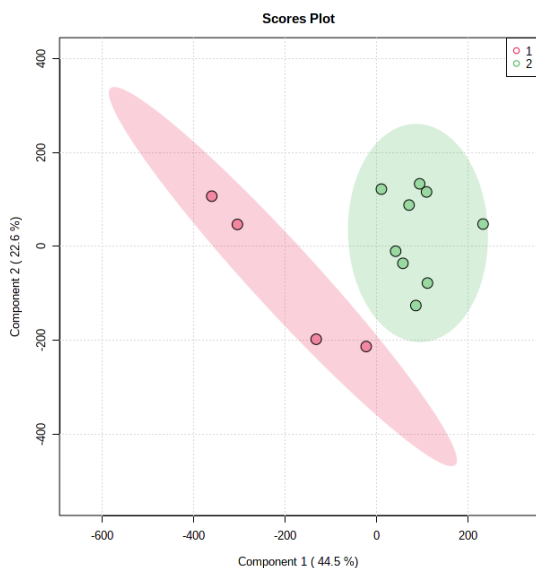
Figura 3. Voltammogrammi a scansione lineare dei vini del training al tempo zero.

SVILUPPO DEL MODELLO PREDITTIVO

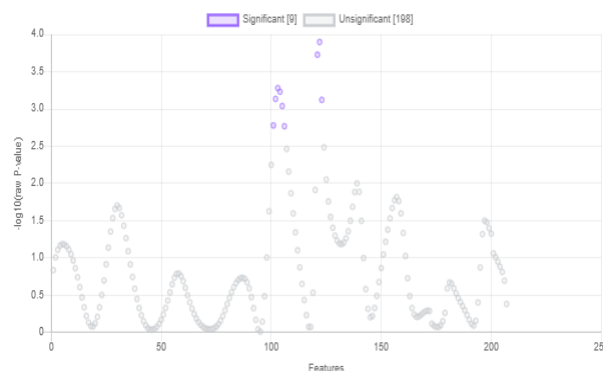
Acquisizione



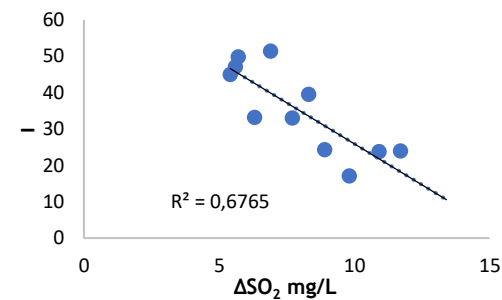
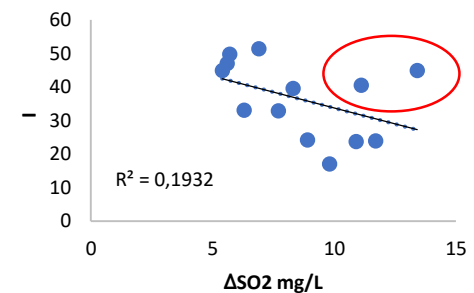
Classificazione (alto/basso consumo di SO₂)



Estrazione di features discriminanti



Modello



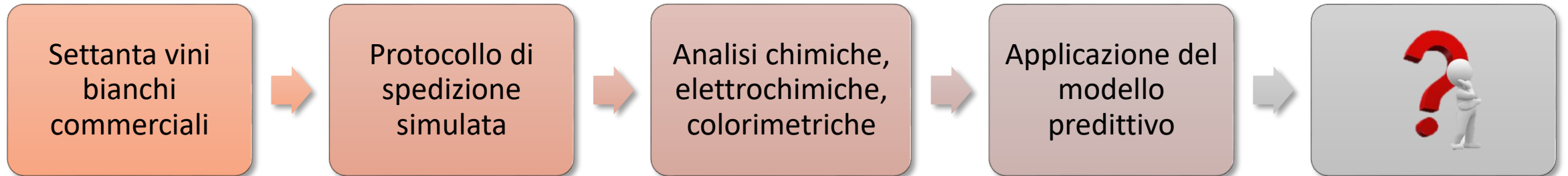
Parametro singolo
Funziona abbastanza bene se
escludiamo i principali valori
anomali

ESPERIMENTO DI VALIDAZIONE

VALIDATION
SET WINES



Individuato il modello predittivo su cui costruire l'architettura portatile IoT cloud based, necessitava validarlo e verificarne alcuni parametri tra cui specificità e robustezza. È stato, pertanto, applicato lo stesso protocollo sperimentale di spedizione simulata su una campionatura più estesa, composta non solo da vini Soave ma anche da altri vini bianchi commerciali.



RISULTATI: ΔSO_2

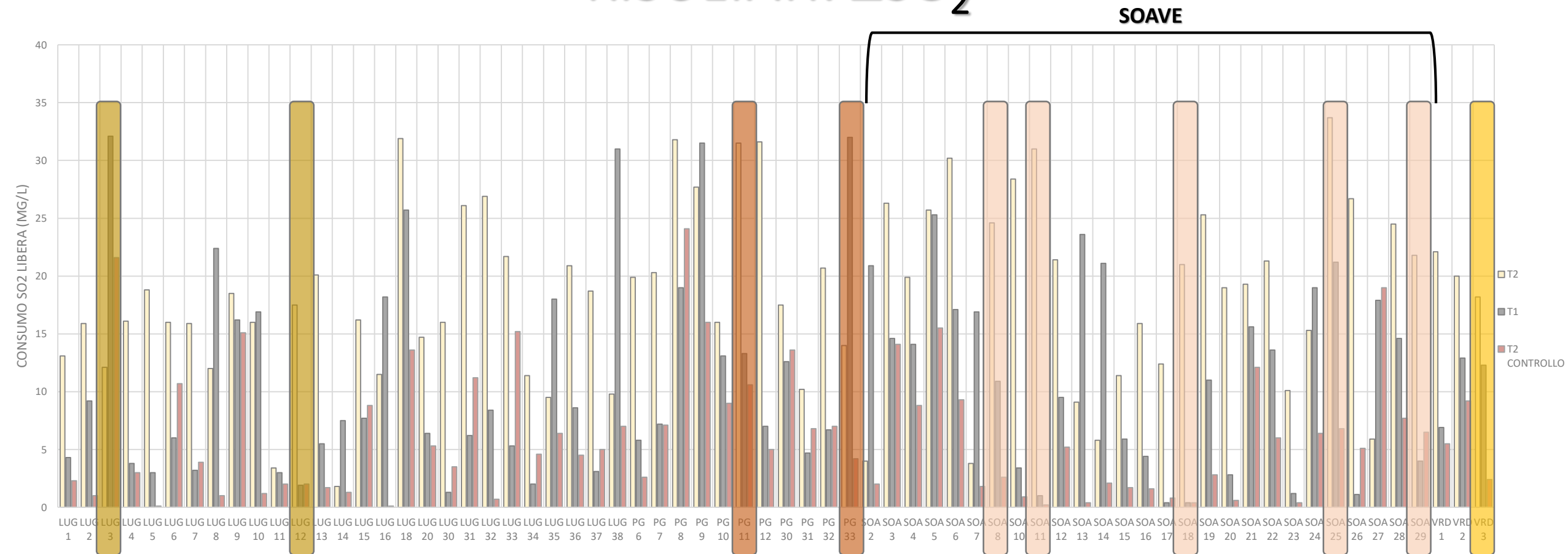


Figura 4. Consumo di SO₂ libera nelle modalità T₂, T₁ e T_{2 CONTROLLO} di spedizione simulata.

Informazioni significative derivano dal consumo di SO₂ libera di ciascun vino nelle tre modalità. Come era stato evidenziato nei risultati ottenuti dall'esperimento condotto sui vini del training, il consumo di SO₂ libera era fortemente **vino-specifico** e abbastanza differente nelle tre condizioni di spedizione. Alcuni vini mostravano un consumo di SO₂ libera di circa l' 80 % in modalità T₂ e del 15 % in modalità T_{2 CONTROLLO}. Pochi vini mostravano quasi lo stesso consumo in tutte le modalità, classificandosi tra i più resistenti in condizioni di stress rispetto all'intera campionatura.

RISULTATI: Δb

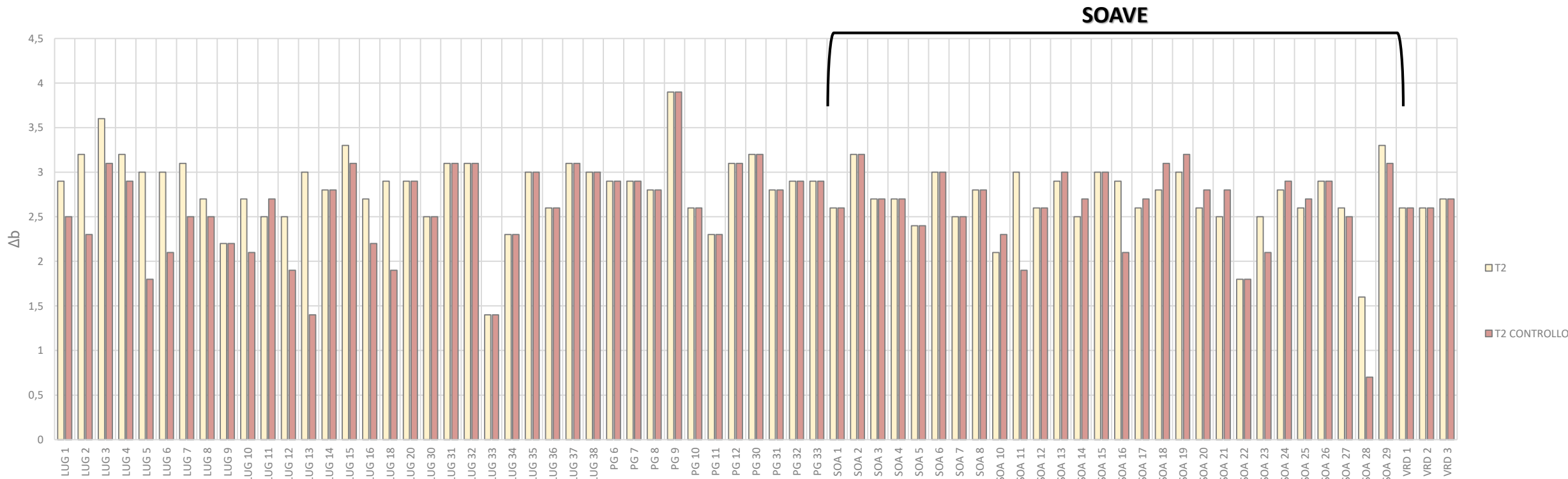


Figura 5. Variazione del parametro cromatico b nelle modalità T_2 e $T_{2\text{ CONTROLLO}}$ di spedizione simulata.

Differenze meno significative sono state riscontrate nella variazione del parametro cromatico b nelle due modalità di spedizione T_2 e $T_{2\text{ CONTROLLO}}$, come si era già potuto notare dai risultati ottenuti dall'esperimento condotto sui vini del training. Al contrario, la risposta estrapolata dal consumo di SO_2 libera del vino nelle diverse modalità era fortemente relazionata alle condizioni di stoccaggio e trasporto a cui il vino era stato sottoposto.

Si poteva, pertanto, considerare il consumo di SO_2 libera un miglior indicatore di invecchiamento, utile per distinguere i vini più longevi da quelli meno resistenti alle condizioni di stress.



VERIFICA E VALDAZIONE DEL MODELLO PREDITTIVO

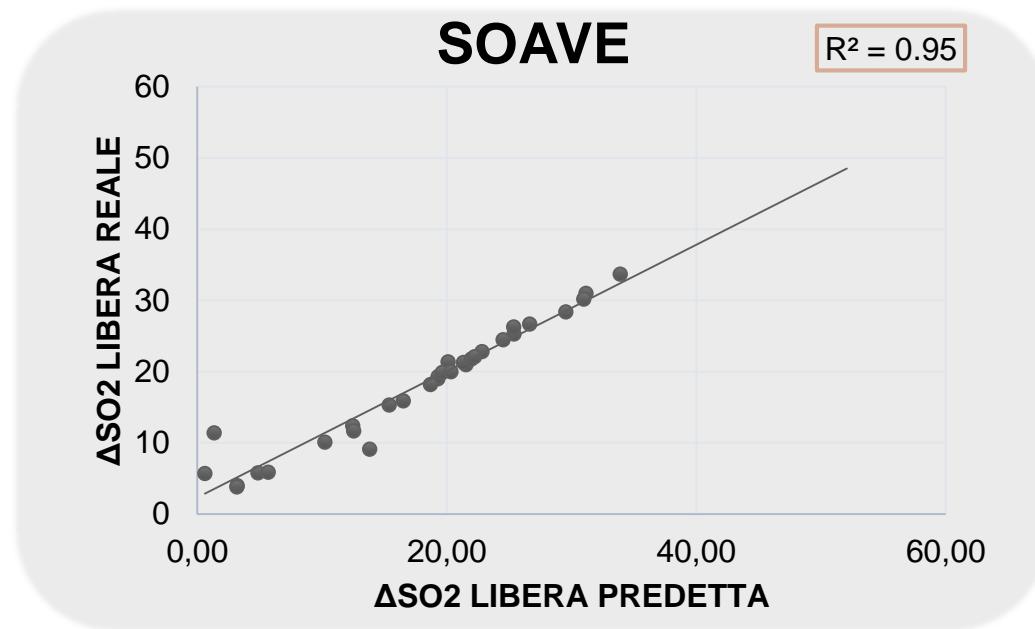


Figura 6. Correlazione tra il consumo di SO₂ LIBERA REALE e PREDETTO nella campionatura di vini Soave.

Il consumo di SO₂ libera reale di tutti i vini testati, ottenuto in seguito alla spedizione in modalità T₂, è stato correlato al consumo di SO₂ libera predetto, ottenuto dall'applicazione del modello predittivo. Come evidenziato dalla Figura 6, per i vini Soave è presente una buona correlazione tra i suddetti parametri che non è mantenuta per gli altri vini trattati, i quali mostravano valori di R² notevolmente più bassi.

Dai risultati ottenuti è possibile dedurre che il modello previsionale realizzato è specifico e robusto per predire il consumo di SO₂ libera che si realizzerà a seguito di una spedizione intercontinentale di quarantasei giorni con vini Soave sottoposti a cicli di temperatura (come accade nella modalità di lavoro T₂).

CONCLUSIONE



- ❑ Sono state ottenute risposte dipendenti dalle condizioni di stoccaggio e trasporto, correlate alla composizione chimica del vino
- ❑ Dai dati elettrochimici e del colore sono state estrapolate features che permettono il corretto classificazione dei vini in base alla loro shelf-life
- ❑ Attraverso tecniche di machine learning è stata ottenuta un modello matematico predittivo, sviluppato ad-hoc per il vino Soave.
- ❑ Il modello è stato implementato sul cloud di un'architettura, composta da sensori enologici e gateway
 - ❑ Attuazione della Strategia della Specializzazione Intelligente (RIS3), volta a sviluppare sistemi d'innovazione regionali che valorizzino i settori produttivi di eccellenza