



GESTIONE DELL'OSSIGENO IN MACERAZIONE PER LA PRESTABILIZZAZIONE DEL COLORE

Emilio CELOTTI

Dipartimento di Scienze degli Alimenti

Università degli Studi di Udine

emilio.celotti@uniud.it

ENOFORUM

2007

Piacenza Expo

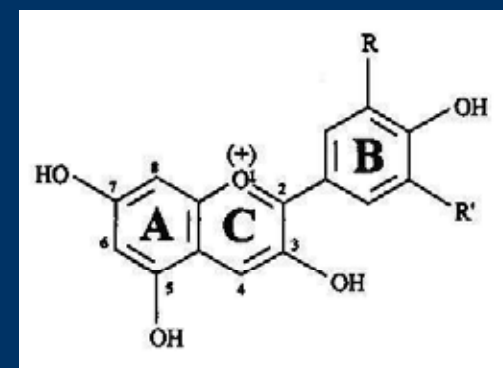
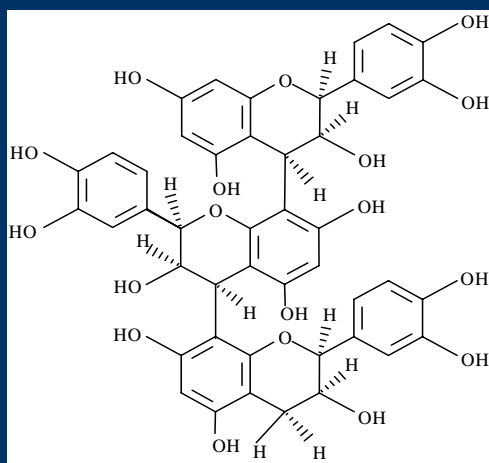
13-15 marzo



- Colore fondamentale parametro caratterizzante i vini rossi
- Conoscere e gestire le reazioni della frazione fenolica
- Gestire la macerazione in funzione di:
 - a) Tempo
 - b) Temperatura
 - c) ossigeno

PRINCIPALI COMPOSTI FENOLICI DELLE UVE E DEI VINI ROSSI

- ACIDI FENOLICI
- FLAVANI
- ANTOCIANI
- TANNINI CONDENSATI

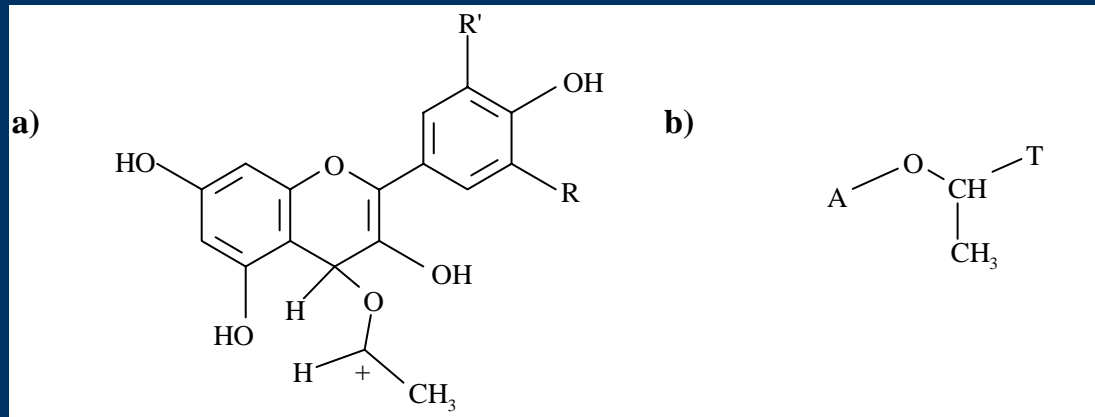


1. R=R'=OH; Delfinidina
2. R=R'=OCH₃; **Malvidina**
3. R=OH, R'=H; Cianidina
4. R=OCH₃, R'=H; Peonidina
5. R=OCH₃, R'=OH; Petunidina

Percentuali variabili in
funzione del vitigno

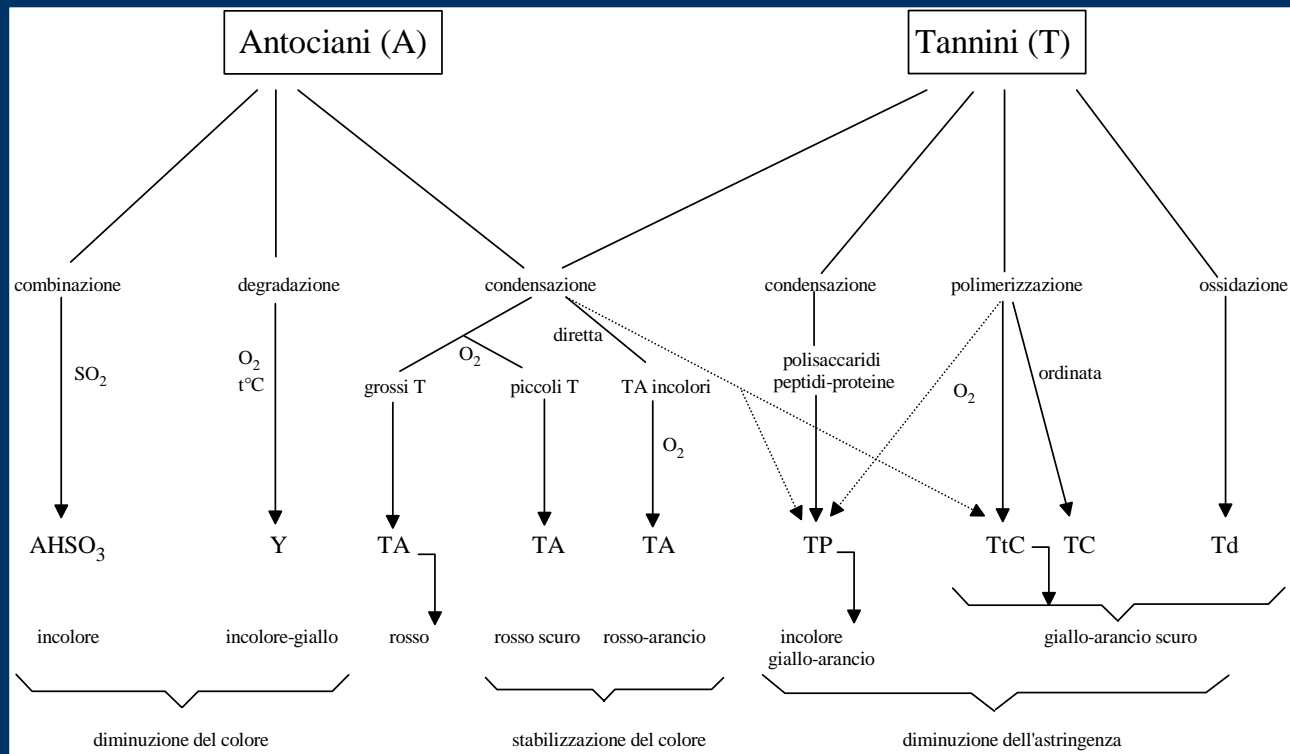
REAZIONI TRA TANNINI ED ANTOCIANI

- Condensazione diretta A-T o T-A
- Condensazione indiretta con ponte etile



RUOLO DELL'OSSIGENO

- attività dei lieviti
- equilibri gustativi ed aromatici
- stabilizzazione dello stato colloidale
- **reazioni a carico dei polifenoli
(chimiche ed enzimatiche)**



Y: prodotti di degradazione degli antociani (acidi fenolici). **TA:** combinazioni tannini-antociani.

TP: combinazioni tannini-polisaccaridi e tannini-proteine. **TtC:** tannini molto condensati. **TC:** tannini condensati. **Td:** tannini degradati.

EFFETTI DELL'OSSIGENO SUI COMPOSTI FENOLICI

- Degradazione degli antociani
- Ossidazione violenta e precipitazioni
- Stabilizzazione tannini *vs* antociani

Degradazione ossidativa degli antociani

Conduce ad una polimerizzazione via *o*-chinoni e semichinoni, ma può condurre anche a rottura dell'eterociclo e formazione di acidi benzoici.

La reattività degli antociani alla formazione di radicali sull'anello B è legata alla presenza di sostituenti su quest'ultimo: così la malvidina, con i suoi metossili, è meno soggetta all'ossidazione rispetto alla cianidina, per la quale i due ossidrili risultano essere facilmente attaccabili.

Il meccanismo di degradazione è legato ad un effetto sinergico di temperatura, ossigeno e altri fattori (luce, catalizzatori...), che portano gli antociani all'ossidazione e alla decolorazione.

- Negli ultimi anni sono state realizzate alcune ricerche riguardanti l'effetto dell'ossigeno in macerazione sulla stabilizzazione del colore.
- Sono stati evidenziati gli effetti positivi dell'ossigenazione sulle frazioni fenoliche, tuttavia risulta difficile gestire e monitorare l'ossigeno in questa fase tecnologica. E' altresì difficile discriminare durante una macerazione i diversi effetti dell'ossigeno.
- Interessanti sono gli effetti del gradiente crescente di temperatura in macerazione sulla frazione fenolica (fino a 40 ° C)
- **Risulta interessante quindi studiare il ruolo dell'ossigeno nelle reazioni chimiche di stabilizzazione del colore in fase di macerazione**

Principale bibliografia sull'argomento

- *Silva e Lambri, Analytica Chimica Acta, 2006*
- *Silva et al., Industrie delle Bevande, 2002*
- *Silva et al., Vignevini, 2000*
- *Silva et al., Industrie delle Bevande, 1999*
- *Di Stefano et al., vinidea.net, 2003*
- *Sablayrolles, Vignevini 2000*
- *Sablayrolles, Sciences des Aliments, 1986*
- *Feuillat, Revue des Oenologues, 1997*
- *Gerbaux, Reue des Oenologues, 1993*
- *Gerbaux et al., Revue Francaise d'Oenologe, 1997*
- *Gerbaux et al., vinidea.net, 2002*
- *Gerbaux, convegno polifenoli, 1998*
- *Fulcrand et al., AJEV, 2006*

A seguito di esperienze dirette svolte negli scorsi anni, e alla luce di quanto riportato nella letteratura scientifica sull'argomento risulta interessante valutare l'impiego di tecniche di macerazione ed i loro effetti sul colore (effetto di stabilizzazione del colore tannini/antociani/macromolecole e colloidali stabili):

- in funzione dell'ossigeno aggiunto
- in funzione della composizione del mezzo (etanolo, CO₂, qualità e quantità delle sostanze fenoliche)
- interazione dell'ossigeno con altri fattori (T°, tannini esogeni)

OBIETTIVO

parziale stabilizzazione del colore in fase di macerazione/fermentazione



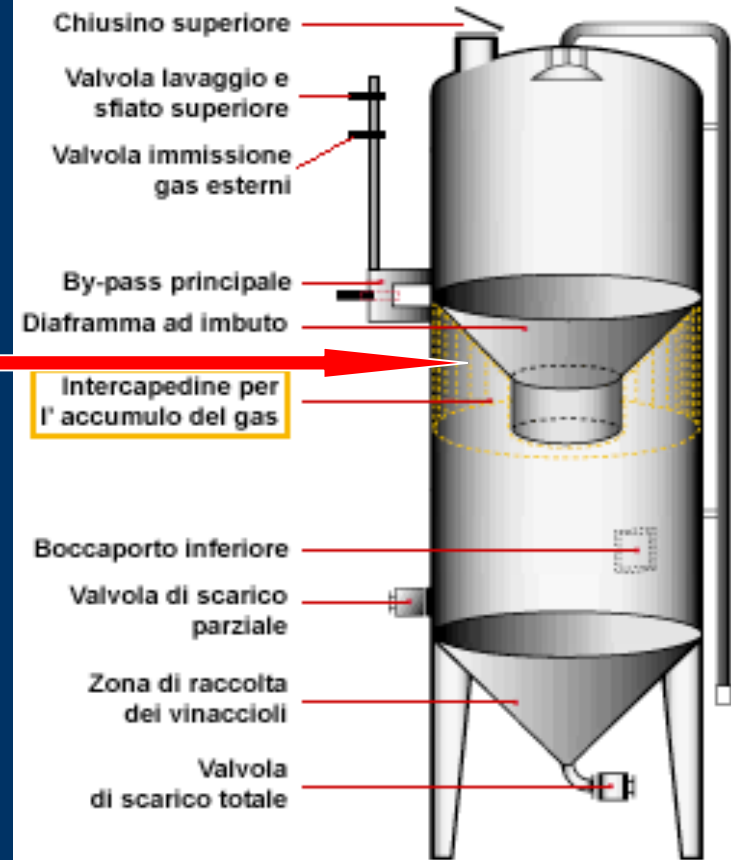
METODOLOGIA



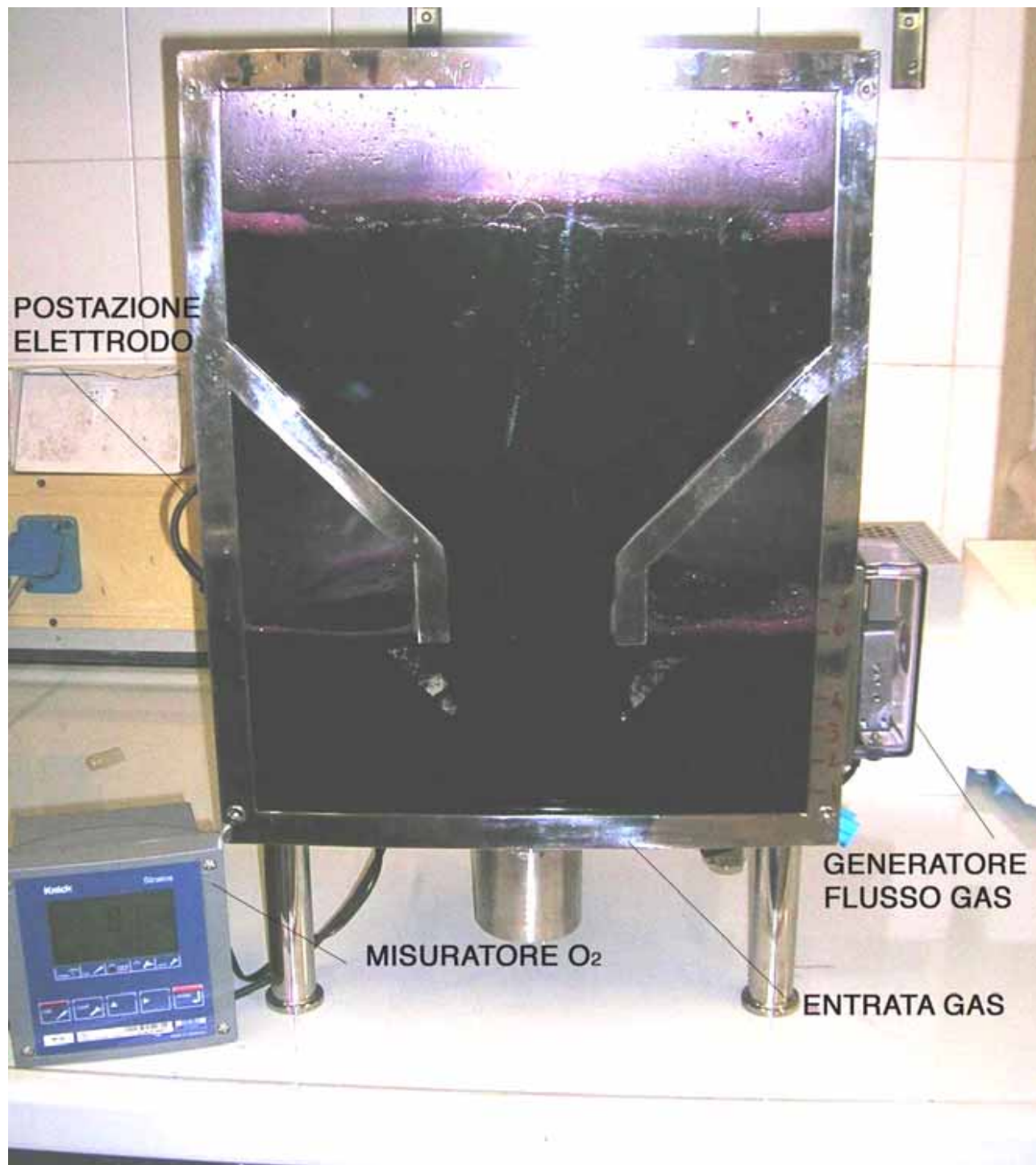
- Vino rossissimo
- Gas tecnici (Aria, Anidride carbonica, Azoto)
- Microvinificatore con imbuto capovolto (*Ganimede*)
- Microvinificatore tradizionale senza imbuto
- Misuratore di ossigeno in linea
- Riferimento ai tempi reali di macerazione
- Analisi polifenoli



sovrapressione



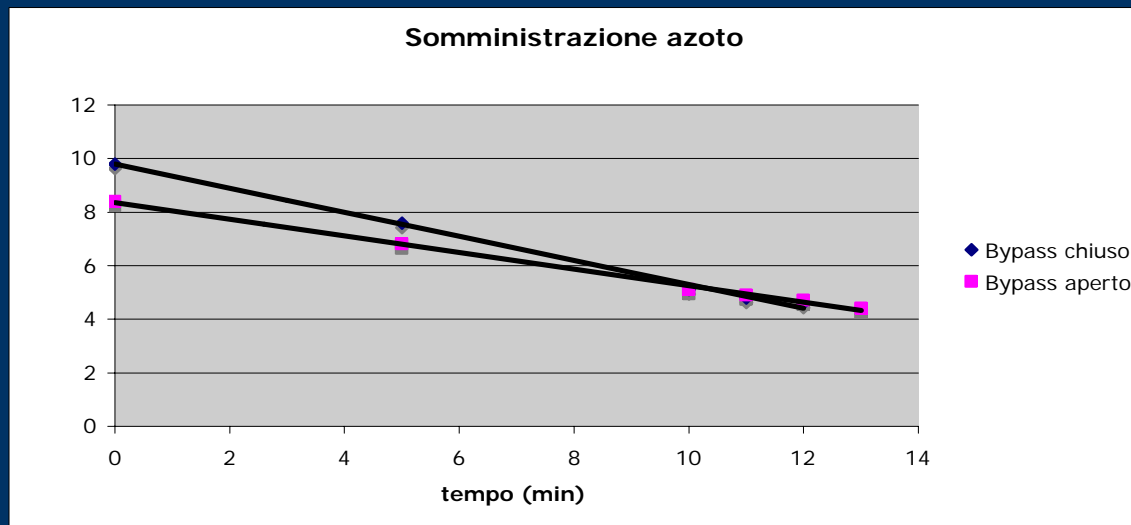
Proporzionalità tra pressione e solubilità



PROVE DI SOLUBILITÀ DEL GAS

Con “By-pass chiuso” aumenta la velocità di solubilizzazione:

- Maggiore superficie di scambio gas-liquido
- Accumulo di gas aggiunto nell’intercapedine con minore perdita



Legge di Henry

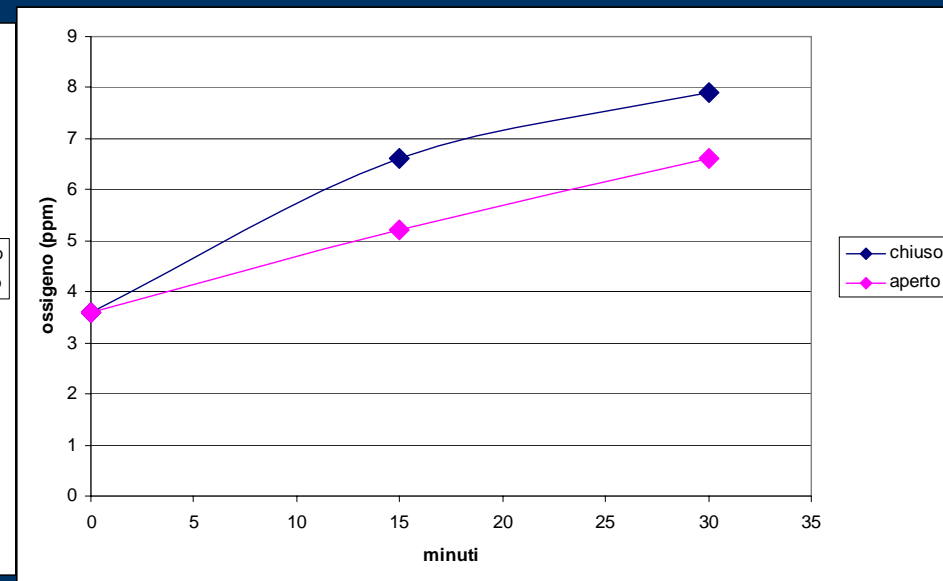
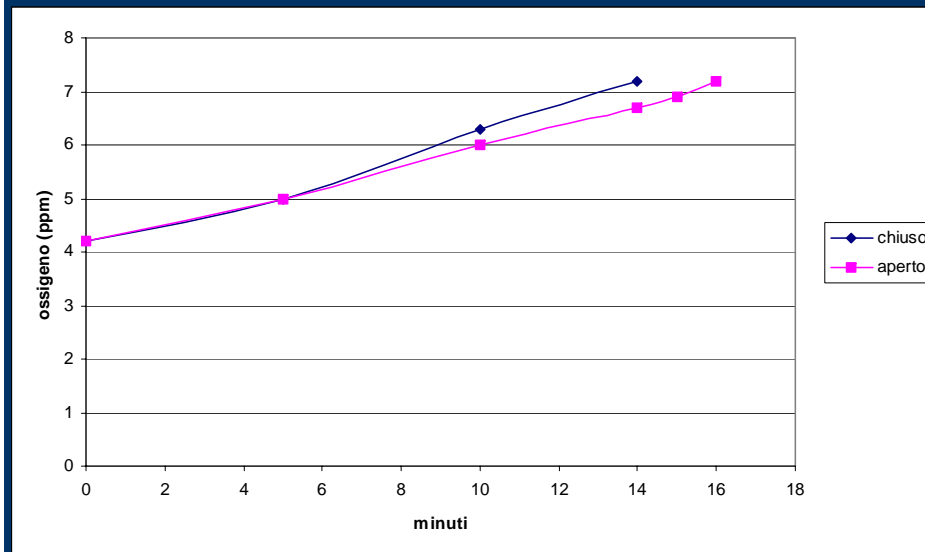
$$p_i = H(T) x_i$$

p_i = pressione parziale

x_i = frazione molare

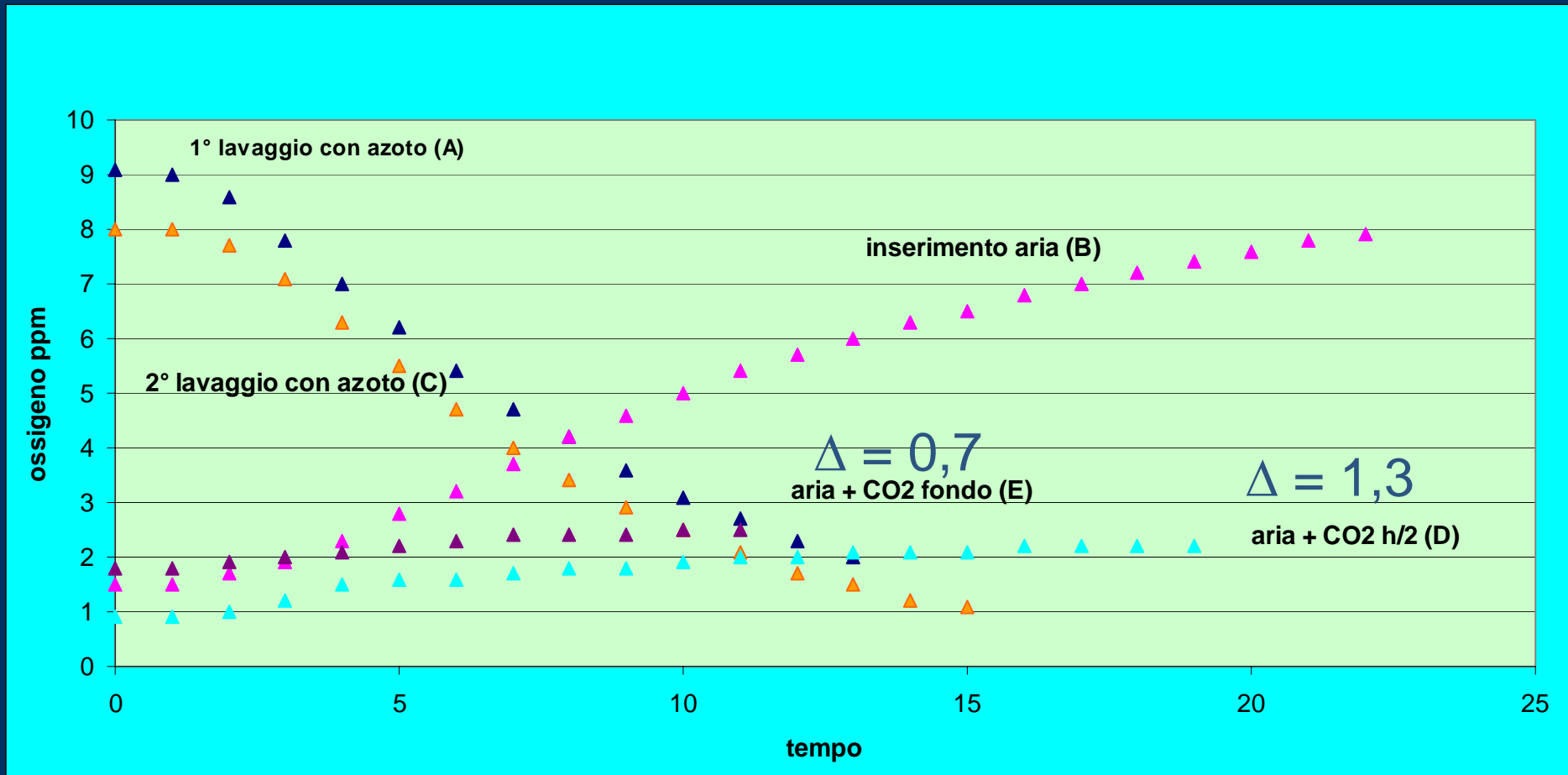
$H(T)$ = costante (temperatura)

Un gas che esercita una pressione sulla superficie di un liquido, vi entra in soluzione finché avrà raggiunto in quel liquido la stessa pressione che esercita sopra di esso



EFFETTO DELL'ANIDRIDE CARBONICA

- Minore solubilità dell'ossigeno in presenza di CO_2
- Differenze di solubilità in funzione dell'altezza delle immissioni



- Nel serbatoio senza imbuto sono maggiori i fenomeni di strippaggio provocati dalla CO₂ di fermentazione
- Questo effetto si ripercuote anche sui tempi di solubilizzazione dei gas
- Con la camera sottostante l'imbuto sono gestibili diversi gas tecnici in funzione di specifiche esigenze

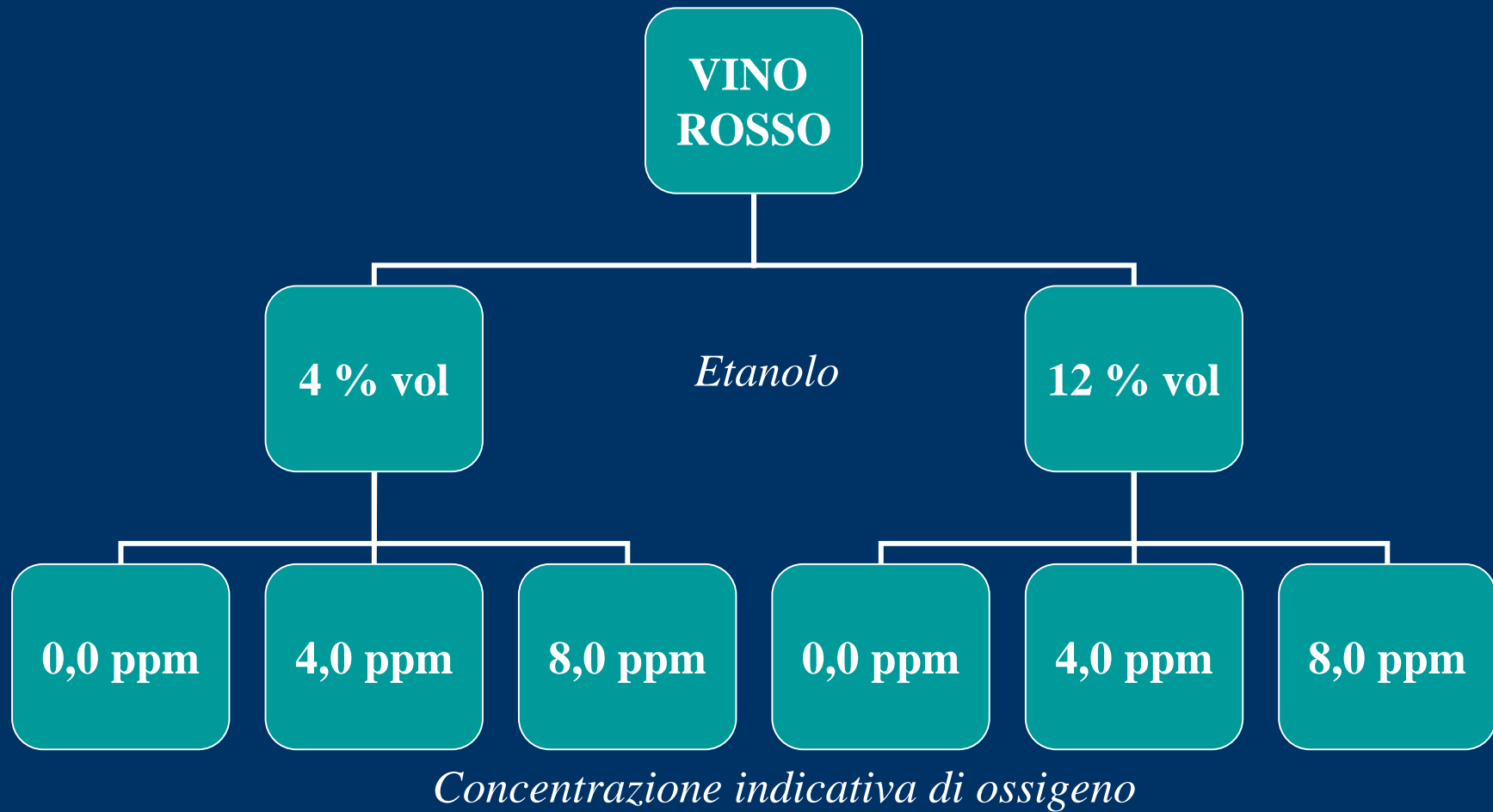
PARAMETRI CONSIDERATI

(facilmente realizzabili anche nel laboratorio della cantina)

- Densità ottiche a 280, 420, 520 e 620 nm
- Intensità Colorante (IC)
- Indice dei Pigmenti Polimerizzati (Ipp)
- Antociani decolorabili con SO₂

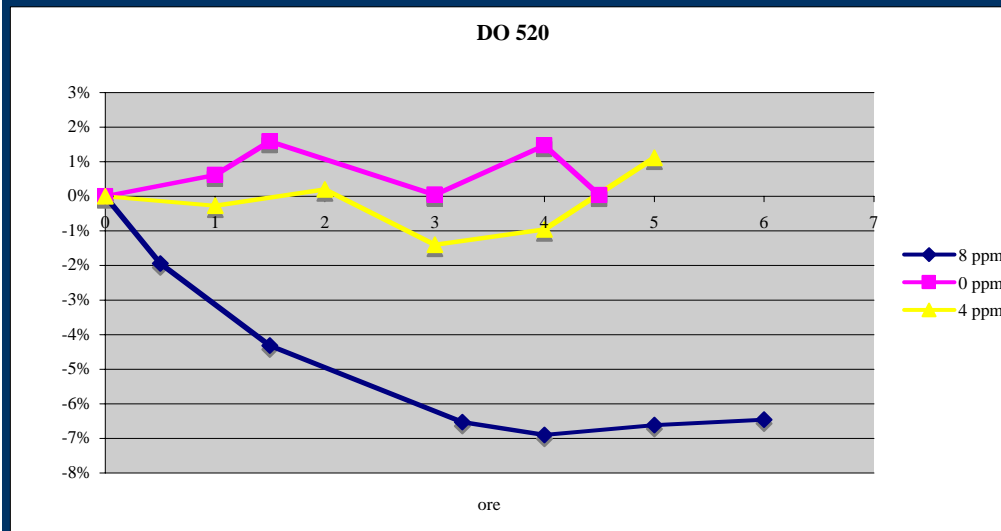
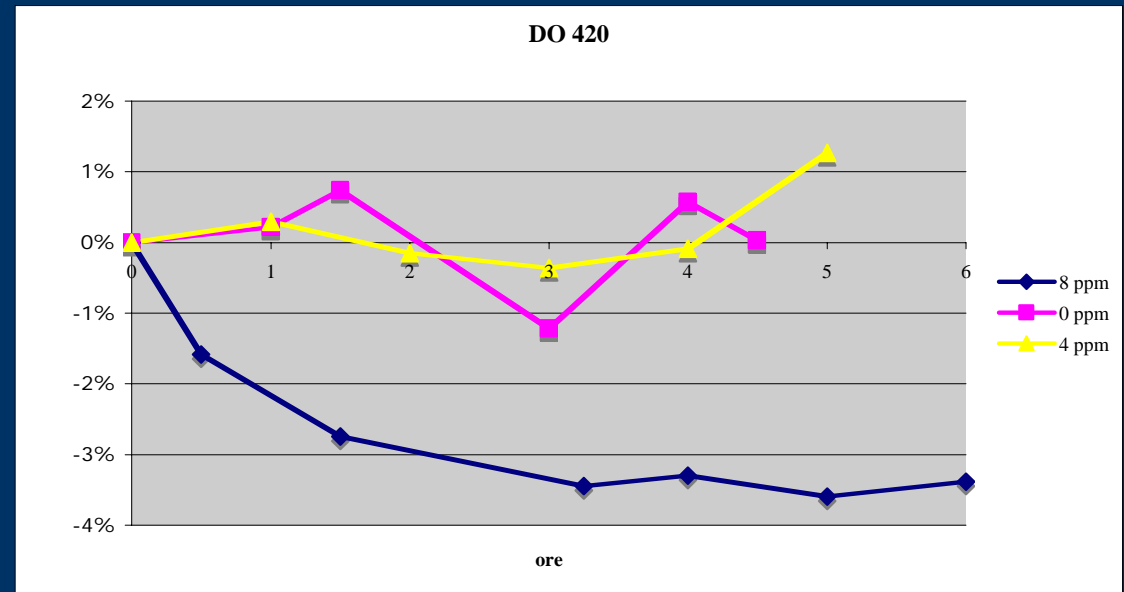
Effetti dell'ossigeno, in soluzioni
modello, con esclusione delle variabili
di macerazione

Schema prove

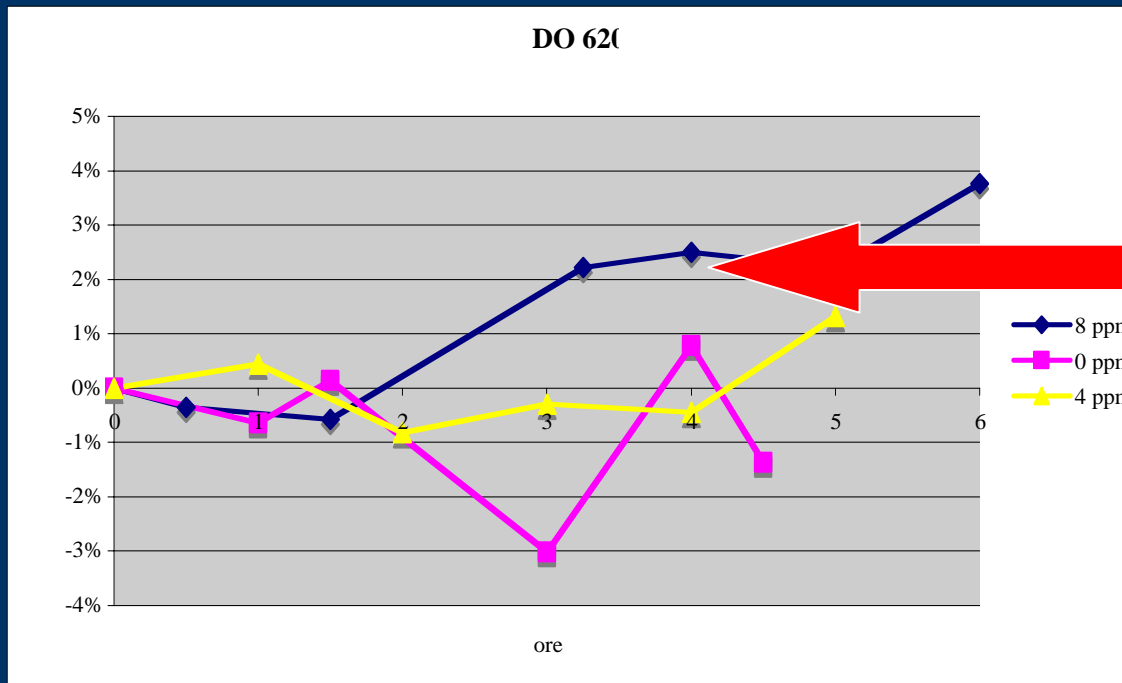


RISULTATI

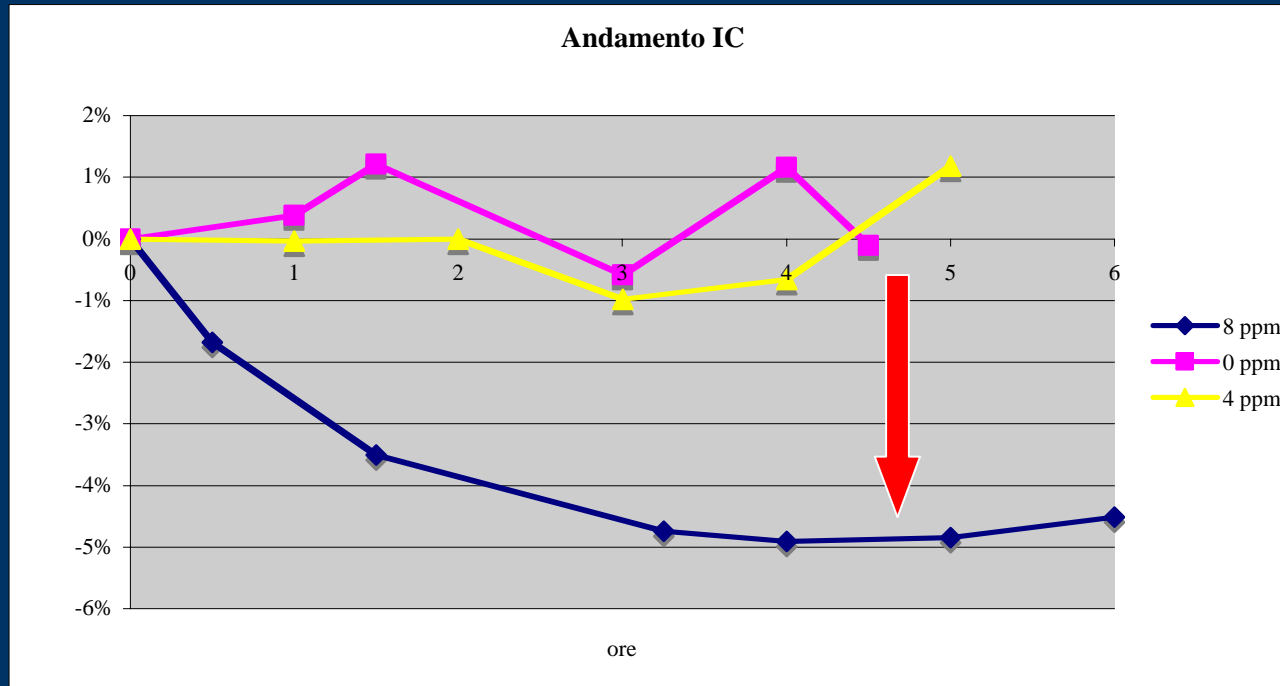
Prove a 4% vol



prova "8 ppm": calo sensibile
delle D.O. 420 e 520 nm



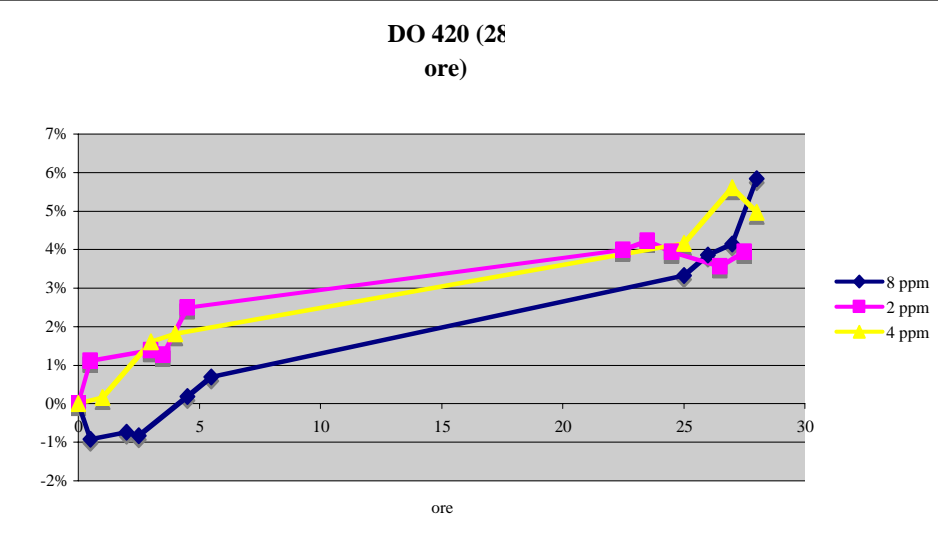
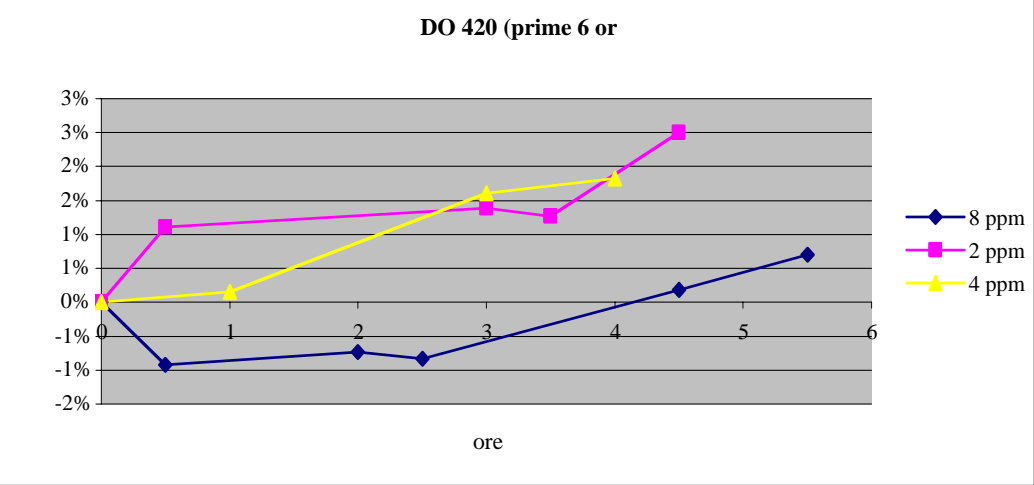
Aumento della assorbanza a 620 nm nella prova “8 ppm”



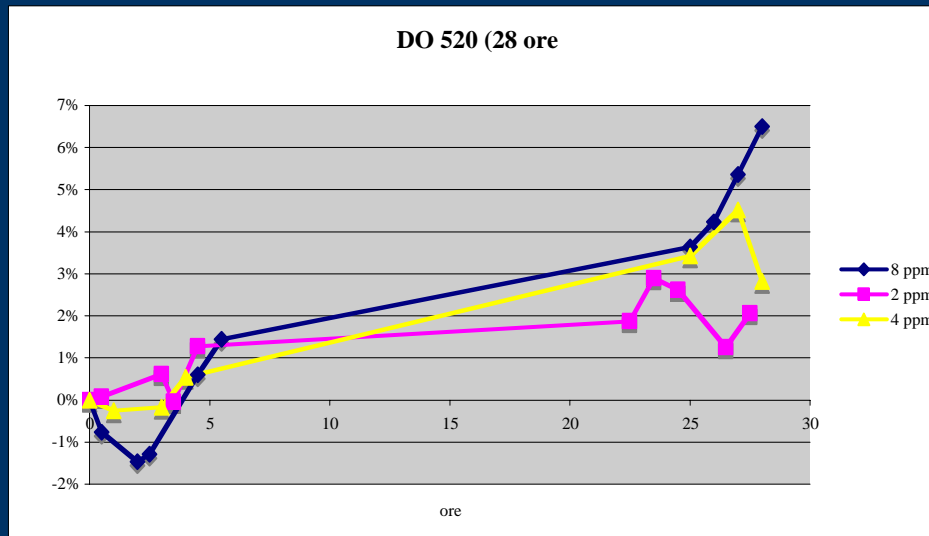
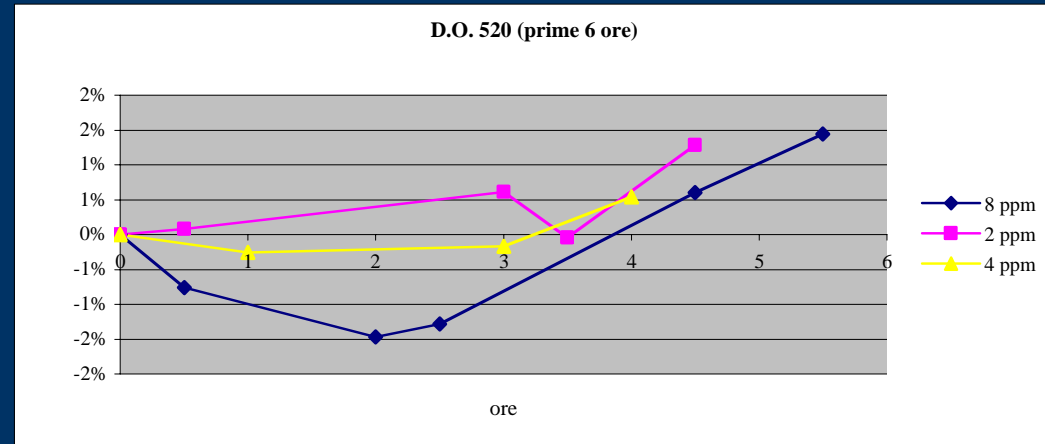
con saturazione di ossigeno e bassa concentrazione di etanolo, si manifesta una perdita di IC

Prove a 12% vol

Valori in significativo aumento per la DO 420 nm in tutte le serie

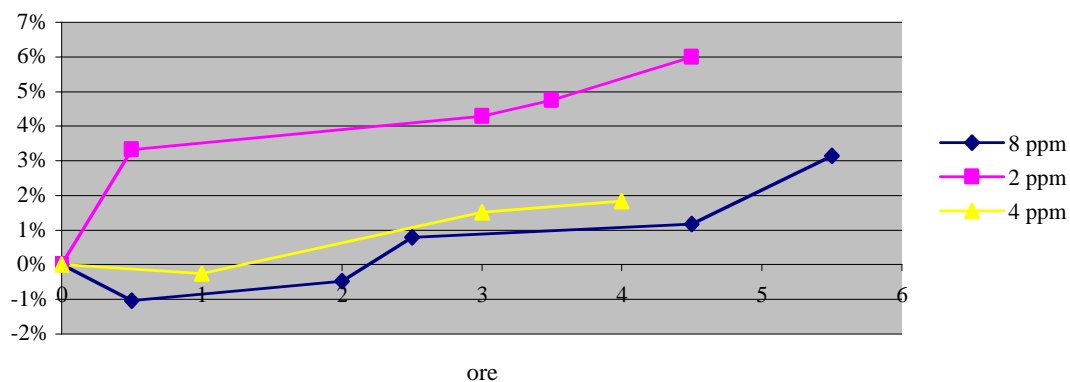


Particolare aumento nella prova “8 ppm”

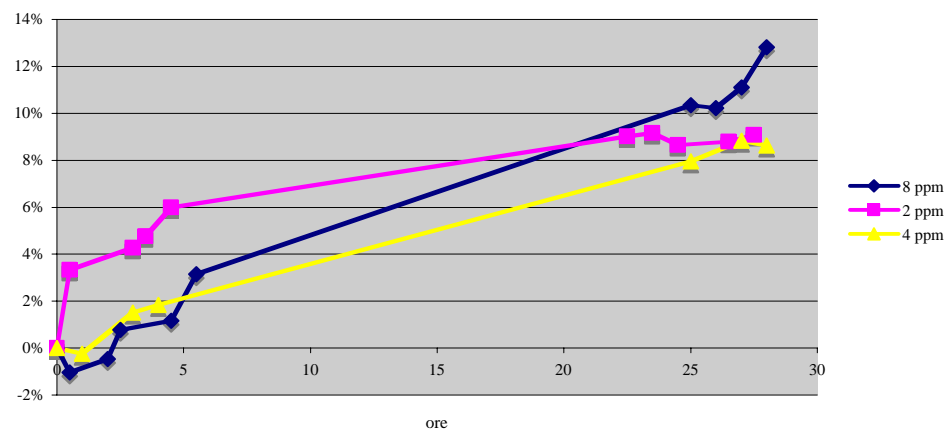


Aumento notevole della DO 620 in tutte le prove, più marcato con la saturazione di O₂

D.O. 620 (prime 6 ore)

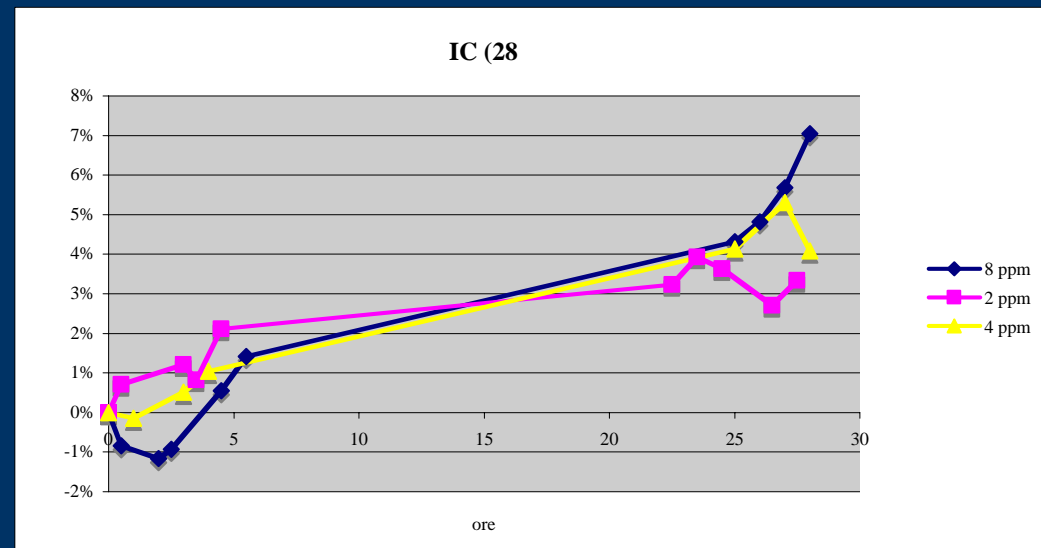
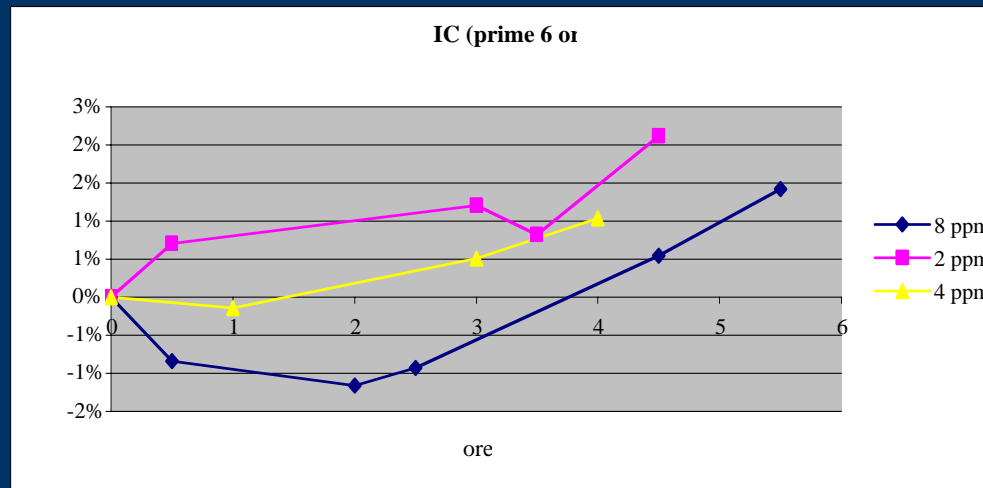


DO 620 (28 ore)



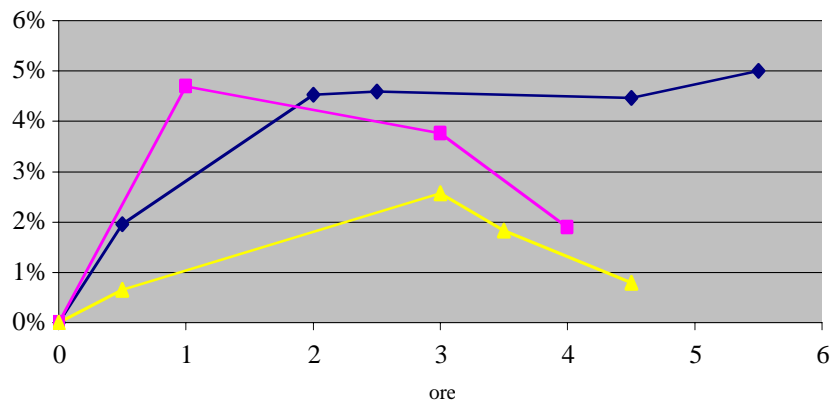
Prime sei ore: aumenti maggiori di IC con minore concentrazione di O₂

28 ore: aumenti maggiori di IC per maggiore concentrazione di O₂

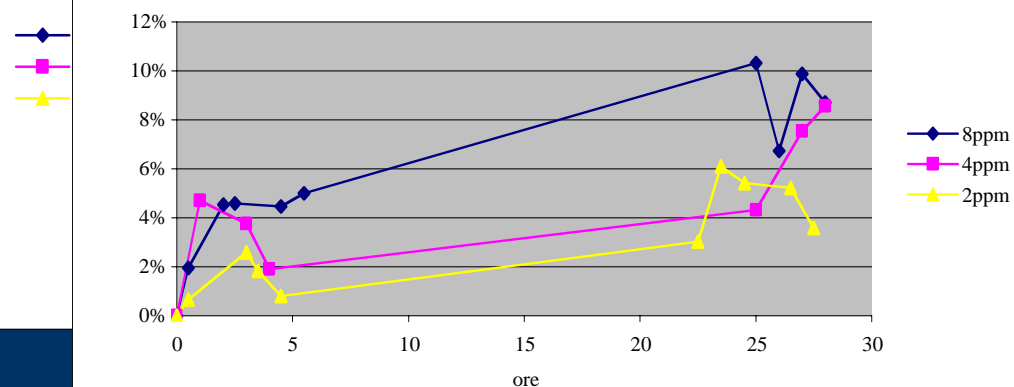


Variazioni positive in tutte le prove per Ipp

Aumento % IPP(prime 5t

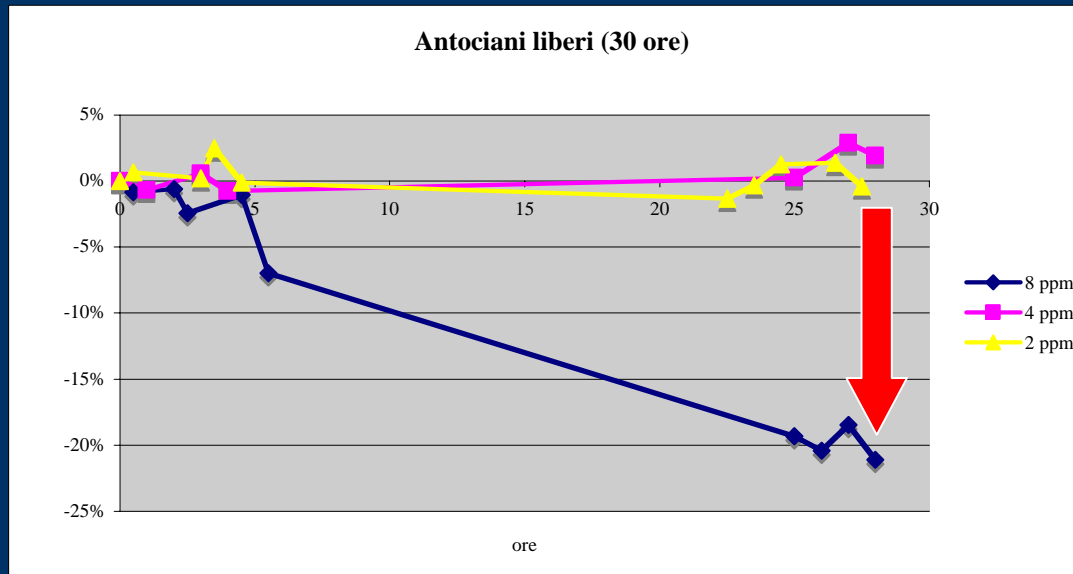


Aumento % IPP (28 o



Gli andamenti sono di difficile interpretazione, anche se si può ipotizzare proporzionalità tra il livello di O_2 e l'aumento di questo indice di stabilizzazione del colore. Probabile combinazione tannino/antociano

Calo consistente di antociani nella prova a saturazione di ossigeno



Degradazione o condensazione?

- Non si può escludere un parziale fenomeno di degradazione ossidativa del colore, in condizioni però di saturazione, non verificabili in fermentazione/macerazione.
- Si può quindi ipotizzare una gestione favorevole dell'ossigeno, in funzione del tempo, in condizioni reali di cantina

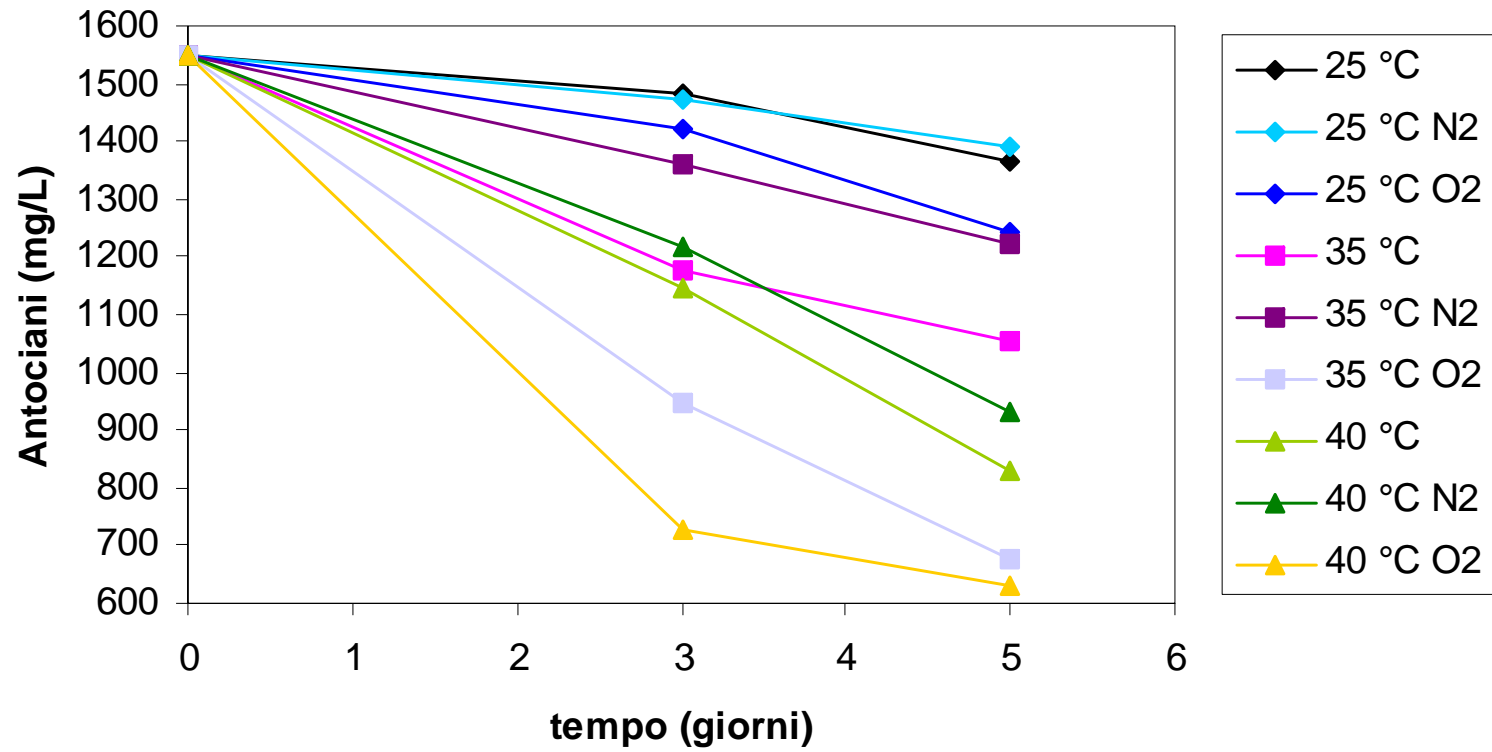
- Effetto protettore del solvente (a concentrazioni relativamente alte di etanolo) sulle sostanze fenoliche
- Maggiore reattività con maggiore quantità di O₂ disciolto

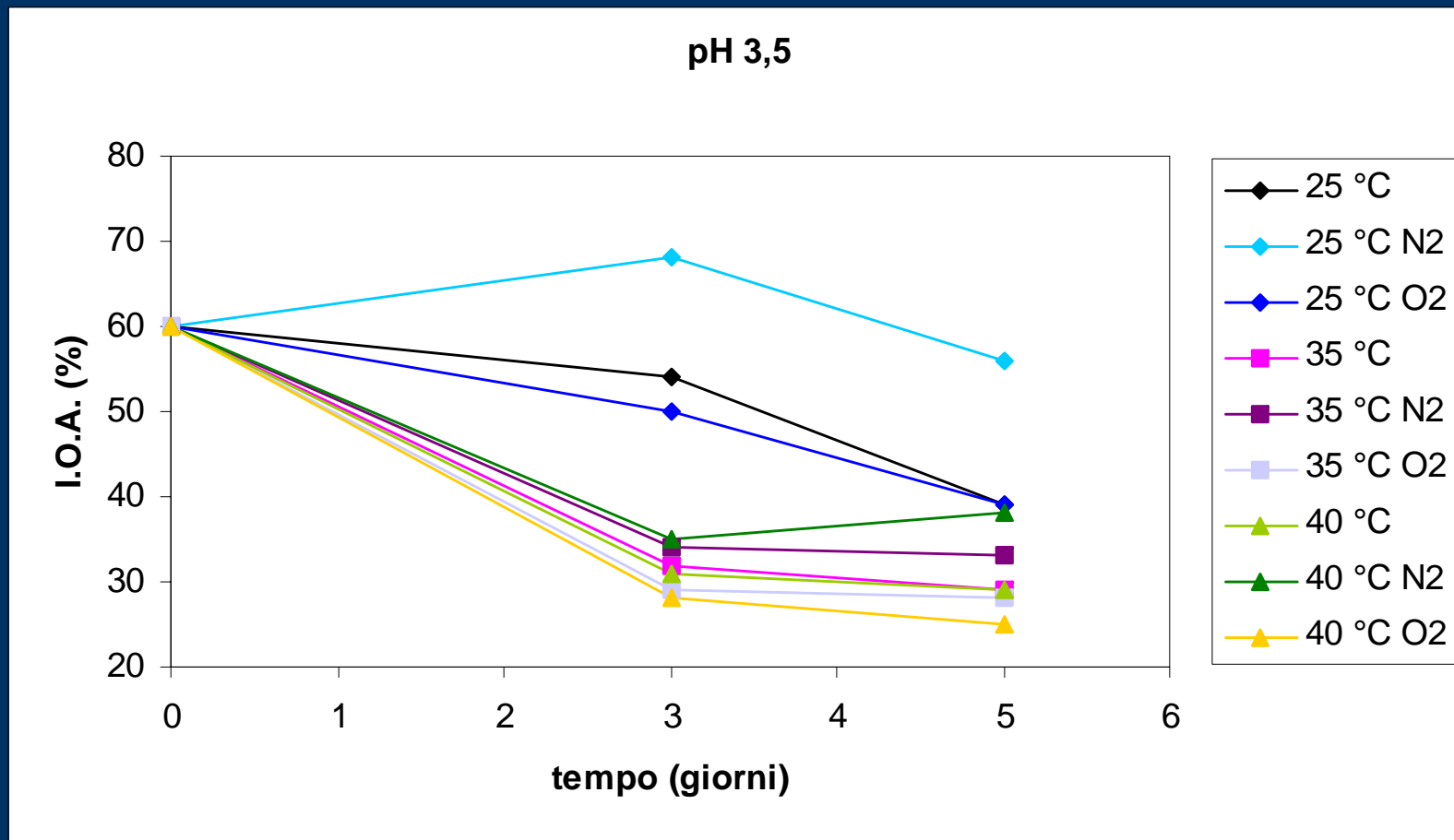
- L'effetto dell'anidride carbonica è significativo, tuttavia si riesce a solubilizzare l'ossigeno anche in fase fermentativa; tale tecnica deve essere gestita nel tempo per favorire una parziale stabilizzazione del colore in macerazione/fermentazione
- Considerato l'effetto della CO₂ sulla solubilizzazione dell'ossigeno, risulta maggiore il ruolo stabilizzante dell'ossigeno nella fase di macerazione post-fermentativa
- Il sistema di dosaggio deve essere sicuro e bisogna utilizzare impianti che limitano le perdite del gas tecnico introdotto

INTERAZIONE OSSIGENO E TEMPERATURA

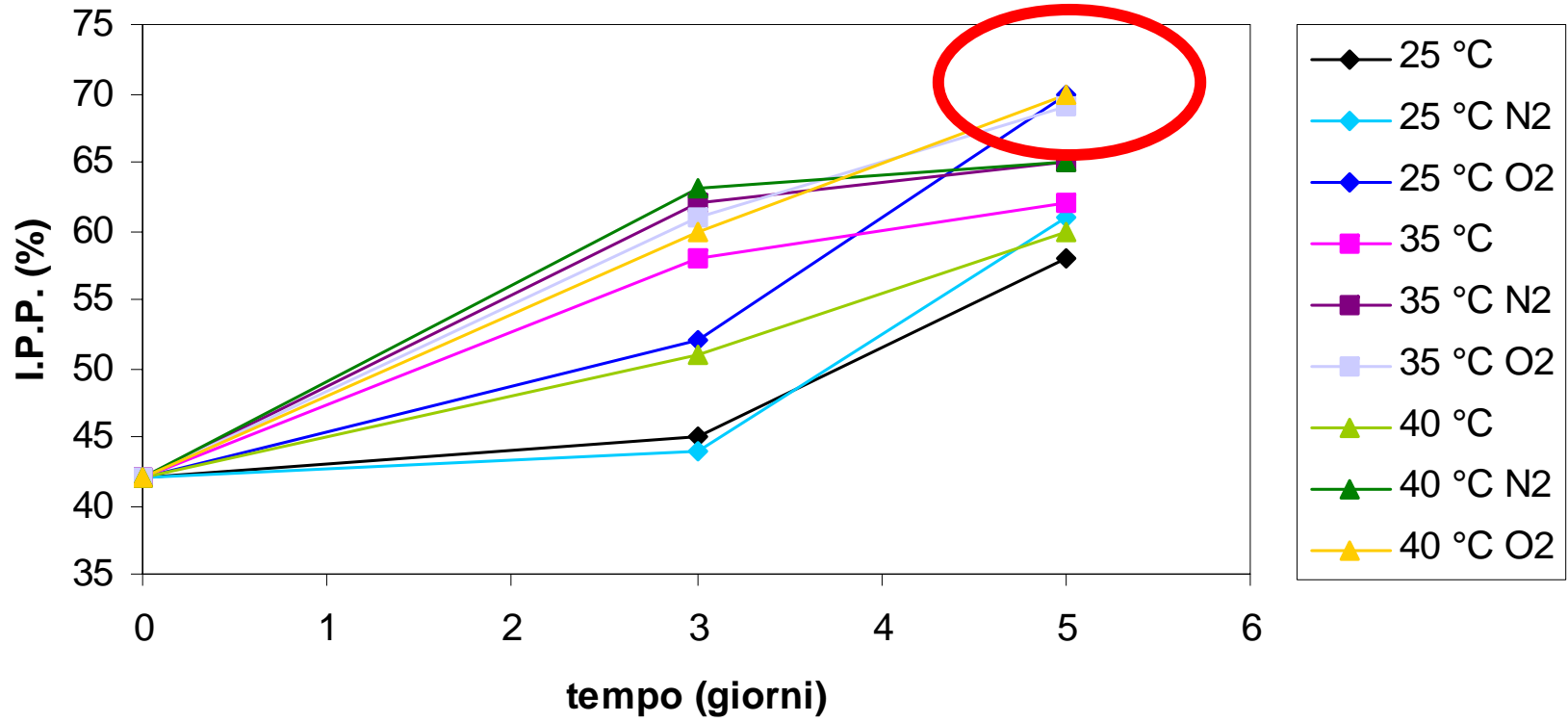
esperienze in soluzioni modello

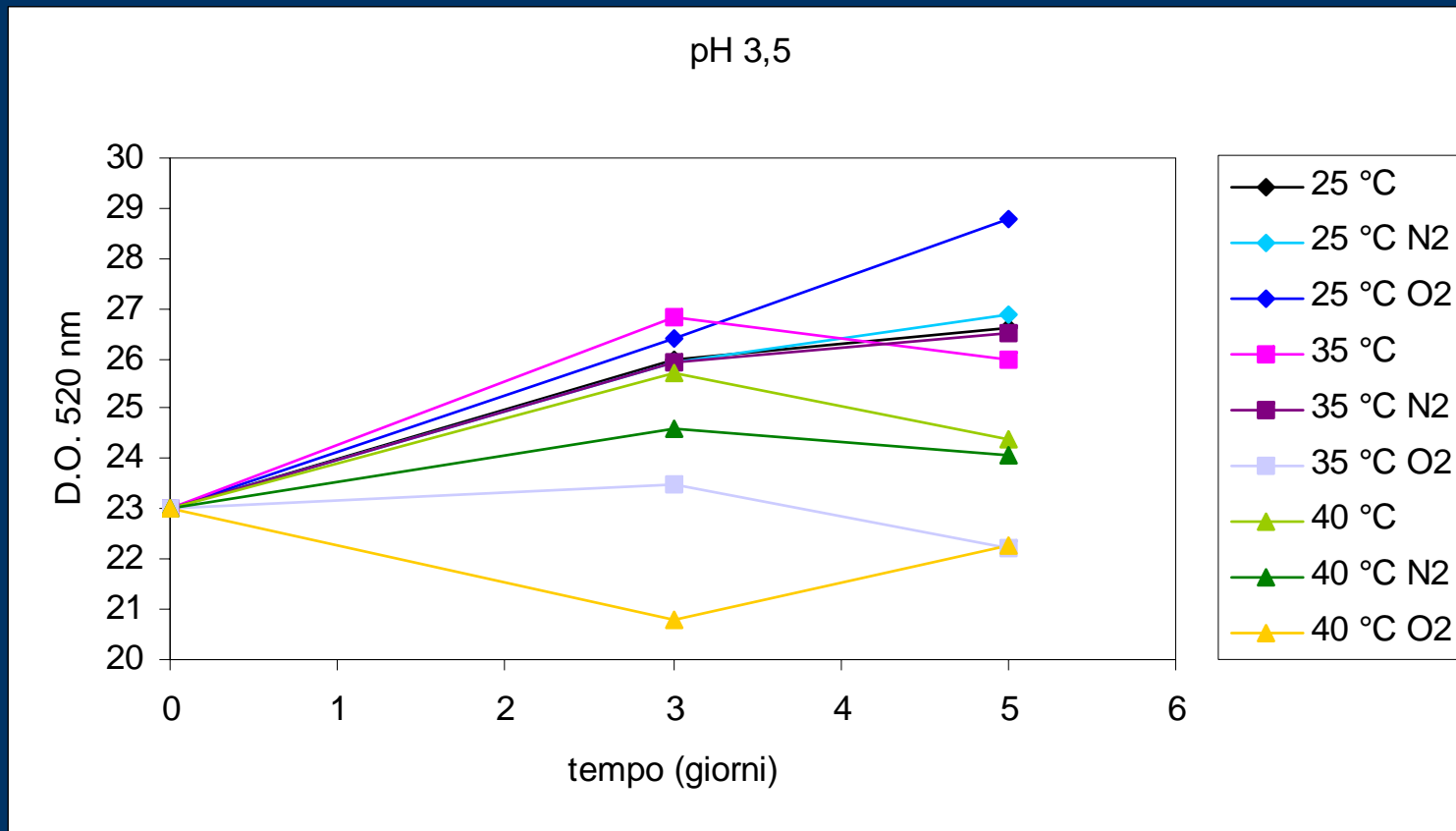
pH 3,5





pH 3,5





Sembra essere più importante il ruolo dell'ossigenazione rispetto alla temperatura, sulla stabilizzazione del colore

La gestione ragionata dei gas tecnici in macerazione consente di esaltare le caratteristiche qualitative dell'uva, limitando l'utilizzo di coadiuvanti esogeni

Combinazione tra ossigeno, temperatura e tannino esogeno

esperienze tecnologiche

Quanto ossigeno e come dipende da:

- consumo lieviti (da 5 a 10 mg/L)
- consumo per attività enzimatiche (anche 100 mg/L)
- cinetiche chimiche

E' difficile discriminare gli effetti

Bisogna essere certi di dare una quantità verosimile con sistemi che evitano la dispersione del gas fornito, bisogna provocare l'ottima dissoluzione del gas (pressione, superficie)

La flessibilità operativa deve permettere di gestire in momenti diversi "riduzione" (più facile) e ossigenazione (più difficile ma non impossibile)

Tabella 1

	Tipo di Prova
Merlot	
<i>Test</i>	<i>I^{mo} gg</i> : ammostamento, T di fermentazione 27°C; dal 2 ^{do} al 4 ^{to} gg 1 rimontaggio giornaliero.
<i>Red</i>	<i>I^{mo} gg</i> : pre-saturazione con CO ₂ , ammostamento, T di fermentazione 27°C; dal 2 ^{do} al 4 ^{to} gg 1 rimontaggio al giorno.
<i>Ox</i>	<i>I^{mo} gg</i> : ammostamento, T di fermentazione 27°C; dal 2 ^{do} al 4 ^{to} gg dosaggio giornaliero di circa 10 mg/L di O ₂ .
<i>Ox + Tan</i> <i>23 °C</i>	<i>I^{mo} gg</i> : ammostamento + 10 g/hL di tannino, T di fermentazione 23°C; dal 2 ^{do} al 4 ^{to} gg dosaggio giornaliero di circa 10 mg/L di O ₂ .
<i>Ox + Tan</i> <i>34 °C</i>	<i>I^{mo} gg</i> : ammostamento + 10 g/hL di tannino, T di fermentazione 34°C; dal 2 ^{do} al 4 ^{to} gg dosaggio giornaliero di circa 10 mg/L di O ₂ .
Cabernet	
<i>Test</i>	<i>I^{mo} gg</i> : ammostamento, T di fermentazione 27°C; dal 2 ^{do} al 4 ^{to} gg 1 rimontaggio giornaliero.
<i>Ox 28 °C</i>	<i>I^{mo} gg</i> : ammostamento, T di fermentazione 28°C; dal 2 ^{do} al 4 ^{to} gg dosaggio giornaliero di circa 10 mg/L di O ₂ .
<i>Ox 34 °C</i>	<i>I^{mo} gg</i> : ammostamento, T di fermentazione 34°C; dal 2 ^{do} al 4 ^{to} gg dosaggio giornaliero di circa 10 mg/L di O ₂ .
Per ogni prova di entrambe le varietà sono stati effettuati due campionamenti giornalieri, uno al mattino e uno alla sera, di mosto-vino.	

I grafici che seguono vanno valutati anche nel tempo, questo amplia le possibilità di utilizzo dei fattori di macerazione per la produzione di vini diversi

Variabili studiate:

➤ ossigenazione

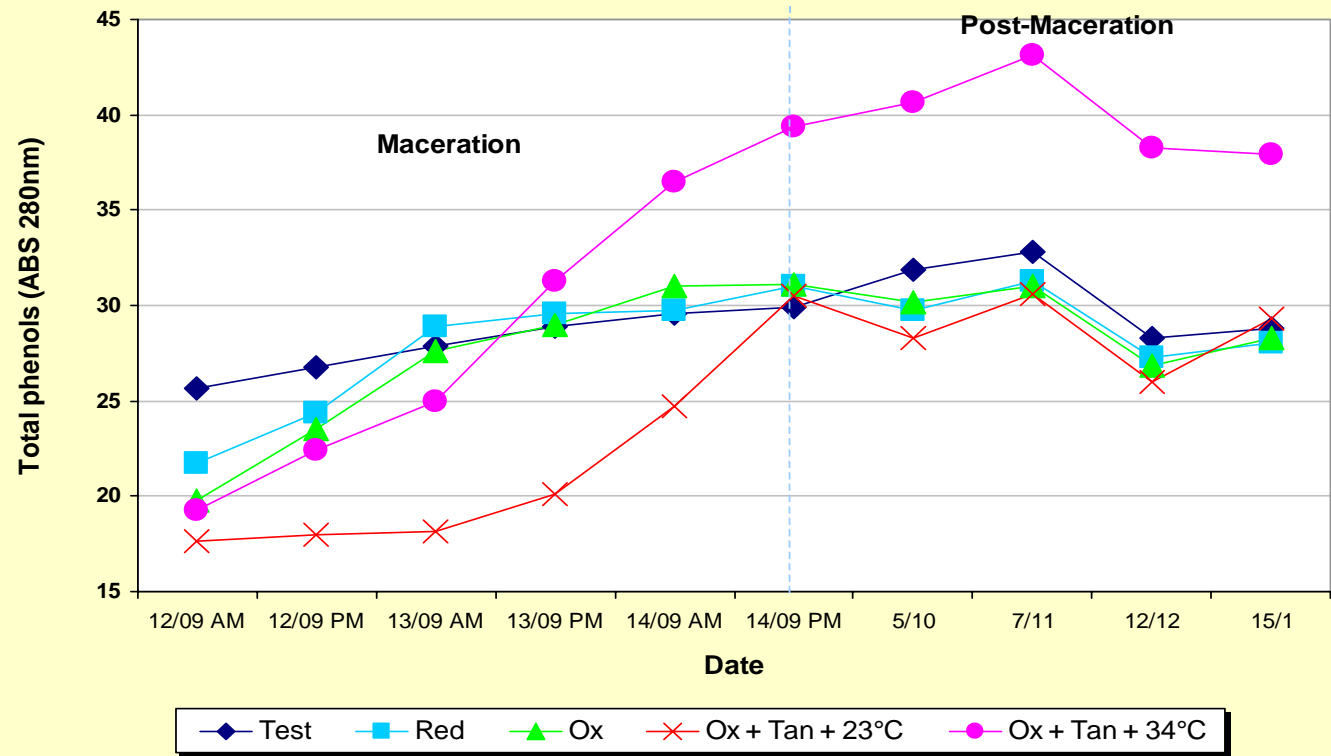
➤ riduzione

➤ temperatura

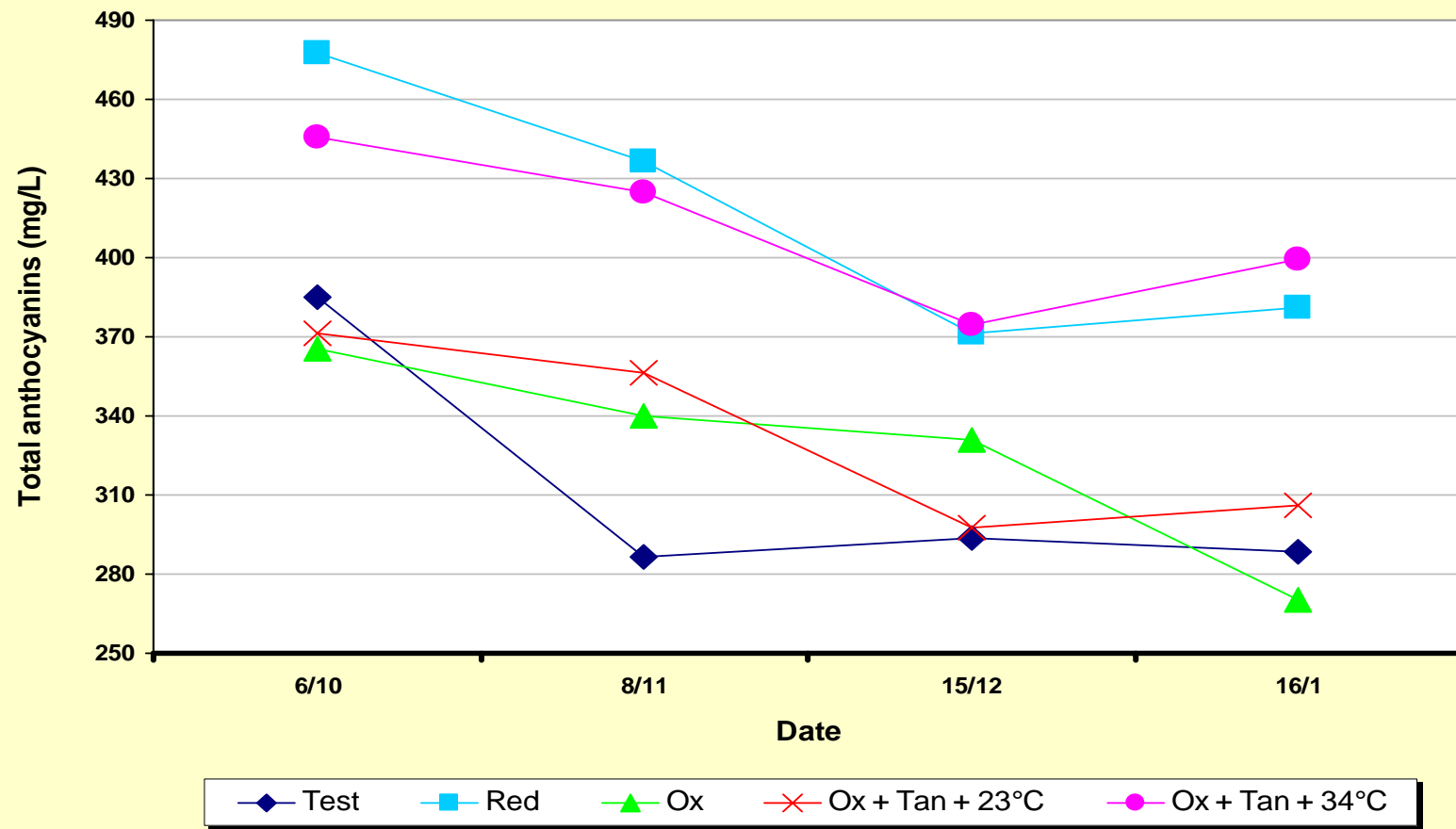
➤ tannino esogeno

Secondo alcuni ricercatori (Gerbaux et al.) il trattamento finale a 40 ° C elimina la laccasi

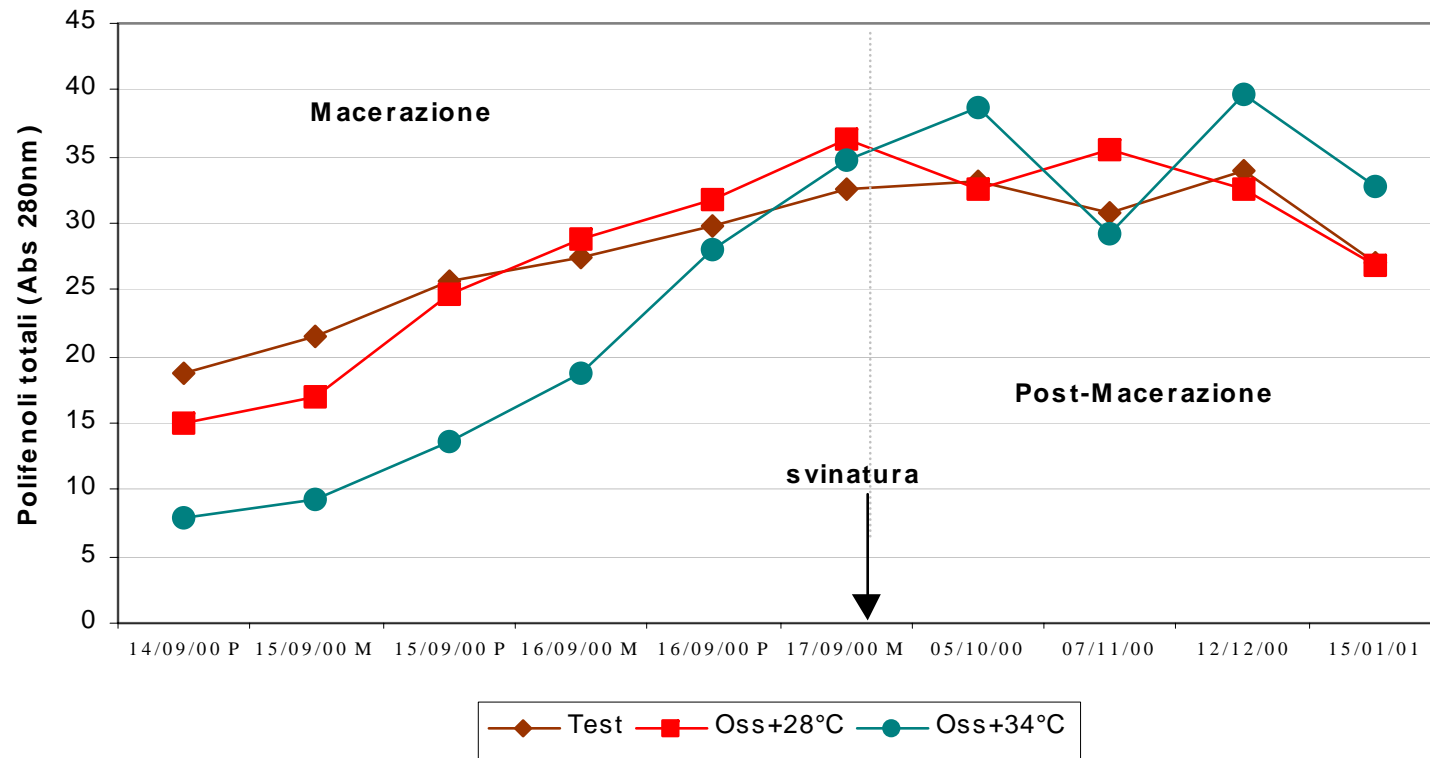
Merlot



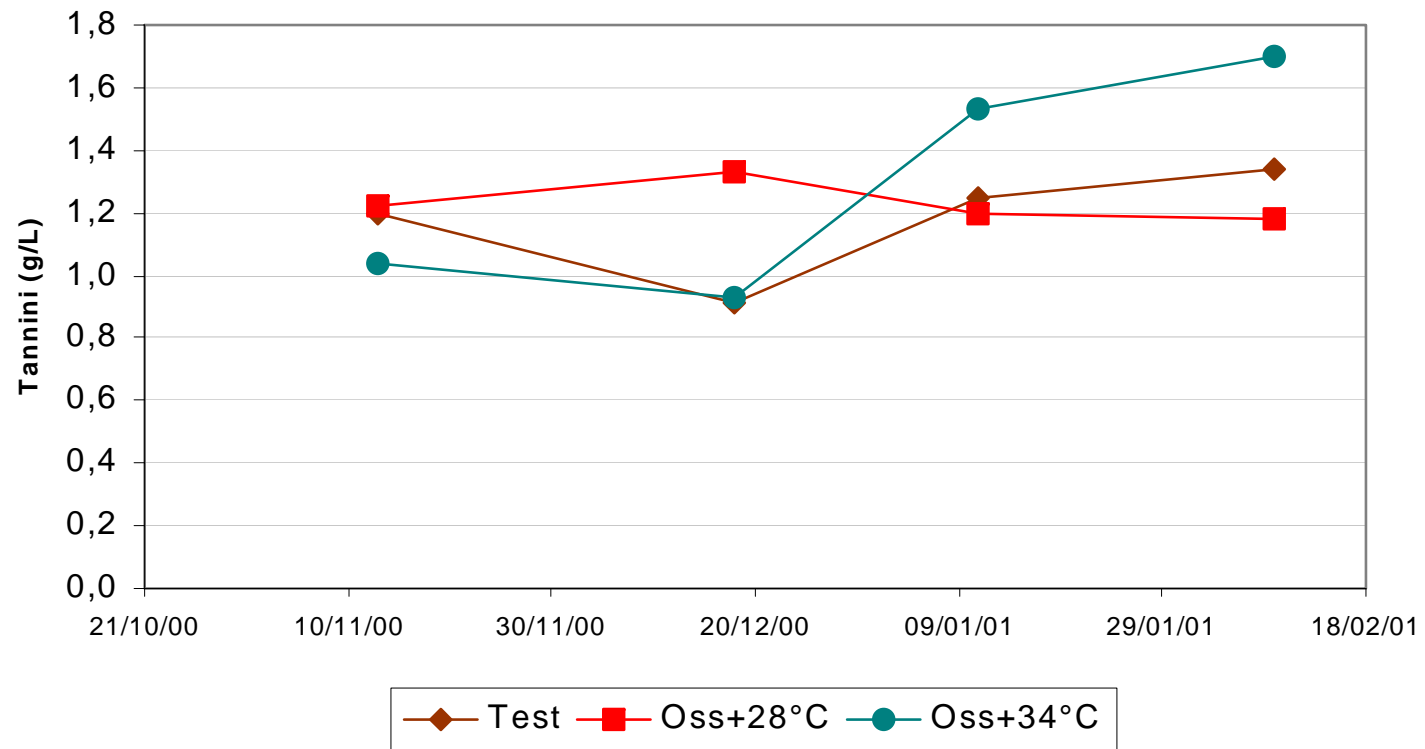
Merlot - wine



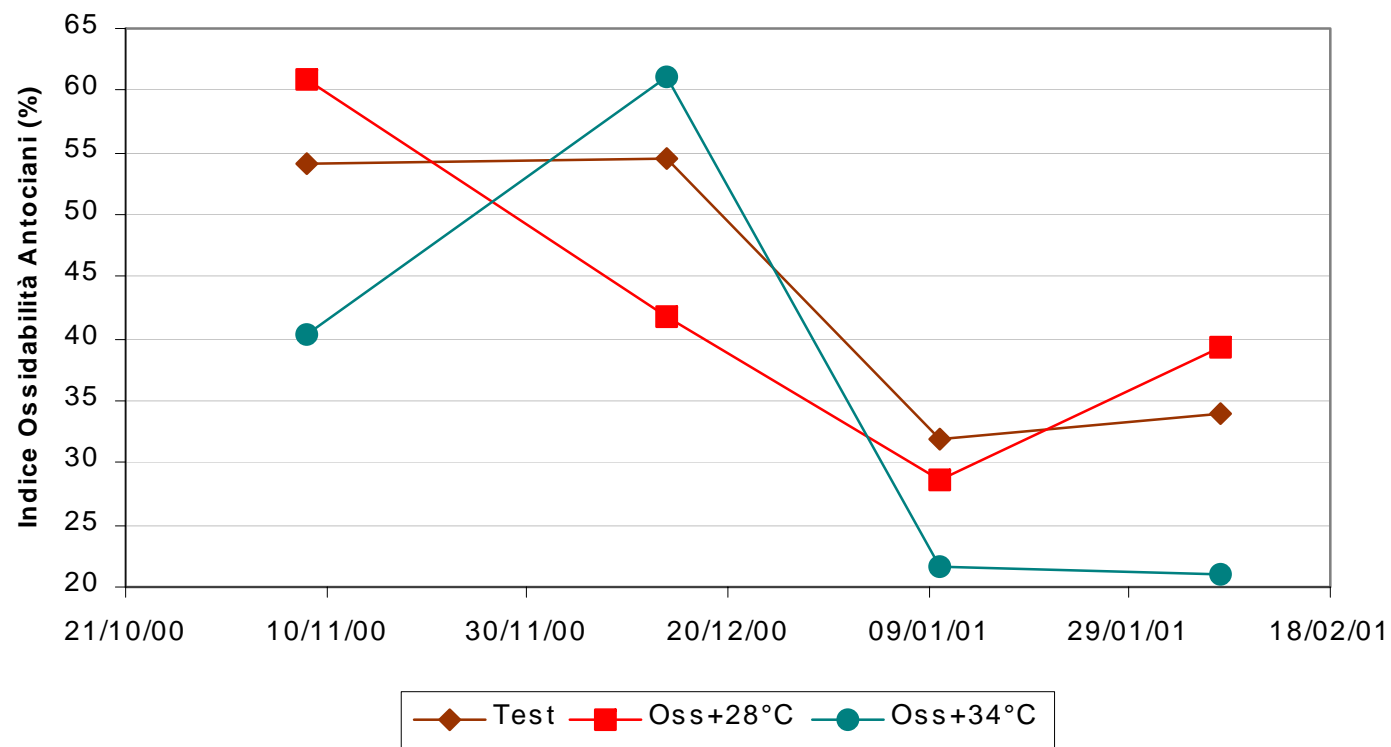
Cabernet



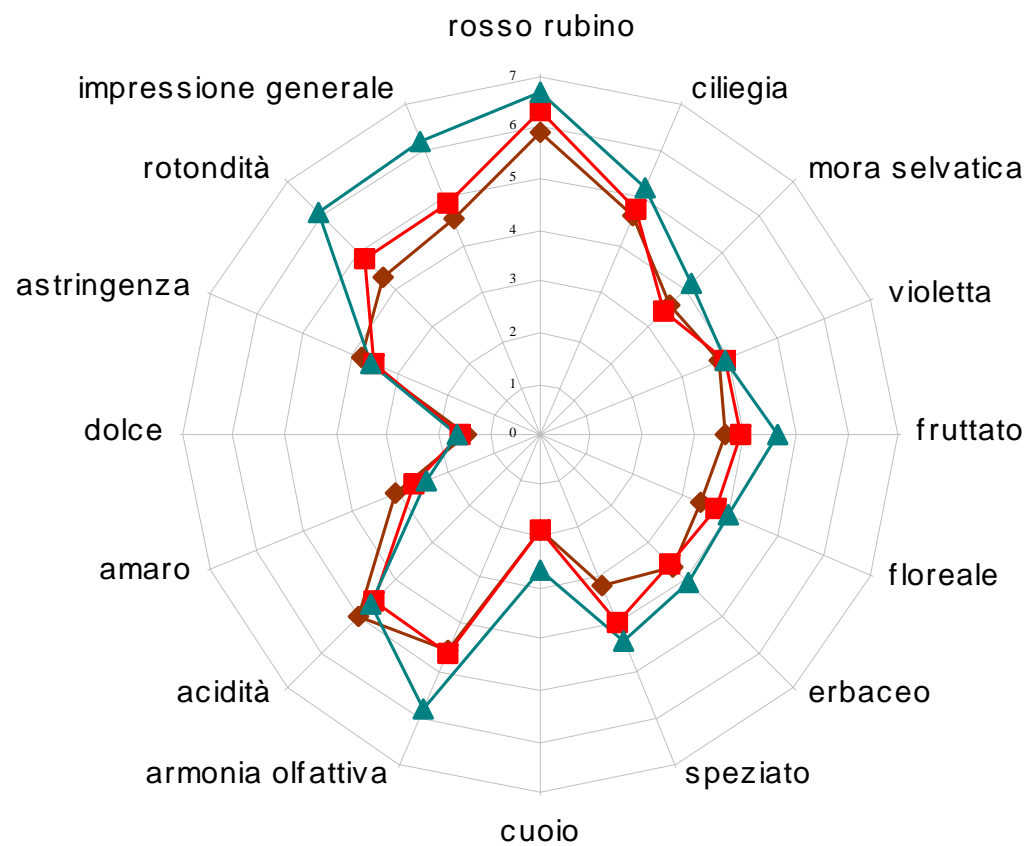
Cabernet



Cabernet

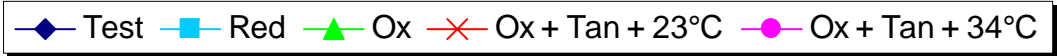
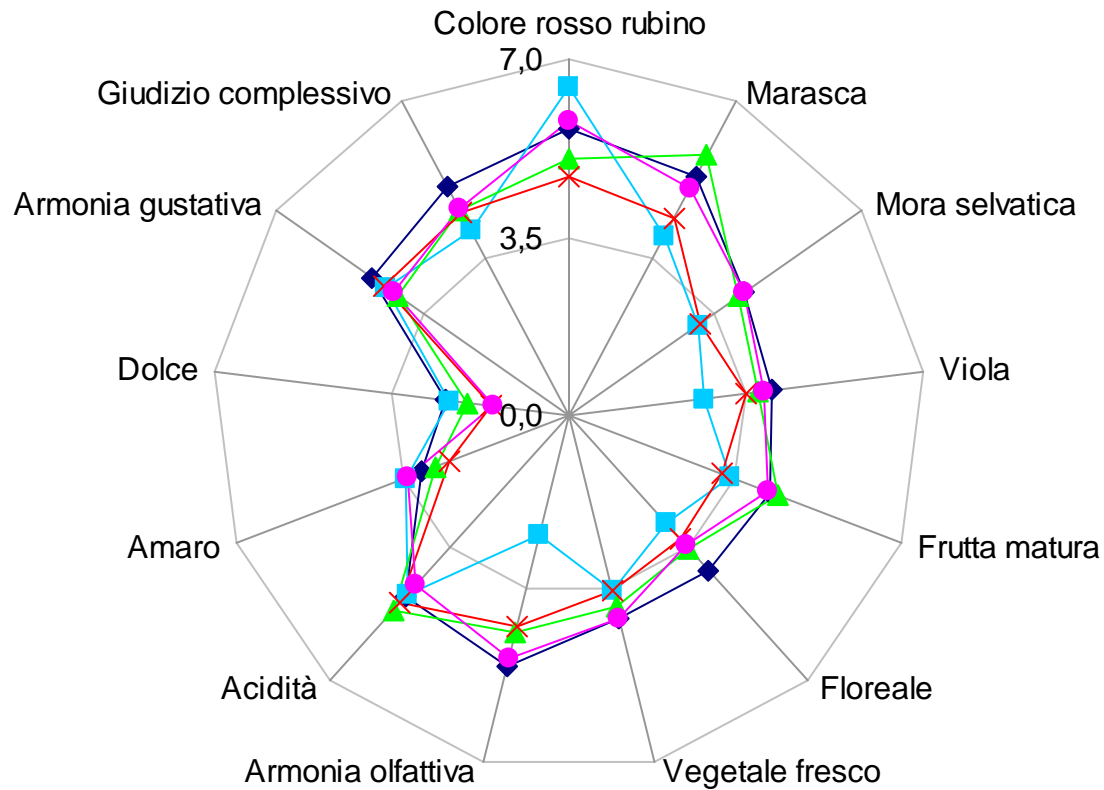


Cabernet



—◆— Test —■— Oss+Tan+23°C —▲— Oss+Tan+34°C

Merlot



CONCLUSIONI

La gestione dell'ossigeno in macerazione di uve rosse risulta fondamentale ed è dipendente:

- dalla natura del solvente
- dalla quantità e dalla qualità di composti fenolici
- dalla presenza di CO₂
- dalla modalità di somministrazione dell'ossigeno
- dall'obiettivo enologico

A scenic view of a vineyard with a large stone building and a forested hill in the background. The foreground is filled with lush green grapevines. In the middle ground, there is a large, multi-story stone building with a dark roof and several windows. To the left of the building, there is a smaller, white structure. The background is a dense forest of green trees on a hillside.

RINGRAZIAMENTI

Elena Martellozzo

Giacomo Orlando

Matteo Dal Bò

Francesco Ormenese

Mariateresa Padovese