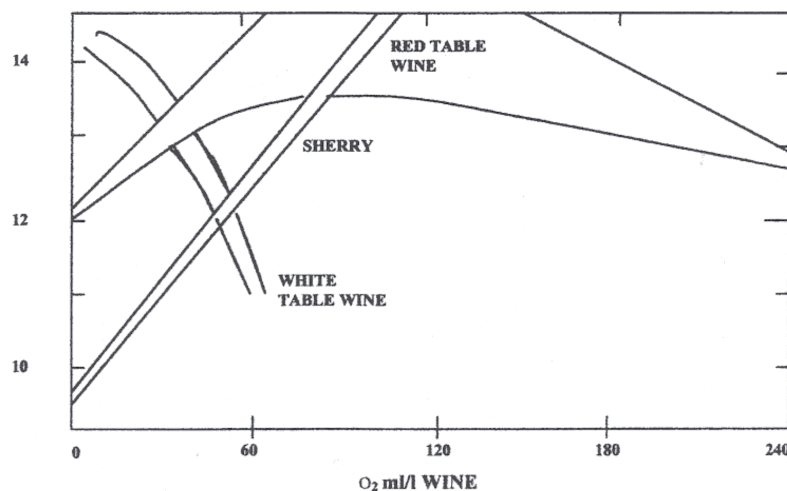


Vinificazione in rosso e Ossigenazione

Il ruolo dell'ossigeno durante le varie fasi della vinificazione è studiato da vari anni con particolare riferimento alla fase di invecchiamento dei vini rossi e ai sistemi di illimpidimento dei mosti bianchi mediante iperossigenazione (Pontallier, 1981; Mulier-Spath, 1990; Getaz e Fabre, 1990, Cheyner *et al.*, 1991; Schneider, 1998).

L'assorbimento di ossigeno nei mosti è molto variabile con valori che, secondo la bibliografia, sono compresi tra 0,5 e 4,6 mg/L/min a 25°C, con una media di 2 mg/L/min (Macheix *et al.*, 1991, Bouiton *et al.*, 1998). In tali condizioni il livello di saturazione (circa 8 mg di O₂ disciolto per litro di acqua) viene raggiunto in 4 minuti. In sintesi i dati bibliografici indicano che la capacità totale di un mosto di consumare ossigeno può variare da 4,3 a 28,2 mg/L. Nei vini la quantità di ossigeno assorbita è compresa tra 60 mL/L per i vini bianchi e 600 mL/L per certi vini rossi in tempi variabili in relazione alla temperatura. Per quanto concerne l'effetto dei livelli di ossigeno forniti al vino e le caratteristiche qualitative dei vini stessi, Bouiton *et al.* (1998) hanno elaborato un grafico (fig. II) dove viene riportato il punteggio sensoriale in funzione di diversi livelli di ossigeno fornito. Il valore 13 di punteggio indica un vino di qualità media senza difetti e rappresenta il limite di separazione tra un prodotto scadente (inferiore a 12) ed uno di buone caratteristiche. I dati indicano che un vino bianco da tavola potrebbe migliorare con poche saturazioni di ossigeno (circa 30 mL/L), ma diviene maderizzato quando l'ossigeno supera i 60 mL/L. I vini rossi mostrano un ampio intervallo di risposta nei confronti dell'ossigeno e migliorano il loro punteggio per saturazioni successive di ossigeno fino a 25, limite oltre il quale peggiorano qualitativamente. Una spiegazione scientifica approfondita di come mai alcuni vini siano più sensibili di altri all'ossidazione non può essere data allo stato attuale delle conoscenze.



Effetti qualitativi dei livelli di ossigeno assorbito da diversi tipi di vino.

Dal punto di vista dell'interazione dell'ossigeno con i componenti chimici del mosto e del vino va ricordato che tale elemento non è un buon ossidante nella sua forma molecolare, ma richiede un'attivazione per via enzimatica o causata dalla presenza di metalli pesanti quali ferro e rame. Un altro aspetto da sottolineare è che l'interazione tra l'ossigeno e i componenti del mosto e del vino ha effetti completamente differenti sulle caratteristiche qualitative in relazione alla quantità di ossigeno fornito per unità di tempo (Castellari *et al.*, 1998) ed alla velocità con cui avviene il processo di ossidazione, vale a dire se le condizioni di lavoro sono tali da provocare ossidazioni violente e rapide oppure da favorire reazioni lente che portano a combinazioni più che a degradazioni.

Nelle prime fasi della vinificazione le reazioni indotte dalla presenza di ossigeno sono principalmente la formazione di chinoni, a partire da acido caftarico e/o da flavonoli, l'instaurarsi di reazioni di combinazione indotte dall'acetaldeide e di processi di degradazione delle antocianine.

La formazione di chinoni avviene velocemente sia nella pigiatura che nello stadio iniziale della macerazione, periodo in cui si può instaurare un processo di ossidazione enzimatica, catalizzato dalla frazione solubile e dalla frazione legata alle parti solide della polifenolossidasi (Macheix *et al.*, 1991; Yokotsuka e Singleton, 1997). Ad esempio l'acido caftarico, contenuto in tutti i mosti in quantità differenti, può essere ossidato in presenza dell'enzima polifenolossidasi (PPO) a ochinone (o-chinone primario) che a sua volta è in grado di ossidare una molecola di catechina (o-chinone secondario). L'o-chinone secondario reagisce con altri idrochinoni, quali acidi fenolici e flavani per dare prodotti di condensazione: in questa reazione si riforma una molecola di acido caftarico. L'accoppiamento dell'ossidazione autocatalitica a quella enzimatica induce un aumento della velocità di assorbimento dell'ossigeno, in quanto porta alla rigenerazione del substrato iniziale (Macheix *et al.*, 1991; Bouiton *et al.*, 1998). I prodotti di condensazione, con velocità differenti, possono essere ossidati e polimerizzare ulteriormente (Cheynier *et al.*, 1989 e 1997; Rigaud *et al.*, 1990; Moutounet *et al.*, 1990). La reazione enzimatica è generalmente veloce e la quantità di o-chinone primario che entra nel processo dell'ossidazione accoppiata può essere notevolmente ridotta dalla presenza di glutazione, in quanto questo peptide reagisce con l'o-chinone per dare GRP (acido 2-5-glutationilcaffeoiltartarico). L'apparente bassa attività della PPO solubile ed il ritardo nella comparsa dell'imbrunimento rispetto all'inizio dell'ossidazione sono attribuibili alla presenza nel succo di glutazione. Il composto GRP, come anche altre molecole di flavani, possono intervenire nell'ossidazione accoppiata come riducenti (Cheynier *et al.*, 1989).

Nella reazione autocatalitica, che coinvolge di- e tri- idrossi fenoli vicinali, si possono coprodurre forti ossidanti di natura perossidica, tra cui acqua ossigenata, composto che non si forma nell'ossidazione enzimatica (Singleton, 1987). Globalmente il processo ossidativo porta alla

formazione di polimeri bruni ad alto grado di condensazione che precipitano. Ciò è particolarmente evidente quando si opera un'iperossigenazione dei mosti (Rigaud *et al.*, 1990; Schneider, 1998).

Nel caso della reazione autocatalitica attivata chimicamente la reazione è lenta con formazione di polimeri inizialmente solubili che rallentano ulteriormente il processo (Di Stefano e Gonzales, 1991).

La quantità di ossigeno consumato e la cinetica dell'ossidazione dipendono dalla sanità delle uve, dal tipo e dalla quantità di composti fenolici, dal pH, dalla presenza di metalli, quali ferro e rame, di anidride solforosa e di acido ascorbico e dalla temperatura. Quest'ultima assume particolare rilevanza nel processo enzimatico, in quanto la velocità di assorbimento dell'ossigeno nel mosto cresce rapidamente tra 20°C e 35°C all'aumentare dell'attività polifenolossidasi (Macheix *et al.*, 1991; Boulton *et al.*, 1998). La reazione enzimatica diviene meno rilevante oppure è inibita in presenza di anidride solforosa. La reazione degli ioni solfiti con ossigeno in competizione con il processo enzimatico è, tuttavia, lenta al pH dei mosti. Altri composti (ad esempio acido ascorbico, GRP, flavanoli monomeri e dimeri) con potenziale redox inferiore rispetto all'acido caffeoiltartarico possono entrare nell'ossidazione accoppiata. I valori di potenziale redox indicano che lo ione solfito può essere ossidato come l'ascorbato ma in misura minore rispetto al catecolo (Boulton *et al.*, 1998).

Il pH ha un'influenza rilevante sulla velocità dell'ossidazione dei composti fenolici. Ad esempio la velocità di autossidazione è nove volte più grande a pH 4 che a pH 3. Questo potrebbe essere legato al fatto che la proporzione di ione fenolato, altamente reattivo, è molto più grande a pH 4 che a pH 3, dov'è maggiore la forma indissociata del composto fenolico che è meno reattiva. Per valutare rapidamente la quantità di ossigeno consumabile da un determinato vino alcuni ricercatori hanno forzato la reazione di ossidazione, rendendo basica la soluzione (Singleton, 1987). La diversa velocità dell'ossidazione a differenti pH potrebbe spiegare in parte come mai certi vini maturano rapidamente e specialmente quelli che provengono da uve submature con bassa acidità.

In presenza di PPO potrebbe verificarsi una degradazione degli antociani nella pigiatura e nelle prime ore della macerazione. Prove effettuate recentemente da alcuni Autori (Yokotsuka e Singleton, 1997) su soluzioni modello contenenti antocianine singole o in miscela e acido tartarico e/o catecolo e glutazione hanno consentito di dedurre le seguenti informazioni:

- le antocianine in assenza di ortodifenoli, quali acidi idrossicinnamiltartarici e catecolo, sono stabili nei confronti dell'ossidazione enzimatica;
- la degradazione delle singole antocianine per via enzimatica è maggiore in presenza di acido tartarico che non di catecolo;

- la presenza in soluzione di glutazione riduce il fenomeno della degradazione, anche se la quantità di GRP prodotto non risulta essere equivalente al consumo di acido caftarico durante la reazione;
- la degradazione delle antocianine entra nell'ossidazione accoppiata,
- le antocianine metossilate sono più stabili di quelle ossidrilate e quindi la degradabilità delle antocianine è legata alla loro struttura;
- le antocianine acilate scompaiono più facilmente delle corrispondenti non acilate;
- l'orto chinone prodotto per ossidazione enzimatica si lega con le antocianine. Poiché la dimerizzazione dei chinone richiede che il fenolo si comporti da nucleofilo, è probabile che la forma carbinolica incolore piuttosto che il catione flavilio rosso venga coinvolta nella reazione. La sottrazione di base carbinolica all'equilibrio catione Ravilobase carbinolica causa una diminuzione iniziale dell'assorbimento a 520 nm;
- l'inibizione dell'assorbimento di ossigeno da parte di catecolo e PPO in presenza di antocianine è attribuibile in prevalenza alla maggiore difficoltà di ossidazione dei polimeri che si formano in presenza di antociani, rispetto alla reattività di composti che si originano in assenza di questi ultimi.

L'aerazione può aumentare anche la produzione di acetaldeide che favorisce la combinazione antociani-acetaldeide-flavani con formazione di composti che provocano un incupimento dei colore e ne influenzano positivamente la stabilità. Le reazioni di polimerizzazione e di combinazione, tramite l'acetaldeide formata in fase iniziale di fermentazione o in seguito all'ossidazione autocatalica, coinvolgono tannini ed antociani con formazione di composti che nel tempo conferiscono tinte brillanti violacee al colore del vino e che diventano fattori limitanti per la continuazione del processo ossidativo (Wildenradt e Singieton, 1974; Timberlake e Bridie, 1976; Di Stefano e Gonzales, 1991; Brouiliard e Dangies, 1994; Saucier *et al.*, 1997).

In fase di macerazione il succo, dopo la pigiatura-diraspatura, ha una capacità di assorbire ossigeno che dipende anche dalla durata della macerazione. Normalmente con l'estrazione dei composti fenolici, il consumo di ossigeno aumenta, altro ossigeno può essere inoltre assorbito in fase di rimontaggio. L'incremento nella concentrazione di ossigeno, che ne deriva, può influenzare il processo di fermentazione. E' noto, infatti, che la presenza di una certa quantità di ossigeno nelle prime fasi della vinificazione è positiva per l'attività dei lieviti in quanto favorisce la sintesi di alcune vitamine (ad esempio acido nicotinico), degli acidi grassi e degli steroli che controllano il funzionamento delle membrane cellulari (Strehaiano, 1990; Strehaiano, 1993; Sablayrolles *et al.*, 1996; Vasserot, 1996). L'effetto è più marcato quando l'aerazione avviene verso la fine della fase esponenziale di crescita (Sablayrolles, 1990; Sablayroiles *et al.*, 1996).

Dalle conoscenze acquisibili attraverso la bibliografia appare quindi evidente che l'ossigeno esplica la propria azione, durante la macerazione, sui composti polifenolici e sullo

sviluppo cellulare dei lieviti.

Matteo Dal Bo
Research & Development Manager

Winer®
Wine making equipments and technologies
Via Oggero 32
15033 Casale Monferrato AL
tel +39 0142 455587
fax +39 0142 460686
www.winer.it