



DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGRARIE ALIMENTARI E AMBIENTALI

CORSO DI LAUREA IN: SCIENZE E TECNOLOGIE AGRARIE CURRICULUM
VITICOLTURA ED ENOLOGIA

**EVOLUZIONE DELL'AROMA DEL VINO
DURANTE L'INVECCHIAMENTO**
Evolution of the aroma profile of wine during aging
TIPO TESI: compilativa

Studente:
Carlo Pavoni

Relatore:
PROF. DEBORAH PACETTI

Correlatore:
PROF. ROBERTO POTENTINI

ANNO ACCADEMICO 2019-2020

SOMMARIO

| | |
|--|----|
| SOMMARIO | 3 |
| ELENCO DELLE FIGURE | 4 |
| INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI..... | 5 |
| CAPITOLO 1 TITOLO DEL CAPITOLO: PRATICHE ENOLOGICHE PER UVE, MOSTI E VINI DA DESTINARE ALL'INVECCHIAMENTO | 8 |
| 1.1 Pratiche per le uve | 8 |
| 1.2 Pratiche per il mosto | 12 |
| 1.3 Pratiche per il vino..... | 16 |
| 1.3.1 Stabilizzazione..... | 16 |
| 1.3.2 Fusti per l'invecchiamento | 19 |
| CAPITOLO 2 INCIDENZA DEI FATTORI CHIMICI CHE PRENDONO O POSSONO PRENDERE PARTE AL PROCESSO DI INVECCHIAMENTO | 20 |
| 2.1 Aroma primario, secondario e terziario del vino | 20 |
| 2.2 Sostanze chimiche che partecipano all'invecchiamento dei vini | 23 |
| 2.2.1 Sostanze che partecipano all'invecchiamento dei vini bianchi | 23 |
| 2.2.2 Sostanze chimiche che partecipano all'invecchiamento dei vini rossi..... | 25 |
| CAPITOLO 3 INDIVIDUAZIONE DEI COMPOSTI CHE SI CREANO DOPO L'INVECCHIAMENTO E COME QUESTI MIGLIORANO IL PROFILO SENSORIALE DEL VINO | 28 |
| 3.1 Quali sono e come si originano?..... | 28 |
| 3.1.1 Composti chimici che si possono riscontrare in un vino bianco invecchiato | 28 |
| 3.1.2 Composti chimici che si possono riscontrare in un vino rosso invecchiato | 32 |
| 3.2 Profilo sensoriale di un vino invecchiato..... | 37 |
| CONCLUSIONI | 40 |
| BIBLIOGRAFIA | 41 |
| SITOGRAFIA..... | 43 |

ELENCO DELLE FIGURE

| | |
|---|----|
| Figura 0-1: Produzione italiana vino. Fonte: http://www.inumeridelvino.it/ | 7 |
| Figura 0-2: Esportazioni italiana vino. Fonte: http://www.inumeridelvino.it/ | 7 |
| Figura 1-1: Maturità fenolica. Fonte: https://vinoway.com/ | 9 |
| Figura 2-1: Formula vanillina. Fonte: it.wikipedia.org | 22 |
| Figura 2-2: Formula whiskey lattone. Fonte: it.wikipedia.org | 22 |
| Figura 2-3: Ruota degli aromi del vino. Fonte: aromaster.com | 22 |
| Figura 2-4: Evoluzione dei composti fenolici durante l'affinamento del vino rosso ed influenza di queste reazioni sulle caratteristiche sensoriali e sul colore. Fonte: Ribéreau-Gayon et al., Trattato di enologia 2, 2012. | 26 |
| Figura 3-1: Evoluzione del colore giallo. Fonte: Ribéreau-Gayon et al., Trattato di enologia 1, 2012. | 29 |
| Figura 3-2: Frazionamento dei tannini ellagici di un vino conservato su fecce o senza fecce in fusto. Fonte: Ribéreau-Gayon et al., Trattato di enologia 1, 2012. | 29 |
| Figura 3-3: Incidenza dell'origine (Allier, Limousin) e dell'intensità della tostatura del legno di quercia sul colore e gli odori "boisé" dei vini bianchi. Fonte: Ribéreau-Gayon et al., Trattato di enologia 1, 2012. | 31 |
| Figura 3-4: Complesso rosso violetto derivato dalla condensazione della malvidina-3-glucoside con la procianidina B3, in presenza di etanale. Fonte: Fonte: Ribéreau-Gayon et al., Trattato di enologia 2, 2012. | 33 |
| Figura 3-5: Formula malvidina. Fonte: it.wikipedia.org | 33 |
| Figura 3-6: formula eugenolo. Fonte: it.wikipedia.org | 36 |
| Figura 3-7: principali differenze e caratteristiche tra Chardonnay con maturazione in acciaio e con maturazione in legno. Fonte: Quattroclici.it | 38 |

INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI

L'invecchiamento è un processo caratteristico, anticipato da varie procedure enologiche specifiche, che va a cambiare le caratteristiche chimico-fisiche della soluzione idro-alcolica, che costituisce il vino. Durante il processo di invecchiamento o affinamento in botte o fusto, il vino cambia il suo profilo chimico-fisico e si arricchisce di varie sostanze, derivanti da trasformazioni chimiche e sostanze rilasciate, dal legno delle botti, che vanno a caratterizzare l'aroma terziario. Si definisce aroma terziario poiché gli aromi primario e secondario sono dovuti rispettivamente ai componenti originari dell'uva e ai prodotti delle trasformazioni, di conseguenza il terziario. L'ottenimento di un buon aroma terziario, perciò, sarà caratterizzato dall'ultima pratica enologica che soltanto i vini destinati all'invecchiamento seguono. Un vino che ha note derivate dall'affinamento nelle botti di legno, soprattutto sentori di vaniglia e rovere tostato, viene descritto anche con un aroma chiamato "Boisé". Prima dell'affinamento in botte bisogna ottenere un mosto il più possibile adatto all'invecchiamento e questo dipenderà da diverse pratiche enologiche e dal tipo di uve utilizzate. L'affinamento è il periodo compreso tra il termine delle fermentazioni e l'imbottigliamento e la sua durata è estremamente variabile in funzione dell'origine, della composizione e della qualità del vino considerato. I prodotti destinati all'affinamento, dopo la fine delle fermentazioni, vengono trasferiti in appositi recipienti che nella maggior parte dei casi sono botti in legno. Le botti in legno possono essere di diversi tipi sia per quanto riguarda i vini bianchi che i vini rossi. I fusti possono essere o di legno di quercia a grana fine o legno di quercia a grana grossa, e in generale esistono due grandi classi di botti in legno: Barrique (botte in rovere da 225 l fino a 350 l, di sezione rotonda, mediamente alta 0,93 m e larga nella sua circonferenza massima 0,7 m) e Tonneaux (fusti in rovere da 500 l, costruiti con la stessa tecnica delle barrique, con rapporto vino-legno però minore delle stesse). I vini invecchiati costituiscono una grossa fetta dell'esportazione mondiale vinicola italiana. Tra i vini italiani più rinomati e conosciuti internazionalmente si trovano molti vini che hanno subito un affinamento, come ad esempio le D.O.C.G. toscane, che hanno fatto grande il vitigno Sangiovese (Chianti Classico D.O.C.G., Brunello di Montalcino D.O.C.G.), le D.O.C.G. e D.O.C. piemontesi provenienti dalle colline delle Langhe (Barolo D.O.C.G., Barbaresco D.O.C.G. e Langhe D.O.C.) prodotte

principalmente con il vitigno Nebbiolo, i vini della zona della Valpolicella, in Veneto, con l'Amarone, per quanto riguarda la regione Marche troviamo il Rosso Conero Riserva D.O.C.G., Rosso Piceno Superiore D.O.C., la Vernaccia di Serrapetrona D.O.C.G. (unico vino rosso spumante D.O.C.G.) ed infine la Lacrima di Morro d'Alba D.O.C.G. prodotta con l'omonimo vitigno. Questi grandi vini rossi delle D.O.C.G. che hanno fatto la storia del vino italiano esportandolo nel mondo, sono caratterizzati da un processo di invecchiamento la cui durata è variabile: Il Barolo è ottenuto attraverso un affinamento che deve durare minimo tre anni (di cui uno e mezzo in legno di rovere) e solo dopo cinque può acquisire la denominazione di "Riserva"; Il Chianti Classico se sottoposto ad almeno due anni di invecchiamento (di cui tre mesi di affinamento in bottiglia) può aver diritto alla qualifica "Riserva" e se invecchiato trenta mesi (di cui tre mesi di affinamento in bottiglia) può rientrare sotto la denominazione "Gran Selezione" (anche se per questa denominazione sono richieste altre caratteristiche specificate nel disciplinare di produzione); Il Rosso Piceno Superiore va incontro ad un periodo di affinamento in legno che carica il vino di sentori e profumi ancora più ricchi; La Lacrima di Morro d'Alba si caratterizza per un periodo di affinamento di nove mesi. Molti vini italiani prodotti attraverso l'affinamento in botte sono stati premiati ed hanno ottenuto dei riconoscimenti molti importanti a livello internazionale, come la prestigiosa valutazione di 100/100 del vino Sassicaia 2016 da parte di Robert Parker, una delle più importanti e autorevoli guide internazionali, attribuita a questo vino nel gennaio 2019. In precedenza, il primo vino italiano ad ottenere il punteggio di 100/100 da parte del potentissimo critico americano fu lo stesso Sassicaia dell'annata 1985. Il mercato di questi vini è sempre più in espansione a livello nazionale ed internazionale, essendoci una ricerca crescente del consumatore di maggiore qualità che trova conferma nell'aumento dell'incidenza dei vini D.O.C.-D.O.C.G. sul totale dei vini prodotti. Negli ultimi anni le vendite sono lievitate per quanto riguarda i vini rossi di qualità e per le esportazioni dei vini italiani nel mondo in generale. Il vino, inoltre, sta avendo un impatto culturale sempre più sostanzioso nella società e sull'interesse comune della popolazione. Per quanto riguarda la produzione e l'esportazione, questa crescita è evidente anche controllando i numeri dell'Istituto nazionale di statistica (ISTAT):

Italia - Produzione vino escluso mosti (hl/1000)

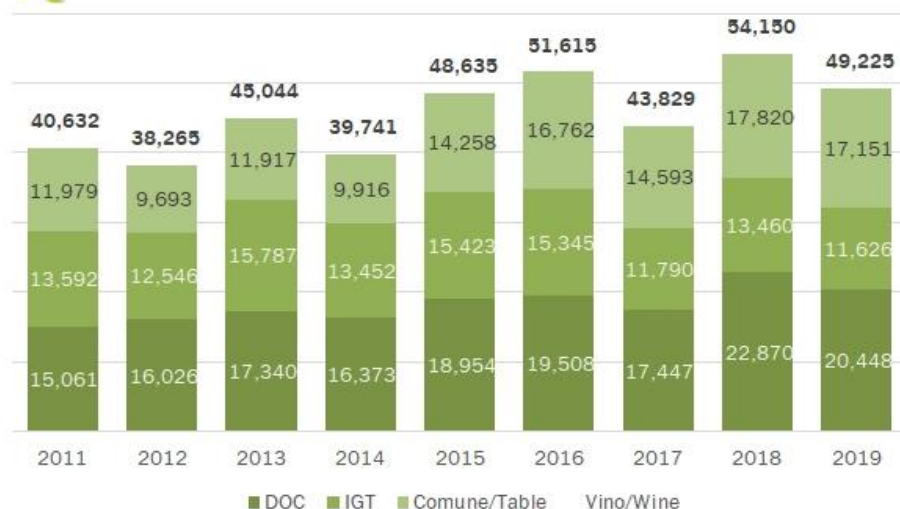


Figura 0-1: Produzione italiana vino. Fonte: <http://www.inumeridelvino.it/>

| Esportazioni di vino - Italia : Vino in bottiglia: Valore per tipologia (EURm) | | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (EUR m) | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 |
| Totale | 3,111 | 3,428 | 3,599 | 3,790 | 3,840 | 4,008 | 4,002 | 4,187 | 4,241 | 4,421 |
| Bianchi Lazio (DOP) | 19 | 16 | 14 | 14 | 12 | 11 | 12 | 10 | 9 | 8 |
| Bianchi Toscana (DOP) | 21 | 22 | 22 | 20 | 19 | 22 | 25 | 30 | 25 | 19 |
| Bianchi Trentino AA (DOP) | 111 | 109 | 114 | 122 | 126 | 123 | 185 | 205 | 210 | 215 |
| Bianchi Veneto (DOP) | 88 | 107 | 110 | 109 | 96 | 102 | 99 | 85 | 221 | 302 |
| Altri bianchi DOP | 136 | 161 | 158 | 188 | 205 | 228 | 253 | 248 | 337 | 363 |
| Rossi Piemonte (DOP) | 144 | 175 | 182 | 213 | 236 | 237 | 244 | 262 | 249 | 278 |
| Rossi Toscana (DOP) | 401 | 443 | 478 | 501 | 514 | 552 | 532 | 522 | 535 | 542 |
| Rossi Trentino AA (DOP) | 33 | 33 | 35 | 39 | 36 | 36 | 35 | 35 | 31 | 29 |
| Rossi Veneto (DOP) | 215 | 232 | 238 | 258 | 266 | 266 | 272 | 269 | 270 | 292 |
| Altri rossi (DOP) | 346 | 337 | 369 | 358 | 335 | 340 | 348 | 363 | 360 | 379 |
| Bianchi IGP | 437 | 473 | 529 | 597 | 654 | 685 | 613 | 622 | 387 | 313 |
| Rossi IGP | 542 | 629 | 642 | 651 | 653 | 728 | 756 | 824 | 822 | 847 |
| Bianchi Varietali | 5 | 6 | 8 | 11 | 9 | 12 | 15 | 20 | 23 | 24 |
| Rossi Varietali | 22 | 23 | 24 | 21 | 21 | 24 | 25 | 30 | 31 | 35 |
| Altro | 591 | 662 | 677 | 688 | 658 | 641 | 588 | 662 | 733 | 775 |
| Bianchi DOP | 375 | 415 | 417 | 453 | 458 | 486 | 574 | 579 | 801 | 906 |
| Rossi DOP | 1,139 | 1,219 | 1,302 | 1,370 | 1,388 | 1,432 | 1,431 | 1,451 | 1,446 | 1,520 |
| Toscana (DOP) | 422 | 464 | 500 | 521 | 533 | 574 | 557 | 552 | 560 | 561 |
| Veneto (DOP) | 303 | 339 | 347 | 367 | 362 | 368 | 371 | 354 | 491 | 594 |
| Trentino AA (DOP) | 144 | 142 | 148 | 161 | 162 | 158 | 221 | 240 | 241 | 244 |
| DOP | 1,513 | 1,634 | 1,719 | 1,822 | 1,845 | 1,918 | 2,005 | 2,029 | 2,247 | 2,426 |
| IGP | 979 | 1,102 | 1,170 | 1,248 | 1,307 | 1,414 | 1,370 | 1,446 | 1,209 | 1,161 |
| Varietali | 27 | 29 | 33 | 32 | 30 | 36 | 40 | 50 | 54 | 60 |
| Vini da tavola | 591 | 662 | 677 | 688 | 658 | 641 | 588 | 662 | 733 | 775 |

Figura 0-2: Esportazioni italiana vino. Fonte: <http://www.inumeridelvino.it/>

Capitolo 1

TITOLO DEL CAPITOLO: PRATICHE ENOLOGICHE PER UVE, MOSTI E VINI DA DESTINARE ALL'INVECCHIAMENTO

1.1 Pratiche per le uve

Le uve scelte per ottenere dei mosti e quindi i vini da destinare all'invecchiamento devono avere il più possibile le caratteristiche chimico-fisiche appropriate e gli indici di maturazione adatti a questo processo. Per l'uva, qualsiasi sia il nostro obiettivo enologico, bisogna determinare l'epoca di vendemmia. L'epoca di vendemmia si determina attraverso gli indici di maturazione, analisi di laboratorio e degustazione dell'uva, e bisogna considerare: dati analitici; stato sanitario dell'uva; andamento climatico; stato vegetativo; disponibilità in cantina e manodopera. Lo stato di maturazione dell'uva determinerà la qualità del vino. Per maturazione intendiamo il risultato di processi fisiologici e biochimici (dipendenti in gran misura dalle condizioni ambientali). La maturazione è caratterizzata specialmente: dall'accumulo di zuccheri; potassio; amminoacidi; alcuni aromi come i terpeni; norisoprenoidi ed alcune sostanze fenoliche; dalla degradazione di acidi organici (acido malico); alcuni tannini delle bucce e dei semi; alcuni aromi (metossipirazine che caratterizzano i vini erbacei) e clorofilla; infine dalla formazione di complessi dovuti a glicosilazione, polimerizzazione e combinazione dei tannini con altre sostanze (tannini-antociani, tannini-polisaccaridi, tannini-proteine). L'accumulo degli zuccheri è determinato principalmente dall'aumento della concentrazione dei due zuccheri monosaccaridi Glucosio e Fruttosio. Glucosio e Fruttosio nell'uva matura devono presentare un rapporto uguale a uno e l'uva si presenterà con una concentrazione zuccherina che si aggira intorno a 150-300 g/l. Gli acidi organici diminuiscono progressivamente poiché vengono metabolizzati e/o ritraslocati, salificati da cationi (potassio, calcio, magnesio) e diluiti dall'acqua che arriva nelle cellule. La concentrazione degli acidi organici nelle uve da vendemmiare caratterizzano i pH dei futuri vini che si devono aggirare tra valori di 3,3-3,6 per i vini rossi e 3,1-3,4 per i vini bianchi. Le sostanze fenoliche si

accumulano nell'uva molto velocemente nelle fasi finali della maturazione (l'accumulo delle sostanze fenoliche è un indice molto importante per uve da destinare all'ottenimento di vini invecchiati). Si può osservare il rapido accumulo dei pigmenti delle sostanze fenoliche che vanno a caratterizzare il colore e il valore tecnologico. I composti fenolici derivano da: un'unità ad un solo anello benzeico condensato con un eritroso-fosfato (intermedio del ciclo dei pentosi); dalla via dell'acido shikimico che può creare acidi benzoici, acidi cinnamici e amminoacidi aromaici (fenilalanina e tirosina); prodotti secondari del catabolismo degli zuccheri; condensazione di tre molecole di acetil-coenzima A (dal ciclo di Krebs) che formano l'anello benzeico e questo condensato con un altro anello benzeico e un acido cinnamico forma i "flavonoidi". I flavonoidi sono un gruppo molto grande di polifenoli che comprendono i tannini, gli antociani e i flavoni. I tannini possono interagire con l'acido malico nel mosto e nel vino e quindi influire sull'aroma donando astringenza e durezza, inoltre stabilizzano il colore formando complessi con gli antociani (responsabili del colore dei vini rossi) ad esempio con la "malvidina" condensato con un residuo di procianidina (i tannini sono procianidine con un grado di polimerizzazione sopra le tre molecole). La maturazione delle uve rosse è influenzata dalla maturità fenolica. La maturità fenolica è il momento in cui è possibile estrarre dalle uve, con tecnologia soffice, il più alto tenore polifenolico che quasi sempre non coincide col momento del più alto contenuto di polifenoli nell'uva, ma si verifica subito dopo (circa una settimana).

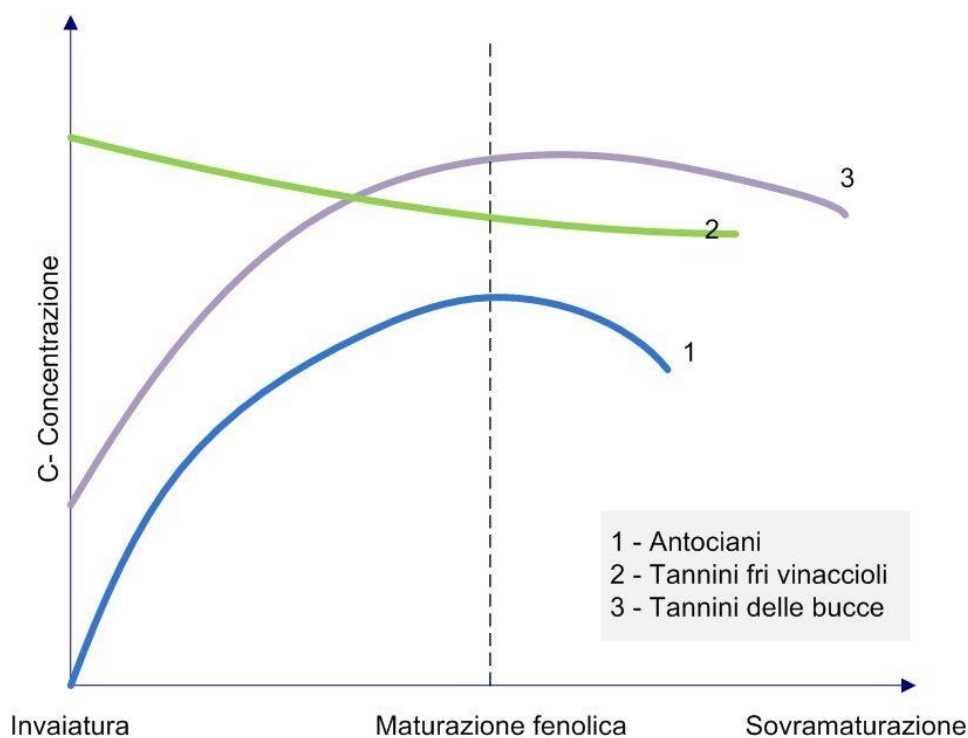


Figura 1-1: Maturità fenolica. Fonte: <https://vinoway.com/>

La possibilità di estrarre più polifenoli possibile è condizionata dallo stato delle membrane vacuolari, infatti, quando queste iniziano a degradarsi oppongono sempre meno resistenza al rilascio di tannini e antociani. Per la determinazione della maturità fenolica esistono dei metodi di laboratorio (Glories, CASV e S.A. Baron de Rothschild) o si può utilizzare un sensore a fluorescenza. Le uve bianche per vini da affinare in barrique devono avere caratteristiche che permettono di avere un buon livello di fecce che eseguiranno un ruolo importante per quanto riguarda i fenomeni di ossidoriduzione durante l'invecchiamento. Le fecce grossolane (non dovute ai lieviti) sono caratterizzate da nucleotidi, acidi grassi, amminoacidi, peptidi e glicoproteine (mannoproteine). Oltre alle sostanze fenoliche nell'uva bisogna tenere conto anche di quelle aromatiche. Le sostanze aromatiche condizionano la maturazione aromatica. Il potenziale aromatico dell'uva è costituito da sostanze aromatiche libere e volatili e precursori non volatili e non aromatici (terpenil-diglicosidi, derivati della cisteina, acidi fenolici e acidi grassi). I precursori aromatici durante la fermentazione o dopo l'affinamento possono liberare i composti aromatici attraverso l'intervento dei lieviti o di batteri durante le fermentazioni o la maturazione. Le sostanze aromatiche tendono ad aumentare durante la maturazione per poi diminuire se questa viene prolungata. Una volta raggiunto lo stato di maturazione desiderato l'uva va vendemmiata. La vendemmia riguarda tre passaggi molto delicati che determinano l'integrità dell'uva da sottoporre alla vinificazione. I tre passaggi sono la raccolta dell'uva, il conferimento del vendemmiato e la sistemazione in magazzino. Durante la vendemmia per preservare l'integrità bisogna ridurre l'altezza del prodotto nei recipienti, limitare il numero e l'altezza dei travasi del prodotto, evitare i tempi di attesa nel magazzino e lavorare nel rispetto di una perfetta igiene (per preservare lo stato sanitario delle uve). La raccolta, inoltre, va effettuata in condizioni climatiche favorevoli. Le uve alla raccolta, anche valutando tutti i parametri di maturazione, possono presentarsi o non sufficientemente mature o non sufficientemente acide o alterate. Queste condizioni che possono presentare le uve possono essere dovute a bassa temperatura, umidità eccessiva, raccolta troppo tardiva, presenza di marciume grigio o a incrostazioni di terra sui grappoli. Per correggere questi difetti si può intervenire sul mosto andando ad aumentare il grado zuccherino (attraverso varie pratiche), eseguire un'acidificazione o andando ad indurre una maturazione naturale direttamente sulle uve. La maturazione naturale può essere indotta attraverso sistemazione su graticci di legno o fruttai sospesi a fili di ferro. Dopo qualche mese, l'uva sottoposta a maturazione naturale, per disidratazione si arricchisce in zuccheri. Sono stati brevettati, inoltre, metodi meccanici per arricchire naturalmente le uve di zuccheri attraverso i quali il prodotto viene riscaldato in celle termo-igrocondizionate per 8-15 ore per accelerare

la disidratazione. In alcuni casi si può anche permettere il marciume nobile per arricchire le uve in zuccheri (solo per vinificazioni speciali). Le uve, infine, prima di essere trasformate in mosto, possono subire trattamenti di solfitazione e/o con altri coadiuvanti per eliminare i microrganismi indesiderati e per proteggerle dall'ossidazione. Particolare attenzione va fatta per i vitigni bianchi poiché maggiormente sensibili alla botrite. La botrite va a provocare l'indebolimento della parete, l'instabilità degli aromi, difetti olfattivi e casse ossidasica.

1.2 Pratiche per il mosto

Il mosto viene ottenuto attraverso la spremitura delle bacche, le quali prima di essere pigiate possono essere diraspate o alternativamente possono essere pigiati i grappoli interi. Quando si va a pigiare i grappoli interi si avrà un maggiore trasferimento al mosto di tannini astringenti proveniente dalle parti erbacee. Questi tannini erbacei possono essere utili per mosti ottenuti da uve con una non eccellente maturità fenolica, poiché andranno a contribuire alla struttura del vino evitando difetti del colore. Questo, di solito, non è il caso dei mosti utilizzati per ottenere vini invecchiati. Le uve e quindi i mosti per vini invecchiati sono molto ricchi di tannini e in generale di sostanze fenoliche e per questo le uve vengono spesso diraspate anche se l'astringenza dei tannini derivanti dai raspi viene in parte persa durante l'affinamento. In alcuni casi però non avviene la diraspatura per mantenere più stabili i vini nel corso dell'affinamento. Le uve vengono fatte passare attraverso una diraspa-pigiatrice. I raspi, oltre ad andare ad aumentare il tenore di tannini, contribuiscono anche all'azione drenante. L'effetto drenante, esercitato dai raspi attraverso la loro capacità di drenare appunto i liquidi, va a diminuire il tenore di proteine termolabili e il livello di torbidità del mosto, la quale deve essere quanto più vicina ai 200 NTU (nephelometric turbidity units). I metodi di estrazione del mosto cambiano nelle due vinificazioni principali, bianco e rosso. Per i vitigni a bacca bianca l'estrazione del mosto può essere immediata, preceduta da una macerazione pellicolare, continua/discontinua e con/senza diraspatura. L'estrazione immediata in continuo può essere effettuata o attraverso una pigiatrice a rulli attraverso la quale il pigiato cade per gravità su uno sgrondatore dinamico con un 70% di sgrondo. In questo caso si avrà una torbidità elevata (intorno i 1000 e 10000 NTU) per cui si dovrà effettuare trattamenti di chiarifica con attrezzature specifiche di filtrazione e centrifugazione. Il pigiato, in seguito, può essere trattato con una pressa continua che permette l'estrazione del 30% di mosto residuo. Il succo ottenuto dalla pressa continua sarà amaro, con aromi vegetali, colorato, ricco di tannini e con pH elevato. In alternativa a questo metodo si può eseguire un'estrazione immediata discontinua con pressatura in grandi toni. Il metodo Champagne prevede proprio questo metodo attraverso il quale i grappoli interi vengono immessi direttamente nella pressa senza pigiatura né diraspatura. Le presse utilizzate nella vinificazione sono le stesse sia nella vinificazione in bianco sia nella vinificazione in rosso. Si trovano presse verticali, orizzontali e pneumatiche. L'estrazione del mosto preceduta da macerazione pellicolare non va eseguita in uve vendemmiate mature e uve caratterizzate da stato sanitario eterogeneo. Però, questo trattamento particolare può essere eseguito in particolari combinazioni di vitigni, suolo, clima ed altri fattori poiché permette di estrarre meglio i costituenti della buccia, di estrarre l'aroma

caratteristico della cultivar di uve che stiamo usando per la vinificazione e migliora la struttura del vino da invecchiamento. La struttura del vino da invecchiamento è migliorata proprio attraverso il rilascio di componenti della buccia come composti fenolici, amminoacidi e composti aromatici e, inoltre, si ha l'innalzamento del pH per la liberazione di ioni K^+ . La macerazione pellicolare è caratterizzata da contatto tra bucce e succo. Per questo trattamento le uve vanno diraspate, moderatamente pigiate e dopo qualche ora o si raccoglie il mosto di sgrondo o la vinaccia viene pressata. La macerazione pellicolare, eseguita in atmosfera controllata (satura di CO_2) per impedire fenomeni di ossidazione, fatta senza solfitazione per limitare l'estrazione della componente fenolica, può avere tre modi di esecuzione: il primo caso prevede la macerazione pellicolare nella pressa pneumatica (se la vasca della pressa è stagna) e in seguito si effettua lo sgrondo e si pressa direttamente la vinaccia; nel secondo la macerazione è condotta in vasca che permette il defluire del mosto di sgrondo e il trasferimento della vinaccia per gravità nella pressa (volume della vasca deve essere triplo a quello della pressa); il terzo è intermedio ai primi due poiché si ha la macerazione pellicolare in vasca pneumatica ed al termine i succhi di sgrondo sono raccolti e il restante viene recuperato attraverso il rigonfiamento della membrana della pressa (succhi 200-300 NTU). Per la macerazione pellicolare si usa uno scambiatore tubolare nel quale all'interno si trova la CO_2 liquida che permette la refrigerazione. Il trattamento varia dalle 12 alle 20 ore e la temperatura è tra 10-15 °C. La CO_2 , inoltre, permette una "macerazione selettiva" in quanto questa non estrae componenti fenolici che costituiscono una potenziale fonte di instabilità e mantiene un ambiente senza O_2 che permette una miglior conservazione di aromi varietali (tipici dei vini bianchi). Dopo aver ottenuto il mosto attraverso i processi descritti, questo va incontro ad altre pratiche che riguardano la sua stabilizzazione e correzione. Il mosto, infatti, deve essere protetto da fenomeni ossidativi. Per questo scopo l'anidride solforosa è il principale composto utilizzato nel vino, anche se l' SO_2 in tutte le sue varie forme (libera, molecolare, coniugata labile e coniugata stabile) svolge altre numerose azioni nel vino (azioni antimicrobica, intensificazione della macerazione...). In enologia vengono usati, anche, molti coadiuvanti in completamento della SO_2 studiati per limitare l'uso di questa (quantitativi massimi di anidride solforosa nel vino sono regolati dalla legge). I coadiuvanti o altri processi maggiormente usati per azione antiossidante e antiossidasica sono: - i gas inerti come N_2 e CO_2 ; - acido ascorbico; - il raffreddamento del vendemmiato; - il riscaldamento del vendemmiato a 60°C (provocando la denaturazione delle ossidasi); - si può svolgere le operazioni di cantina a riparo dall'aria; - la sfecciatura del mosto che come conseguenza limita l'attività delle tirosinasi e l'attività ossidasica del mosto. La sfecciatura, però, non è prevista per i mosti destinati alla produzione

di vini bianchi in barrique. L'elaborazione dei vini bianchi in barrique prevede la fermentazione in essa e la conservazione sulle fecce totali, per alcuni mesi, senza travaso. Se il mosto destinato all'affinamento viene eccessivamente sfecciato potrebbe sviluppare dei difetti in barrique. Le fecce sono costituite da frammenti di buccia e di raspo, resti insolubili di trattamenti della vigna, macromolecole (pectine etc.), eventuali polisaccaridi e terra. Il mosto destinato alla fermentazione e all'affinamento in barrique, dopo essere stato opportunamente solfitato viene chiarificato. La chiarifica, per i mosti da invecchiamento, prevede una limitata separazione delle fecce dal succo chiaro prima della fermentazione tramite la decantazione, che può essere statica o dinamica, e la dinamica a sua volta può avvenire tramite flottazione o centrifuga. Nella vinificazione in rosso il mosto è estratto principalmente tramite pigiatura a cui può essere preceduta o seguita la diraspatura. La tecnica di vinificazione per il vino rosso è contraddistinta dalla macerazione delle vinacce durante la fermentazione che dona al vino il colore rosso, più o meno intenso a seconda del tipo di macerazione. La durata della macerazione va dai 5 ai 20 giorni e si può tollerare la presenza di un 10-30% di materiale non diraspato. Dopo la pigiatura il succo viene arieggiato e inoculato dai lieviti. L'arieggiamento potrebbe provocare difetti se siamo in presenza di uve parzialmente ammuffite (casse ossidasica). Per l'ottenimento dei vini leggeri si esegue una pigiatura leggera per non lacerare le parti solide. Alla pigiatura, come già indicato in precedenza, avviene quasi sempre la diraspatura, che va a provocare: -una diminuzione del 30% del volume delle vasche; - una fermentazione più lenta; -un maggior grado alcolico; -una maggiore acidità; -la modifica della concentrazione dei tannini (maggior ricchezza in tannini e fenoli in uve non diraspate). Pigiatura ed eventuale diraspatura sono seguite dal travaso in vasca ed in questo momento il vino va incontro a solfitazione, avvio della fermentazione (attraverso lieviti secchi attivi, inoculo di un mosto in fermentazione...) e varie altre correzioni del mosto in base alle sue caratteristiche (correzione zuccheri, acidità, sostanze azotate...). Nel corso della fermentazione le sostanze più leggere (le bucce) tendono a galleggiare sul mosto per effetto della CO₂, questo provoca la formazione del cappello delle vinacce. Il cappello delle vinacce diffonde per "dissoluzione" alla fase liquida sostanze fenoliche (antociani e tannini), sostanze azotate, polisaccaridi, pectine e sostanze minerali. La "dissoluzione" dipende oltre che dalla qualità dell'uva, dalla solfitazione e dal tenore alcolico anche dalla temperatura e la temperatura di macerazione e fermentazione nei vini da invecchiamento è tra i 25-30°C. Si usa sempre una temperatura più bassa ad inizio fermentazione e più alta a per la fase di regime/fine. Dalla macerazione derivano altre pratiche enologiche che contraddistinguono la vinificazione in rosso, queste riguardano il rimescolamento del cappello

di vinacce. Esso può essere eseguito tramite rimontaggio, delestage e follatura. La follatura contribuisce all'estrazione di sostanze amare ed erbacee, il rimontaggio ai tannini morbidi e vellutati. La follatura, infatti, si esegue meccanicamente tramite degli agitatori in acciaio. Il rimontaggio riguarda il rimescolamento indotto da una pompa che preleva il mosto dalla parte inferiore del contenitore per irrorare dall'altro il cappello e farlo attraversare evitando percorsi preferenziali. La pratica del rimontaggio, tramite questo meccanismo, favorisce il rimescolamento e la distribuzione dell'anidride solforosa. Nei primi giorni della fermentazione il rimontaggio favorisce anche l'arieggiamento del mosto. I tipi di macerazione sono molteplici. Di solito per l'ottenimento di un vino rosso di pregio si adotta una macerazione post-fermentativa. Tramite questa pratica si prolunga la macerazione oltre la fine della fermentazione. In un vino rosso di pregio ci interessa maggiormente avere una quantità di sostanze fenoliche adeguata, questo viene ottenuto tramite una macerazione più prolungata. Si deve sottolineare, però, che non esiste una proporzionalità tra la durata della macerazione e il tenore di sostanze fenoliche. L'intensità colorante cresce per 8-10 gg e poi diminuisce, gli antociani delle bucce sono estratti per primi, la dissoluzione dei tannini delle bucce inizia dopo ma è facilitata dall'etanolo e la dissoluzione dei tannini dai vinaccioli necessita di tempi di dissoluzione più lunghi. Vini più ricchi in alcool sono anche quelli più tannici e colorati. La svinatura per i vini destinati all'invecchiamento avviene parecchi giorni dopo la fine della fermentazione (2-3 settimane o più) appunto per avere un contenuto tannico adeguato indispensabile per l'affinamento.

1.3 Pratiche per il vino

1.3.1 Stabilizzazione

I vini devono essere stabilizzati attraverso diverse pratiche prima di essere messi in commercio. Le pratiche che riguardano la stabilizzazione dei vini sono la filtrazione e la stabilizzazione tartarica. I vini da invecchiamento bianchi conducono la fermentazione direttamente nei fusti di legno e i principali trattamenti di stabilizzazione vengono eseguiti dopo affinamento sul vino maturo. Durante la permanenza in botte sui vini bianchi, inoltre, vengono eseguite delle colmature. Le colmature sono indispensabili per compensare le perdite di volume del vino che si verificano a causa di evaporazione e perdita di CO₂, inoltre il vino verso la fine della fermentazione si contrae. La colmatura in botte è una pratica che consiste nel riempire con vino il vuoto che si crea nel vaso vinario per ridurre il contatto con l'aria, e attraverso questo si rallenta lo sviluppo di fenomeni ossidativi e si contrasta l'attività dell'"Acetobacter" (batterio che metabolizza zuccheri ed etanolo per produrre acido acetico) che si sviluppa sulla superficie del vino. La colmatura si effettua con vino della stessa natura, eliminando lo spazio di testa, cioè il volume di contatto aria-vino. Mediamente in un anno una partita di vino perde l'1% del suo volume. La colmatura viene effettuata ogni settimana ad inizio della conservazione, successivamente ogni 15 giorni e una volta al mese a conservazione avviata. Nella sommità della botte troviamo il tappo colmatore, in corrispondenza del cocchiere. La chiusura della botte deve essere il più possibile ermetica per ridurre l'evaporazione. Il tappo colmatore garantisce un sistema che esclude l'aria e la contemporanea fuoriuscita della CO₂. Le colmature possono essere sostituite in alcuni casi da gas inerti (solitamente si usa una miscela di N₂ e CO₂) in sistemi a tenuta stagna, però nel caso si usasse esclusivamente CO₂ la solubilizzazione del vino modificherebbe le caratteristiche organolettiche. In seguito alla permanenza in botte, il vino maturo va incontro ai trattamenti di stabilizzazione veri e propri prima di essere imbottigliato. L'obiettivo della stabilizzazione è quello di impedire gli intorbidamenti durante la conservazione in bottiglia. Per perseguire questo obiettivo, si possono usare sia metodiche chimiche che fisiche. Le metodiche fisiche sono la filtrazione, la stabilizzazione tartarica a freddo e l'elettrodialisi. Le metodiche chimiche riguardano principalmente il collaggio con aggiunta di acido metatartarico, ferrocianuro di potassio e gomma arabica. I tartarati sono i principali responsabili dei sedimenti cristallini (non alterano le proprietà organolettiche del vino ma sono antiestetici) e per combattere questi si possono aggiungere degli agenti stabilizzanti (colloidi) che ne impediscono la precipitazione. L'acido metatartarico è il principale agente stabilizzante utilizzato contro i tartarati. Esso è un colloide protettore, polimero dell'acido tartarico, ottenuto

a 150-170 °C, si presenta come una polvere igroscopica color crema molto solubile in acqua e dall'odore di caramello. La dose massima consentita dell'acido metatartarico è di 10 g/hl. Quest'agente stabilizzante può presentare anche alcuni svantaggi nel tempo, come la limitata stabilità (inversamente correlata alla temperatura di conservazione) e la perdita di caratteristiche di colloide protettore tramite idrolisi. Tra gli altri agenti stabilizzanti si ha il ferrocianuro di potassio. $K_4Fe(CN)_6$ è principalmente un demetallizante e chiarificante, esso esegue un'azione complessante nei confronti dei metalli pesanti del vino (Fe, Cu, Zn) che altrimenti formerebbero dei complessi insolubili con i tannini. Inoltre, può essere usata come colloide protettore, per mantenere la limpidezza di vini destinati a lunga conservazione, la gomma arabica. Questo agente stabilizzante è un polimero costituito principalmente da sali neutri di acidi organici in unione con vari zuccheri (galattosio, ramnosio, arabinosio) e acidi uronici (acido glucuronico, acido metilglucuronico), e la sua massima dose di impiego è di 10-15 g/hl. La gomma arabica facilita anche le operazioni di filtrazione. Altri agenti stabilizzanti di natura chimica sono l'isosolfocianato di allile che agisce come fungistatico (per legge non si deve trovare nessuna traccia di esso nel vino destinato al commercio) e i carboni attivi (devono essere attivati). I carboni attivi sono molto adatti per la depigmentazione dei vini e adsorbono in modo non selettivo. I carboni attivi possono essere o deodoranti o decoloranti, possono aumentare le ceneri e con un forte tasso di umidità possono comportare rischi di inquinamento microbico. La stabilizzazione con metodiche fisiche riguardano processi effettuati attraverso apposite macchine industriali. Una di queste è l'impianto di filtrazione su piastre che consente come azione principale l'eliminazione di fecce. Inoltre, si ha lo scambiatore di calore o dei fusti dotati di impianto per il controllo della temperatura con i quali si può eseguire la stabilizzazione tartarica a freddo. Questa pratica consiste nell'andare a raffreddare il vino fino a temperature prossime al congelamento, con lo scopo di far precipitare i tartarati. Oltre ai tartarati precipitano anche sali di ferro e colloidali delle sostanze coloranti. Attraverso la stabilizzazione a freddo si ha, perciò, la formazione di cristalli che possono essere decantati e filtrati e la formazione di questi è favorita da temperature basse, alto contenuto alcolico, assenza di colloidali protettori, diminuzione dell'acidità reale e turbolenza della massa in fase di cristallizzazione. La cristallizzazione è ostacolata dai colloidali in sospensione. Per la temperatura di congelamento la formula è: $T_{cong} = - (a-1)/2$ dove a = gradazione alcolica. L'elettrodialisi, invece, provoca la stabilizzazione per estrazione di ioni del vino, in particolare gli ioni potassio, calcio e acido tartarico, provocando l'abbassamento del livello dei sali dell'acido tartarico. L'elettrodialisi è permessa dalla proprietà che hanno certe membrane di non poter essere attraversate che da cationi o da anioni. Sotto l'influenza di un campo elettrico,

gli ioni possono spostarsi nelle membrane da un punto all'altro seguendo la rete di gruppi funzionali carichi positivamente o negativamente. Si parla quindi di "itinerari di conduzione". Attraverso la stabilizzazione per elettrodialisi si ha assenza di filtrazione e nessun ulteriore parametro del vino viene modificato. Le metodiche descritte riguardano principalmente la stabilizzazione dal punto di vista tartarico. Il vino maturo può subire altri trattamenti stabilizzanti che riguardano la chiarifica e il collaggio, queste pratiche sono caratterizzate da un'aggiunta al vino grezzo di un agente chiarificante, con effetto coagulante che garantisce la formazione di flocculi. Il/La collaggio/chiarifica si effettua di solito su vini giovani in cui la flocculazione di molecole causa instabilità deve essere accelerata.

1.3.2 Fusti per l'invecchiamento

Nell'andare a selezionare il fusto di legno da usare, l'enologo deve tenere conto di diversi fattori. Innanzi tutto, tra i fusti, viene fatta una grande distinzione: *barrique* e *tonneaux*. La *Barrique* è un vaso vinario, in rovere, da 225 l a 350 l con sezione rotonda, mediamente alta 0,93 metri e larga nella sua circonferenza massima 0,70 metri. Il *tonneaux* è invece una botte in rovere da 500 l costruito con la stessa tecnica della *barrique*. Il *tonneaux* ha un rapporto vino-legno minore della *barrique*, per cui la cessione dei tannini del legno ai vini è leggermente più blanda che nei fusti piccoli. Le *barrique* sono di tre tipologie: -la *barrique* Bordolese; -la *barrique* per Cognac; -la *barrique* per Porto. Ognuna di queste tre tipologie varia dalle altre per la loro capacità e altre caratteristiche come lo spessore delle doghe (nella bordolese lo spessore delle doghe varia tra i 18 e 25 mm e il loro numero varia tra i 12 e 25 influenzando i processi di ossigenazione). Il legno che costituisce i fusti è legno di quercia che può essere o a grana fine o a grana grossa. Il legno di quercia a grana fine proviene da foreste del centro della Francia, più precisamente "Quercus sessilis" coltivate a fustaia, questo legno è più ricco di composti odorosi (es. β -metil- γ -ottalattone). Il legno a grana grossa, invece, proviene da foreste cedue a fustaia di "Quercus pedunculata", chiamato legno Limousin per essere meno odoroso ma ricco in tannini (nei vini bianchi provoca giallo intenso e un sentore tannico pronunciato). Inoltre, si possono trovare anche fusti derivanti da quercia bianca americana ("Quercus alba") che però cedono quantità molto elevate di β -metil- γ -ottalattone e perciò si ha un alto rischio di mascherare le caratteristiche del vino. L'impatto aromatico sui vini da parte dei legni è influenzato notevolmente anche dal riscaldamento durante la fabbricazione. I fusti nuovi non devono essere solfitati ma sciacquati con acqua e poi scolati. I fusti usati devono essere solfitati. Le *barrique* devono essere riempite al 90%. Se le *barrique* sono riempite prima della fermentazione è necessario favorire un'aereazione a fermentazione iniziata (vinificazione per bianchi da invecchiamento) e a fermentazione quasi conclusa le *barrique* si colmano con vino proveniente dallo stesso lotto.

Capitolo 2

INCIDENZA DEI FATTORI CHIMICI CHE PRENDONO O POSSONO PRENDERE PARTE AL PROCESSO DI INVECCHIAMENTO

2.1 Aroma primario, secondario e terziario del vino

Il vino è caratterizzato da un aroma primario, secondario e terziario (fig.2-3). Questi aromi o profumi sono dovuti alla composizione chimica del vino, che ne determina la qualità. Le sostanze volatili ricoprono un importante ruolo nell'andare a definire la qualità del vino e definiscono anche i tre aromi. L'aroma primario o profumo primario è dovuto ai componenti originari dell'uva. Questi riguardano le sostanze chimiche prodotte direttamente dalla pianta come esteri, alcoli superiori, acidi (volatili), terpeni, pirazine e alcuni lattoni. Gli esteri sono altamente volatili e quindi molto importanti nella definizione del "flavour" finale. Essi sono prodotti sia dalla pianta che dai microrganismi durante la fermentazione, tuttavia la loro instabilità (dovuta all'idrolisi) al pH del vino fa sì che si ritrovino nel vino principalmente quelli di origine microbica. Gli esteri si formano per reazione tra un alcol ed una molecola attiva in forma di acil-CoA: l'alcol può essere etanolo oppure un altro derivante dalla degradazione degli aminoacidi o di purine e pirimidine; la molecola attiva in forma di acil-CoA di solito è acetil-CoA, fornito dall'acido acetico tramite condensazione di quest'ultimo con il CoA e con Acetil-CoA-sintetasi come enzima, oppure può derivare dalla degradazione di aminoacidi o dalla biosintesi degli acidi grassi. Gli esteri donano attributi sensoriali diversi. Gli esteri a catena corta danno una nota fruttata a basse concentrazioni, invece ad alte concentrazioni di solvente (come l'etil acetato). Gli esteri a catena lunga hanno note di profumo o sapone che può essere dominante ad alte concentrazioni. Gli esteri sono molecole fondamentali in certi tipi di vino come i vini champagne e i vini da consumare giovani. Gli alcoli superiori hanno un numero di atomi di carbonio uguale o superiore a tre e sono anch'essi determinanti dell'aroma primario del vino. Sono sintetizzati dalla pianta ma prevalentemente dai microrganismi. Essi derivano dalla degradazione e/o biosintesi degli aminoacidi. In certi tipi di vino possono essere degli "off-flavours" se superiore a certe concentrazioni limite. Gli acidi (volatili) sono anch'essi importanti nel "flavour" di un vino. Sono sintetizzati dalla pianta

o dai microrganismi e possono conferire acidità, rancidità (come l'acido butirrico) e attributo pungente. La forma neutra degli acidi volatili attribuisce odore sgradevole: l'odore può essere semplicemente pungente (come nel caso dell'acido acetico) o può connotare un carattere differente. L'acido acetico, nei principali paesi dove si produce vino, ha un limite massimo di concentrazione. In Italia il limite è di 1,08 g/l per i vini bianchi e 1,2 g/l per i vini rossi. I terpeni sono responsabili spesso dell'aroma fruttato (agrumi) e floreale del vino. Essi derivano dalle uve e sono considerato aromi primari veri e propri come le pirazine (di cui si discuterà in seguito). Essi possono essere prodotti da alcuni lieviti e muffe e possono essere legati (come glicosidi) o liberi. Solo i terpeni liberi influiscono direttamente sul "flavour". I più rappresentativi sono il limonene (idrocarburo monoterpenico), geraniolo e linalolo (alcoli monoterpenici). Inoltre, si possono trovare nel vino anche i terpeni superiori (con più di dieci atomi di carbonio). Le pirazine, che come riportato in precedenza sono considerati veri e propri aromi primari come i terpeni, sono associate al carattere vegetale di un vino. Esse derivano esclusivamente dalle uve e conferiscono al vino aroma di patata, peperone, peperoncino, carota, arachide, fagiolo e orzo tostato. Infine, tra le sostanze che caratterizzano l'aroma primario, si hanno alcuni lattoni che sono prodotti dalla pianta. L'aroma secondario o profumo secondario è dovuto ai prodotti delle trasformazioni. In questo gruppo di prodotti si possono trovare molte sostanze prima citate che possono derivare anche da trasformazioni come gli esteri, gli alcoli superiori e gli acidi volatili. Oltre a questi possono intervenire (nell'andare a descrivere il profumo secondario) i fenoli volatili, alcuni derivati dell'acido shikimico, alcuni lattoni e composti solforati. I fenoli volatili sono molecole chiave tra quelle che conferiscono difetti. Essi derivano dagli acidi fenolici per degradazione da parte dei lieviti del genere *Brettanomyces*. I principali fenoli volatili sono 4-etilfenoli (4-etilfenolo e 4-etilguaiacolo). Quando la loro concentrazione supera il valore soglia influiscono negativamente sull'aroma con aromi di affumicato, stalla e farmaco. I composti solforati donano anch'essi al vino difetti. Sono prodotti dal metabolismo dei composti solforati da parte dei lieviti. A volte sono caratteristici della varietà di uve, ad es. *Sauvignon Blanc*. Questo composti hanno una bassa soglia olfattiva e possono essere prodotti anche dai batteri lattici. I composti solforati si dividono in solfuri, tioli, solfossidi e tioalcoli. Tra essi il solfuro di idrogeno o H₂S (solfuro) è di solito quello con concentrazione più alta e dona l'aroma di uova marce. L'aroma terziario, infine, è dovuto alle trasformazioni dell'invecchiamento e all'odore di legno delle botti. Durante l'invecchiamento al vino sono trasferite diverse sostanze e quelle che incidono maggiormente nel profumo terziario sono alcuni derivati dell'acido shikimico ed alcuni lattoni. I derivati dell'acido shikimico derivano dal metabolismo degli aminoacidi aromatici (es.

fenilalanina e tirosina). Data la natura universale del percorso biosintetico degli aminoacidi, sono quindi prodotti sia dalla pianta, che dai microrganismi ed estratti dal legno. Il più importante tra i derivati dell'acido shikimico è la vanillina che può essere molto abbondante in vini invecchiati in botti di quercia.

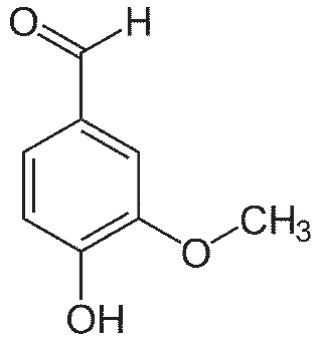


Figura 2-1: Formula vanillina. Fonte: it.wikipedia.org

I lattoni sono prodotti dalla pianta, dai microrganismi e vengono estratti dal legno (e. oak o whiskey lattone).

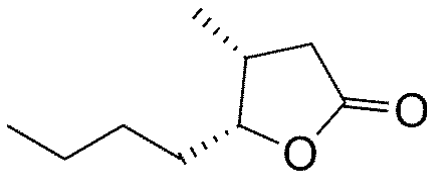


Figura 2-2: Formula whiskey lattone. Fonte: it.wikipedia.org

I caratteri tipici dei lattoni sono lo zucchero filato, canditi, frutta, noce di cocco (ad alte concentrazioni e burro (insieme al diacetile).

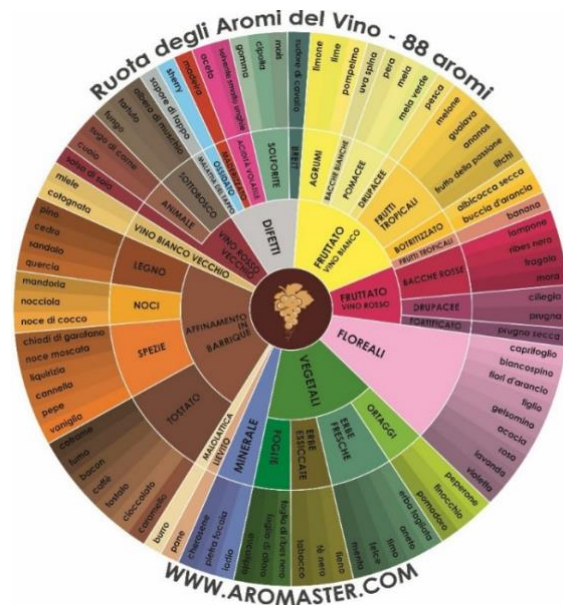


Figura 2-3: Ruota degli aromi del vino. Fonte: aromaster.com

2.2 Sostanze chimiche che partecipano all'invecchiamento dei vini

2.2.1 Sostanze che partecipano all'invecchiamento dei vini bianchi

Le sostanze chimiche che incidono nell'evoluzione dell'aroma del vino durante l'affinamento non sono le stesse nelle due vinificazioni (bianco e rosso). Nell'affinamento dei vini bianchi intervengono sostanze come i colloidali esocellulari e parietali dei lieviti, le sostanze che comprendono le fecce dei vini e le sostanze volatili cedute dal legno. I colloidali esocellulari e parietali dei lieviti comprendono essenzialmente β -glucani e mannoproteine, essi sono rispettivamente composti da unità di D-glucosio e da mannosio più proteine, e le mannoproteine sono legate a residui glicosidici. Le mannoproteine, costituenti macromolecolari del lievito, sono liberate durante la fermentazione alcolica e soprattutto nel corso dell'affinamento sulle fecce. La liberazione delle mannoproteine è favorita dalla durata del contatto, dalla temperatura e dall'agitazione della biomassa dei lieviti. Un vino bianco fermentato e affinato su fecce totali in barrique, con agitazione e sospensione settimanale delle fecce (questa tecnica prende il nome di "bâtonnage"), si arricchisce maggiormente di colloidali glucidici dei lieviti e lo scarto, rispetto ad un vino fermentato e affinato in vasca su fecce fini, può raggiungere 150-200 mg/L. La liberazione delle mannoproteine deriva dall'autolisi enzimatica delle fecce. Le β -glucanasi, presenti nelle pareti del lievito, conservano un'attività residuale per parecchi mesi dopo la morte della cellula, idrolizzando i glucani parietali che sono il punto di ancoraggio delle mannoproteine che si trovano così liberate nel mezzo. Le fecce sono anch'esse indispensabili per il mantenimento dei vini bianchi secchi nelle barrique. Senza le fecce un vino alloggiato in legno nuovo perde più o meno rapidamente il suo fruttato e sviluppa degli odori nettamente ossidativi (resinoso, ceroso, canforato). Il potenziale di ossidoriduzione all'interno di un fusto decresce a mano a mano che ci si allontana dalla superficie del vino e che ci si avvicina alle fecce. Il bâtonnage permette un'omogeneizzazione del potenziale di ossidoriduzione ed esso è indispensabile sia in fusti nuovi che usati. Il bâtonnage in botti nuove protegge il vino dalle ossidoriduzioni e nelle botti usate e ne evita la riduzione. Verosimilmente, nel corso dell'affinamento, le fecce cedono al vino alcune sostanze fortemente riducenti che limitano i fenomeni ossidativi subiti nel legno e queste, inoltre, limitano i fenomeni di invecchiamento prematuro dei vini bianchi in bottiglia. Nell'affinamento, infine, partecipano anche le sostanze volatili cedute dal legno come fenoli volatili, i β -metil- γ -ottaltoni e le aldeidi fenoliche che sono principalmente le responsabili dell'odore "boisé" dei vini affinati in fusto di quercia. I fenoli volatili, in particolare l'eugenolo, danno gli odori di affumicato e spezie; i cis e trans- β -metil- γ -ottalattone quello di noce di cocco; le aldeidi fenoliche essenzialmente la vanillina, le note vanigliate. La vanillina

si sviluppa soprattutto a partire dalla lignina, che costituisce la parte fibrosa del legno. La vanillina dona fragranza di vaniglia, e questa può provenire anche dalle uve. Le uve nella vinificazione in bianco, perciò, vengono spremute maggiormente per estrarre le lignine (precursore della vanillina) che sono presenti in maggiore quantità nei raspi. In tal modo alcuni vini bianchi presentano sentori di vaniglia senza essere stati invecchiati. La vanillina può derivare anche dagli amminoacidi aromatici (fenilalanina e tirosina), che attraverso il loro metabolismo producono derivati dell'acido shikimico (compresa la vanillina).

2.2.2 Sostanze chimiche che partecipano all'invecchiamento dei vini rossi

I vini rossi da affinare in botti di legno vengono prodotti, come riportato in precedenza, attraverso una macerazione prolungata che permette al vino di avere una consistente carica polifenolica. I tannini sono i maggiori protagonisti dell'invecchiamento dei rossi. Questi, durante l'invecchiamento, subiscono un processo di ossidoriduzione che infine permetterà al vino di presentarsi meno astringente. Nella fase di affinamento, quantità variabili di ossigeno si disciolgono nel vino in funzione della tecnica impiegata e della temperatura a cui si opera; la saturazione è pari a 10 mg/l a 5 °C ed a 7 mg/l a 25 °C. La presenza, in buona quantità, di ferro e rame nel vino aumenta la velocità di consumo dell'ossigeno, poiché questi si ossidano direttamente in presenza di O₂. Nel caso di un vino rosso, in presenza di ferro e rame, si osserva una rapida diminuzione del potenziale di ossidoriduzione, dovuta ad un'accelerazione dei fenomeni ossidativi. Inoltre, i costituenti del vino e alcuni fattori esterni possono influenzare il potenziale di ossidoriduzione. L'etanolo provoca l'aumento della velocità istantanea di ossidazione ed una modesta riduzione del valore del potenziale. Gli acidi tartarico, malico e lattico provocano modificazioni di scarsa importanza, ma all'aumentare del pH diminuisce il valore del potenziale di ossidoriduzione (le variazioni, tuttavia, sono modeste per valori compresi di pH tra 3 e 4). Il glicerolo non ha alcun effetto sui meccanismi ossidativi. I composti fenolici si oppongono alle variazioni del potenziale: gli antociani consumano rapidamente l'ossigeno e determinano un rapido abbassamento del potenziale; le catechine e le proantocianidine oligomere sono più attive delle polimere e perciò un vino, ricco in flavanoli e in tannini poco condensati, consuma più ossigeno di uno che contiene soltanto tannini condensati. La temperatura, come spiegato in precedenza, provoca forti variazioni del potenziale. Le caratteristiche dei recipienti per l'affinamento e la conservazione influenzano il processo ossidativo, in relazione al loro grado di permeabilità dell'aria. L'influenza della composizione del vino sull'invecchiamento è legata alla sua componente fenolica, caratterizzata dalla quantità totale di fenoli, dal rapporto con i pigmenti (tannini/antociani), dalle caratteristiche dei tannini: tannini dei vinaccioli costituiti da procianidine più o meno polimerizzate e tannini delle bucce di struttura più complessa ed anche alla presenza di polisaccaridi di origine vegetale e dei lieviti. Gli antociani e i tannini estratti dalle uve partecipano a diverse reazioni, in base ai fattori esterni, che conducono alla formazione di molecole diverse. Essi possono andare incontro a reazioni di degradazione, di modificazione, di stabilizzazione del colore, di polimerizzazione dei tannini e di condensazione con altri composti (fig. 2-4). I principali risultati della trasformazione dei composti fenolici dei vini

rossi si evidenziano nella modificazione dell'intensità colorante e contemporaneamente avvengono diverse trasformazioni a carico dei tannini, responsabili del loro ammorbidimento.

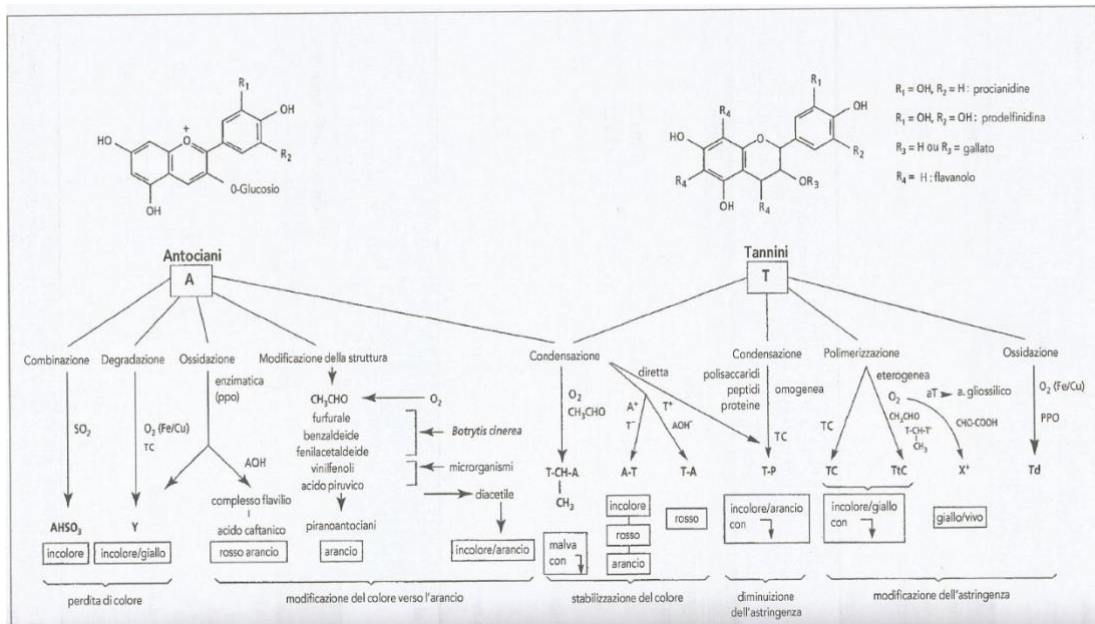


Figura 2-4: Evoluzione dei composti fenolici durante l'affinamento del vino rosso ed influenza di queste reazioni sulle caratteristiche sensoriali e sul colore. Fonte: Ribéreau-Gayon et al., Trattato di enologia 2, 2012.

Le reazioni che intervengono in queste modificazioni del colore e le trasformazioni ossidative dei composti fenolici del vino riguardano principalmente l'etanale (CH_3CHO). L'etanale può essere prodotto nell'ordine di alcune decine di mg/l per ossidazione dell'etanolo, in presenza di composti fenolici e di ioni Fe^{3+} o Cu^{2+} (Ribéreau-Gayon et al., 1983). Alle modificazioni di colore, inoltre, possono intercorrere gli ellagitannini del legno ed anche presenza di furfurale e di idrossimetilfurfurale. Gli ellagitannini si combinano direttamente con gli antociani dell'uva, il furfurale e l'idrossimetilfurfurale, provenienti sia da uve colpite da *Botrytis cinerea* che da fusti di rovere tostato, reagiscono con la catechina e gli antociani (malvidina e cianidina). In presenza di ossigeno o in mezzo ossidante, l'etanale è anche responsabile di altre reazioni di polimerizzazione che coinvolgono i fenomeni di ammorbidimento dei tannini in botte. I polimeri vegetali, proteine nel caso del collaggio e polisaccaridi dell'uva o di origine microbica, possono partecipare anch'essi all'ammorbidimento formando combinazioni sotto forma colloidale e, in seguito, precipitando. Quando i tannini reagiscono con i "grossi polimeri", si formano combinazioni sotto forma colloidale e precipitano, invece quando intervengono polisaccaridi di dimensioni inferiori le precipitazioni sono meno intense. La tecnica di affinamento *sur lies*, correntemente impiegata per l'affinamento dei vini bianchi, può essere applicata ai vini rossi allo scopo di favorire la dissoluzione delle mannoproteine e

dei peptidi dei lieviti. I risultati ottenuti sono variabili; essi dipendono dal vitigno, dalla durata dell'affinamento e dall'annata; il rischio è quello di provocare una precipitazione dei tannini con effetto contrario a quello ricercato. Bisogna però evitare temperature troppo elevate che rischiano di provocare un asporto troppo elevato di sostanze, che andranno a spogliare il vino. Infine, il vino acquista una complessità aromatica dovuta alle sostanze volatili estratte dal legno che andranno a caratterizzare il già citato aroma "boisé". Il legno è responsabile della dissoluzione di costituenti non volatili e volatili. Oltre agli ellagitannini, tra i composti non volatili troviamo lignine ricche in unità guaiacile e siringile, lignani (lioni-resinolo) e triterpeni (Aramon et al., 2003). Nel legno sono anche presenti delle cumarine e il loro contenuto nel vino dipende dalla composizione e dalle modalità di essiccamento del legno. Il legno può liberare, a seconda delle condizioni, polisaccaridi costituiti soprattutto da emicellulose. I costituenti aromatici volatili, quando essi sono perfettamente fusi con gli aromi del vino, contribuiscono alla ricchezza ed alla complessità del bouquet ed intervengono anche sul sapore. Il legno di rovere grezzo contiene un certo numero di sostanze volatili che presentano odore particolare e che provengono dalla degradazione dei polimeri complessi. Esse sono lattoni, in particolare β -metil- γ -octalattone di cui esistono quattro enantiomeri: due isomeri geometrici e due isomeri ottici. Si possono riscontrare altre sostanze volatili come i fenoli. Il più presente in concentrazioni elevate è l'eugenolo; gli altri fenoli volatili si trovano in quantità poco importanti. Sono anche presenti aldeidi fenoliche, sebbene in quantità relativamente modeste: vanillina e la siringaldeide (aldeidi benzoiche) ed anche la coniferaldeide e la sinapaldeide (aldeidi cinamiche). Il trans-2-nonenale è un'altra molecola la cui concentrazione varia molto da un campione di legno all'altro, insieme al tran-2-ottanale ed al 1-decanale. Il legno di rovere può anche cedere al vino composti norisoprenoidi di cui il β -ionone è il principale rappresentante.

Capitolo 3

INDIVIDUAZIONE DEI COMPOSTI CHE SI CREANO DOPO L'INVECCHIAMENTO E COME QUESTI MIGLIORANO IL PROFILO SENSORIALE DEL VINO

3.1 Quali sono e come si originano?

3.1.1 *Composti chimici che si possono riscontrare in un vino bianco invecchiato*

Un vino bianco, che ha seguito la vinificazione e quindi un processo di affinamento in fusto di legno, presenterà delle caratteristiche chimico-fisiche ben differenti rispetto ad un vino bianco giovane. Come descritto in precedenza, un mosto destinato alla produzione di un vino bianco affinato in botte viene fatto fermentare direttamente nel legno. Questa pratica permetterà al prodotto di sviluppare un aroma, dovuto ai composti chimici che si originano, caratteristico di questi vini. Nel corso dell'affinamento in barrique si hanno diverse interazioni fra i lieviti da una parte, i costituenti del vino e del legno dall'altra. Con l'avanzare del processo l'indice dei polifenoli totali e il colore giallo del vino diminuiscono (Chatonnet et al., 1992). Il colore giallo di un vino maturato sulle fecce totali in barrique è più debole di quello dello stesso vino affinato in vasca sulle fecce fini (fig. 3-1).

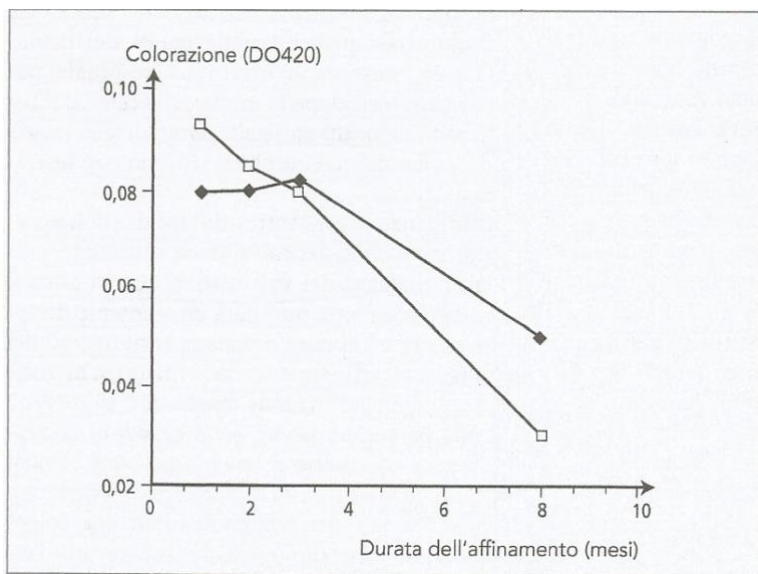


Figura 3-1: Evoluzione del colore giallo. Fonte: Ribéreau-Gayon et al., Trattato di enologia 1, 2012.

Le fecce del vino permettono di limitare il tenore dei vini in tannini ellagici derivanti dal legno di quercia; una parte dei tannini ceduti dal legno si fissa sulle pareti dei lieviti e sui polisaccaridi (mannoproteine) liberati dalle fecce (fig. 3-2).

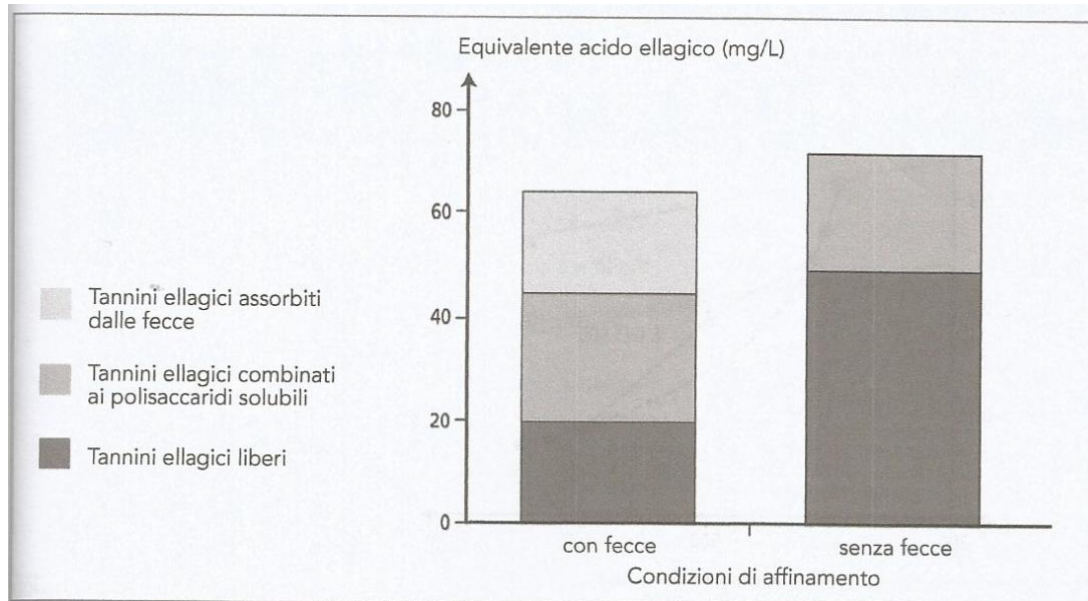


Figura 3-2: Frazionamento dei tannini ellagici di un vino conservato su fecce o senza fecce in fusto. Fonte: Ribéreau-Gayon et al., Trattato di enologia 1, 2012.

In tal modo, un vino conservato sulle fecce presenta un tenore globale in tannini meno importante e anche una produzione di tannini liberi (e reattivi) molto più debole.

L'affinamento sulle fecce, durante la permanenza in botte, permette di diminuire la sensibilità dei vini bianchi alla comparsa di alcuni difetti come "rosissement oxydatif". Questo fenomeno è caratterizzato da un'evoluzione del colore verso sfumature grigio-rosa (Simpson, 1979). Il difetto può presentarsi in occasione di una leggera ossidazione nel corso dei trattamenti di stabilizzazione o al momento della messa in bottiglia. Particolarmente sensibili a questo difetto sono i vini bianchi giovani di Sauvignon, anche se i mosti sono stati accuratamente protetti dall'ossidazione. La sensibilità al colore rosa evolve poco nel corso dell'affinamento di un vino travasato e conservato sulle fecce fini, sia in vasca sia in barrique, ma diminuisce rapidamente sulle fecce totali. Verosimilmente, le fecce di lievito possono assorbire i precursori delle molecole responsabili del fenomeno. Inoltre, la liberazione delle mannoproteine dei lieviti, nel corso dell'affinamento sulle fecce migliora la stabilità dei vini bianchi di fronte alle precipitazioni tartariche e proteiche. L'affinamento in barrique autorizza una conservazione prolungata sulle fecce totali, senza che sia da temere uno sviluppo di difetti olfattivi di riduzione. Esse sono indispensabili per una buona conservazione ed evoluzione dei vini bianchi secchi in fusto e il potenziale di ossidoriduzione decresce a mano a mano che ci si allontana dalla superficie del vino e che ci si avvicina alle fecce. Inoltre, le fecce (come detto nel sotto capitolo 2.2.1) cedono al vino alcune sostanze fortemente riducenti che limitano i fenomeni ossidativi subiti nel legno e rallentano i fenomeni di invecchiamento prematuro in bottiglia. Un vino bianco invecchiato, infine, presenterà delle sostanze volatili cedute dal legno come: i fenoli volatili; i β -metil- γ -ottaltoni, le aldeidi fenoliche. Questi tre gruppi di sostanze sono i principali responsabili dell'aroma "boisé" dei vini affinati in fusto di quercia. Le aldeidi fenoliche sono più concentrate nei vini che sono stati invecchiati in legni con tostatura media o forte e a grana grossa (tipo Limousin). In legni a grana fine (tipo Allier) con tostatura media e forte la concentrazione della vanillina (principale rappresentante delle aldeidi fenoliche) raggiunge i 0,35-0,36 mg/l. In legno Allier con tostatura leggera o molto forte la vanillina si aggira intorno a 0,2-0,29 mg/l. In legni Limousin la vanillina ha una concentrazione di: 0,64 mg/l in legni con tostatura media; 0,43 mg/l con tostatura forte; 0,2 mg/l con tostatura leggera; 0,1 mg/l con tostatura molto forte. Come si è osservato, i legni tipo Limousin (grana grossa) contengono più tannino, ma in compenso sono più poveri in composti odorosi rispetto ai legni a grana fine (tipo Allier). I legni tipo Limousin sono più impiegati per l'invecchiamento di acquavite e donano ai vini un colore giallo più intenso. I legni tipo Allier cedono al vino più composti odorosi come β -metil- γ -ottalitone. I vini affinati in legni tipo Allier, con tostatura media, hanno una concentrazione di cis e trans-metil ottalitone intorno a 0,16 mg/l, d'altro canto i vini affinati in legni tipo Limousin, con stessa tostatura, la concentrazione si aggira tra

i 0,07 mg/l. Per quanto riguarda i fenoli volatili le concentrazioni tra i due tipi di legno utilizzati non cambia molto. I fenoli volatili, in particolare l'eugenolo, donano al vino gli odori di affumicato e spezie. Altri fenoli volatili che si possono riscontrare nel vino bianco affinato in botte sono il guaiacolo, fenil + o-cresolo, p-cresolo, m-cresolo ecc (fig. 3-3).

| | Testimone vasca | Allier | | | | Limousin | | | |
|---------------------------------|-----------------|--------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|
| | | L | M | F | TF | L | M | F | TF |
| Polifenoli totali (DO 280/PVPP) | 3 | 4 | 3,9 | 3,9 | 3,8 | 5,2 | 4,3 | 4,7 | 4,4 |
| Colorazione (DO 420) In mg/L | 0,1 | 0,12 | 0,13 | 0,13 | 0,08 | 0,42 | 0,47 | 0,48 | 0,48 |
| Furfurale | 0 | 0,9 | 3,6 | 4,9 | 3,5 | 1,8 | 2,55 | 4,8 | 4,3 |
| 5-metilfurfurale | 0 | 0,8 | 1,1 | 0,75 | 0,5 | 0,9 | 0,95 | 0,8 | 0,4 |
| Alcol furilico | 0 | 0,5 | 5,1 | 4,8 | 4,2 | 4 | 3,6 | 4,3 | 1,8 |
| Σ furani In mg/L | 0 | 2,2 | 9,8 | 10,45 | 8,2 | 6,7 | 7,1 | 9,9 | 6,5 |
| Trans-metil ottalattone | 0 | 0,13 | 0,17 | 0,053 | 0,037 | 0,067 | 0,051 | 0,023 | 0,012 |
| Cis-metil ottalattone | 0 | 0,29 | 0,14 | 0,089 | 0,114 | 0,095 | 0,095 | 0,055 | 0,058 |
| Σ metil ottalattoni In µg/L | 0 | 0,42 | 0,031 | 0,142 | 0,151 | 0,162 | 0,146 | 0,078 | 0,07 |
| Guaiacolo | 2 | 10 | 18,5 | 38 | 65 | 6 | 12 | 21 | 33 |
| 4-metil guaiacolo | 0 | 10 | 14 | 24 | 29 | 10 | 11 | 14 | 18 |
| 4-vinilguaiacolo | 150 | 98 | 114 | 149 | 117 | 104 | 110 | 99 | 74 |
| 4-etilguaiacolo | 0 | 9 | 9 | 14 | 15 | 4 | 4 | 4 | 13 |
| Eugenolo | 0 | 27 | 29 | 38 | 28 | 13 | 13 | 19 | 23 |
| Fenil + o-cresolo | 8 | 25 | 26 | 47 | 41 | 26 | 27 | 17 | 35 |
| p-cresolo | - | 1 | 1 | 2 | - | 0 | 1 | 1 | 0 |
| m-cresolo | - | 2 | 3 | 4 | - | 2 | 2 | 1 | 0 |
| 4-vinilfenolo In mg/L | 300 | 197 | 206 | 319 | 210 | 187 | 211 | 214 | 131 |
| Vanillina | 0 | 0,29 | 0,35 | 0,36 | 0,2 | 0,2 | 0,64 | 0,43 | 0,1 |
| Siringaldeide | 0 | 0,49 | 0,69 | 1,4 | 1,8 | 0,27 | 0,4 | - | - |
| Σ fenol aldeidi | 0 | 0,88 | 1,04 | 1,76 | 2 | 0,47 | 1,04 | - | - |

L: tostatura leggera; M: tostatura media; F: tostatura forte; TF: tostatura molto forte.

Figura 3-3: Incidenza dell'origine (Allier, Limousin) e dell'intensità della tostatura del legno di quercia sul colore e gli odori "boisé" dei vini bianchi. Fonte: Ribéreau-Gayon et al., Trattato di enologia 1, 2012.

Un altro fattore che va ad influire nell'incidenza dell'aroma "boisé" è l'ambiente di fermentazione. Se il vino viene fatto fermentare in barrique l'odore "boisé" è nettamente inferiore rispetto al medesimo vino messo in botte dopo la fermentazione alcolica (Cutzach et al., 1999). Questo fenomeno è legato alla riduzione, ad opera dei lieviti, della vanillina ad alcol vanillico (inodore) e delle aldeidi furaniche ad alcol. Le aldeidi furaniche possiedono odori grigliati ma sono presenti in concentrazioni trascurabili nei vini (impatto olfattivo trascurabile).

3.1.2 *Composti chimici che si possono riscontrare in un vino rosso invecchiato*

Tra la fine della vinificazione (termine delle fermentazioni) e l'imbottigliamento in un vino rosso, che svolge il processo di affinamento, avvengono numerose modificazioni della sua composizione, del colore, del profumo e del sapore. Gli interventi di cantina e le caratteristiche del contenitore svolgono una forte influenza su queste trasformazioni, legate ai fenomeni di ossidoriduzione di cui il vino è la sede. I vini rossi hanno una sempre maggiore velocità di consumo dell'ossigeno rispetto ai vini bianchi, a causa della superiore ricchezza in sostanze ossidabili (composti fenolici). Altri fattori che influenzano il potenziale di ossidoriduzione sono il ferro e il rame, questi si ossidano direttamente e di conseguenza vanno ad ossidare i costituenti del vino. Inoltre, interagiscono nei fenomeni di ossidazione etanolo, acido tartarico, acido malico, acido lattico, glicerolo, composti fenolici, la temperatura ed infine le caratteristiche dei recipienti e la conservazione. La composizione fenolica dei vini rossi si evolve, durante la fase di affinamento, andando ad influenzare l'intensità colorante. Essa prima subisce un aumento accompagnato dalla stabilizzazione del colore e, successivamente, una diminuzione, associata all'evoluzione del colore verso tonalità giallo aranciate. Le reazioni che subiscono gli antociani e tannini estratti dalle uve (come degradazione, modificazione, stabilizzazione del colore, polimerizzazione dei tannini e condensazione con altri composti) vanno ad influire sul sapore. Le reazioni che intervengono nelle modificazioni del colore e le trasformazioni ossidative dei composti fenolici del vino riguardano principalmente l'etanale, con la formazione, da una parte di ponti etile tra le molecole di antociani e di tannini e dall'altra, la cicloaddizione sugli antociani con formazione di tannini-piroantociani (Atanasova et al., 2002). In questo caso si osserva la formazione di un complesso rosso violetto derivato dalla malvidina-3-glucoside con la procianidina B3, in presenza, appunto, di etanale (inserire immagine libro pag 187).

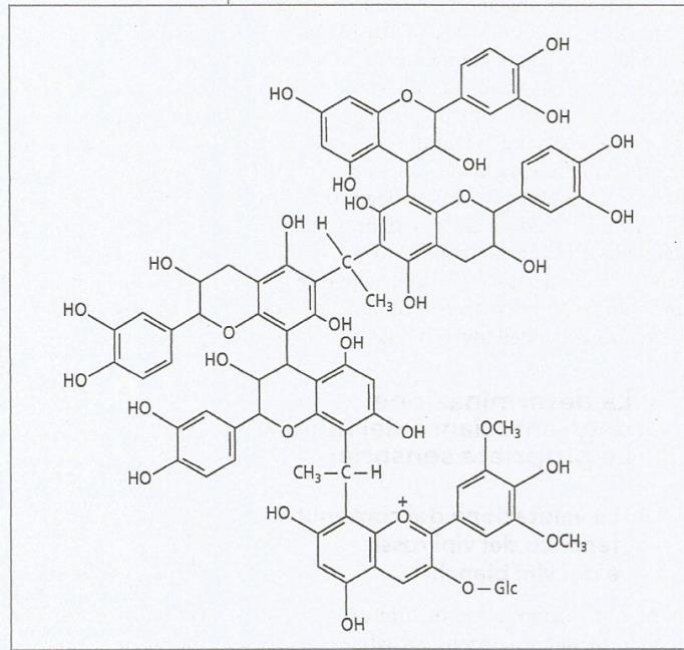


Figura 3-4: Complesso rosso violetto derivato dalla condensazione della malvidina-3-glucoside con la procianidina B3, in presenza di etanale. Fonte: Fonte: Ribéreau-Gayon et al., Trattato di enologia 2, 2012.

In presenza di ossigeno, almeno quando la temperatura non è troppo elevata, si assiste ad un aumento non soltanto dell'intensità colorante, ma anche della frazione di colore blu; quando l'etanale è presente in quantità elevata, si osserva anche un imbrunimento del vino dovuto alla fissazione del suo doppio legame sul carbonio 4 dell'antociano.

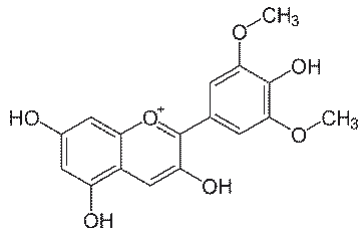


Figura 3-5: Formula malvidina. Fonte: it.wikipedia.org

Nei vini affinati in barrique queste reazioni avvengono spontaneamente, poiché essi sono sufficientemente arieggiati. L'incremento e la stabilizzazione del colore sono dovuti anche ad altre reazioni: si tratta della formazione di pigmenti polimeri, in cui l'equilibrio tra la forma colorata e la forma incolore è spostato a favore della prima. Innanzitutto, si può osservare la reazione diretta tra gli antociani rossi, sotto forma di catione flavilio, con una molecola di flavanolo (catechina, procianidina...) da cui deriva un complesso incolore (flavene) che, per ossidazione, produce un pigmento rosso. Inoltre, una nuova famiglia di pigmenti è stata segnalata nei vini rossi affinati in barrique (nel 2010). Queste nuove molecole antociani-

ellagitannini, di colore violetto si formano per combinazione diretta tra gli ellagitannini del legno e gli antociani dell'uva (Chassaing et al., 2010). Esse sono particolarmente stabili e la loro intensità colorante è più elevata di quella degli antociani che le compongono. Si tratta dell'acido 8-C-vecalagina derivata dalla vescalagina del legno e della malvidina-3-glucoside presente nella buccia dell'uva. La diminuzione rapida del contenuto in antociani viene osservata durante questo processo (Del Frenso et al., 2020). Altre reazioni possono provocare, invece, una diminuzione del colore: esse determinano l'evoluzione del colore verso tonalità giallo-aranciate caratteristiche dei vini rossi invecchiati in bottiglia. Queste reazioni riguardano la degradazione degli antociani e dei tannini: la degradazione degli antociani si accompagna ad una perdita della struttura molecolare di colore rosso ed all'eventuale comparsa di tonalità gialla. La presenza di furfurale e di idrossimetilfurfurale provenienti sia dalle uve colpite da *Botrytis cinerea* che dai fusti di rovere tostato porta alla formazione, per condensazione delle aldeidi con la catechina e gli antociani (malvidina e cianidina) di composti giallo-arancio e rosso-arancio che presentano una struttura xantilio (Es-safi et al., 2000). L'ossidazione dell'acido tartarico produce acido gliossilico che reagisce con i flavanoli, dando strutture xantilio di colore giallo. Le condizioni esterne vanno ad influire sull'evoluzione della sostanza colorante e dei tannini. La temperatura e l'arieggiamento sono dei fattori fondamentali per la variazione del colore del vino durante l'affinamento. Altre sostanze fenoliche che hanno un ruolo determinante durante l'affinamento sono i tannini. Essi oltre ad influire sul colore subiscono un delle trasformazioni che portano al loro ammorbidimento. L'ammorbidimento di questi porta ad un ammorbidimento del gusto ed una diminuzione dell'astringenza. Una reazione che partecipa a questi fenomeni è quella in cui le proantocianidine che costituiscono i tannini, in ambiente acido, danno origine a carbocationi che reagiscono con altri flavanoli per formare dei polimeri detti "omogenei". In presenza di ossigeno, invece, l'etanale è responsabile di altre reazioni di polimerizzazione che conducono alla formazione di strutture complesse, i polimeri "eterogenei". L'influenza della modalità di conservazione del vino va a determinare l'avvenimento di queste reazioni, e le caratteristiche sensoriali del vino come conseguenza a queste. Il vino rosso affinato in fusto di legno acquisisce anch'esso una complessità aromatica, come il vino bianco, dovuta alle sostanze volatili estratte dal legno. Il controllo dell'intensità dell'aroma "boisé" è essenziale, questo non deve essere esagerato e non deve dominare le caratteristiche proprie del vino. Tre fenomeni sono responsabili dell'evoluzione del vino e dell'aroma "boisé": l'ossidazione, la dissoluzione dei costituenti volatili e di quelli non volatili del legno. Per quanto riguarda l'ossidazione, essa è provocata dal passaggio dell'ossigeno attraverso il legno (16%), attraverso gli interstizi tra

le doghe (63%) ed attraverso il foro di cocchiame (21%). La quantità di ossigeno che penetra nel vino è difficile da determinare con esattezza, perché le misure non tengono conto del consumo ad opera degli ellagitannini del legno. Gli ellagitannini del legno (castalagina, vescalagina, roburine...) si disciolgono nel vino e questi sono in grado di modificare la struttura dei tannini del vino, di combinare antociani e, di conseguenza, di stabilizzare il colore (Saucier et al., 2006). Nel corso dei primi mesi di affinamento la velocità di estrazione della vescalagina e degli altri ellagitannini-C-glicosidici nella soluzione idroalcolica, rappresentata dal vino rosso, è più rapida delle reazioni di condensazione tra la vescalagina e gli altri costituenti nucleofili del vino (catechina, epicatechina, etanolo). I derivati della vescalagina sono rilevabili nei vini rossi conservati in barrique di rovere dopo un mese. Questi derivati sono: acutissime A e B; epiacutissime A e B; β -1-O-etilvescalagina. La β -1-O-etilvescalagina è il principale derivato della vescalagina (37-39%), seguito dalla acutissima A (25-26%), l'epiacutissima A (19-21%), l'epiacutissima B (10-12%) e l'epiacutissima B (5-6%) (inserire immagine derivati ellagitannini). La dissoluzione dei costituenti non volatili del legno riguardano, in primo luogo, lignine ricche in unità guaiacile e siringile, di lignani (lioniresinolo) e di triterpeni. Nel legno si ha la presenza anche di cumarine. Le cumarine possono trovarsi disciolte nel vino sotto forma terosidica (scopolina, esculina) e sotto forma di aglicone (scopoletina, esculetina). Un altro gruppo di molecole che provengono dal legno, sicuramente originate dalle trasformazioni degli ellagitannini e della lignina, contribuisce ad aumentare il contenuto in acidi fenolici del vino, in particolare l'acido gallico di una cinquantina di mg/l. Il legno può liberare, a seconda delle condizioni, polisaccaridi costituiti soprattutto da emicellulose, che influenzano il gusto del vino. Infine, durante l'affinamento in barrique nel vino vengono dissolti i costituenti volatili. Essi, quando sono perfettamente fusi con gli aromi del vino, contribuiscono alla ricchezza ed alla complessità del bouquet ed intervengono anche sul sapore. Per beneficiare pienamente dell'apporto del legno, il vino stesso deve possedere una finezza aromatica ed una struttura adeguata a consentirgli un'equilibrata fusione con i caratteri sensoriali derivanti dal legno. Le sostanze volatili come i lattoni provengono dalla degradazione dei polimeri complessi: in particolare β -metil- γ -octalattone di cui abbiamo due isomeri geometrici e due isomeri ottici. In seguito, altre sostanze volatili sono l'eugenolo (fenolo volatile), aldeidi fenoliche come la vanillina e la siringaldeide (aldeidi benzoiche) ed anche coniferaldeide e la sinapaldeide (aldeidi cinamiche), trans-2-nonenale, trans-2-ottanale, 1-decanale e composti norisoprenoidi come β -ionone.

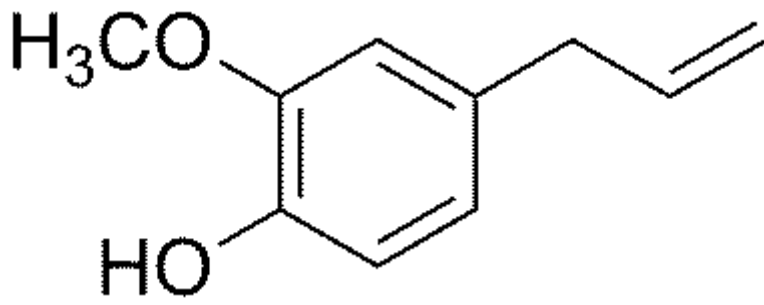


Figura 3-6: formula eugenolo. Fonte: it.wikipedia.org

3.2 Profilo sensoriale di un vino invecchiato

I vini che hanno svolto un processo di affinamento in botte e in bottiglia sviluppano un bouquet aromatico caratteristico. Esso si sviluppa, sia nei vini bianchi sia nei vini rossi, dopo un periodo di invecchiamento in bottiglia, in genere quando tutto l'ossigeno disciolto ha reagito ed il potenziale di ossidoriduzione ha raggiunto un valore limite. Il limite del potenziale varia in funzione della composizione del vino, del suo tenore in SO₂ e del sistema di tappatura impiegato. La temperatura e la luce favoriscono la riduzione del mezzo ed il controllo delle caratteristiche aromatiche. Il bouquet deriva da reazioni complesse che consistono nella formazione di sostanze riducenti e nell'armonizzazione degli aromi derivanti dall'uva, di quelli prodotti in fermentazione (alcolica e malolattica) e di quelli legati all'affinamento (legno, vaniglia). Un vino bianco affinato in fusto di quercia si presenta con un odore *boisé* legato alle sostanze volatili cedute dal legno come i fenoli volatili, i β-metil-γ-ottalattoni e le aldeidi fenoliche. I fenoli volatili conferiscono al vino odore di affumicato e spezie, i metil ottalattoni quello di "noce di cocco" e le aldeidi fenoliche, specialmente la vanillina, le note vanigliate (caratteristiche dei vini invecchiati). Inoltre, si possono osservare degli odori grigliati dovuti alle aldeidi furaniche, anche se è molto raro poiché la loro soglia di percezione è molto al di sopra delle concentrazioni alle quali si trovano nel vino. Se si comparano due vini bianchi dello stesso vitigno, ad esempio lo Chardonnay, uno con maturazione in acciaio ed uno con maturazione in legno si possono osservare ed riscontrare alcune importanti differenze. Per quanto riguarda l'esame visivo lo Chardonnay con fermentazione e maturazione in legno si presenterà con colori più intensi, dal giallo paglierino fino al giallo dorato. Lo stesso vino prodotto ed affinato in contenitori di materiale inerte il colore sarà più chiaro con evidenti sfumature verdoline per i vini più giovani. All'olfatto i vini Chardonnay fermentati e/o affinati in legno aggiungeranno agli aromi di frutta più matura (mela, pera o pesca, ananas, mela matura, frutto della passione) anche sentori terziari con speziate note di vaniglia e cuoio giovane, ma anche di caffè e sentori avvolgenti quali burro, miele, caramello, mandorle e nocciole. (Quattrocalici.it)



Figura 3-7: principali differenze e caratteristiche tra Chardonnay con maturazione in acciaio e con maturazione in legno. Fonte: Quattroclici.it

I vini rossi affinati in legno acquisiscono anch'essi una complessità aromatica dovuta alle sostanze volatili estratte dal legno. Il controllo dell'intensità dell'aroma "boisé" è essenziale; esso dipende dalla struttura generale del vino, con la quale le note legnose si possono fondere più o meno bene. Anche se l'obiettivo del produttore è quello di trasmettere al suo vino un carattere "boisé" esso non deve essere esagerato e non deve dominare le caratteristiche proprie del vino. Il legno è responsabile del rilascio di alcuni composti non volatili come acidi fenolici, cumarine ed ellagitannini. Gli acidi fenolici (acido gallico) presentano un sapore acido. Le cumarine (agliconi) sono acide e possiedono caratteristiche di durezza, mentre i loro eterosidi sono molto amari. Gli ellagitannini sono astringenti, più dei gallotannini che sono invece, molto più amari ed acidi; il riferimento è costituito dalla procianidina B3 che è contemporaneamente astringente ed amara. Altri composti non volatili che influenzano il vino, provenienti dal legno, sono i polisaccaridi costituiti soprattutto da emicellulose, che influenzano anch'esse il gusto del vino. Il legno, perciò, svolge due effetti opposti: accentua la durezza attraverso la dissoluzione di costituenti fenolici e ammorbidisce i tannini condensati grazie alla formazione di polimeri "eterogenei" (Trattato di enologia 2, pp. 468). Il risultato dipende dall'intensità dei due fenomeni. I rischi di una perdita di morbidezza del vino sono reali: essi dipendono dalla struttura tannica del vino e dalle caratteristiche del legno (origine, composizione, tecnologia...). Inoltre, il legno va ad incidere sul profilo sensoriale di un vino rosso dissolvendo dei costituenti non volatili. Questi sono considerati i veri e propri costituenti aromatici; quando sono perfettamente fusi con gli aromi del vino, essi contribuiscono alla ricchezza ed alla complessità del bouquet ed intervengono anche sul sapore. I componenti non volatili del legno sono i lattoni, come β -metil- γ -octalattone con i suoi quattro enantiomeri: due

isomeri geometrici e due isomeri ottici. L'isomero cis (-) possiede un aroma di terra di vegetale e di noce di cocco, esso è da quattro a cinque volte più profumato del trans (+) che, oltre all'odore di noce di cocco, risulta intensamente speziato. Al di sopra di una determinata concentrazione, l'apporto eccessivo di questo lattone può influire negativamente sull'aroma dei vini a causa dell'odore intensamente legnoso, quasi resinoso. L'eugenolo (fenolo volatile) interviene sull'aroma caratterizzandosi con un odore che ricorda i chiodi di garofano. La vanillina interviene attivamente nella percezione dell'aroma di legno e di vaniglia trasmessi dal legno di rovere al vino. Il trans-2-nonenale infine è responsabile dell'odore "planche", letteralmente di "asse", che i vini possono acquisire durante l'affinamento nei fusti: questo odore sgradevole è attribuito al legno fresco e può essere attenuato aumentando il grado di tostatura interna dei fusti (Ribéreau-Gayon et al, Trattato di enologia 2, pag. 469).

CONCLUSIONI

Con questo lavoro si è cercato di fornire un supporto informativo sull'ampia categoria di prodotti che si trovano in commercio che hanno subito i processi di affinamento e per far sì che la conoscenza, verso questi prodotti che stanno sempre più caratterizzando i consumi mondiali, sia la più dettagliata e ampia possibile. Cercando di cogliere gli aspetti più rilevanti, che sono implicati nel conoscere il più possibile le sostanze chimiche e quali sono le pratiche enologiche più appropriate per far sì che esse si sintetizzano e siano ben in armonia tra loro, si è voluto dare un più ampio bagaglio di conoscenze ad operatori di cantina, consumatori ed imprenditori vitivinicoli, per promuovere un sempre maggiore interesse verso i vini invecchiati e per avere prodotti sempre più interessanti dal punto di vista della qualità.

“Il buon vino è ogni volta una sinfonia di quattro movimenti, eseguita al ritmo delle stagioni. Il sole, il terreno, il clima e i vitigni modulano l'opera, mentre il vignaiolo, come solista, imprime la sua cadenza” (Philippe Margot)

“Il grande vino è un'opera d'arte in evoluzione, mai definitivamente fissata. Finge l'immobilità ed è capace di ingannare il tempo per diversi lustri. La sua finalità è di essere bevuto o di sparire insieme al piacere che procura. È sufficiente che voi possiate abbastanza bottiglie nella vostra cantina per i giorni della vecchiaia, ed esso acquista per voi l'intemporalità della scultura e della pittura o la disponibilità ripetitiva della musica e della poesia.” (Émile Peynaud)

BIBLIOGRAFIA

- Aramon, G., Saucier, C., Tijou, S., Glories, Y., 2003. Estimation of triterpenes in wines, spirits, and oak heartwoods by LC-MS. *LCGC North America*, 21, pp. 910
- Atanasova, V., Fulcrand, H., Le Guernevé, C., Cheynier, V. & Moutounet, M., 2002. Structure of a new dimeric acetaldehyde malvidin 3-glucoside condensation product. *Tetrahedron Letters*, 43, pp.6151-6153.
- Chassaing, S., Lefeuvre, D., Jacquet, R., Jourdes, M., Ducasse, L., Galland, S. Grelard, A., Saucier, C., Teissedre, P., Dangles, O. & Quideau, S., 2010. Physicochemical Studies of New Anthocyano-Ellagitannin Hybrid Pigments: About the Origin of the Influence of Oak C-Glycosidic Ellagitannins on Wine Color. *European Journal of Organic Chemistry*, pp. 55-63.
- Chatonnet, P., Dubourdieu, D. & Boidron, J.-N., 1992. The origin of ethylphenols in wine. *Journal of the science of food and agriculture*, 12, 4, pp. 666.
- Cutzach, I., Chatonnet, P. & Dubourdieu, D., 1999. Study of the Formation Mechanisms of Some Volatile Compounds during the Aging of Sweet Fortified Wines. *Journal of Agricultural and food chemistry*, 47, 2837-2846.
- Del Frenso, J., Morata, A., Loira, I., Escott, C. & Suárez Lepe, J., 2020. Evolution of the Phenolic Fraction and Aromatic Profile of Red Wines Aged in Oak Barrels. *Acs Omega*, 5, pp. 7235-7243.
- Es-Safi, N., Le Guernevé, C., Fulcrand, H., Cheynier, V., Moutounet, M., 2000. Xanthylum salts formation involved in wine colour changes, *International Journal of Food Science and Technology*, 35, pp. 63-74.
- Saucier, C., Jourdes, M., Glories, Y. & Quideau, S., 2006. Extraction, Detection, and Quantification of Flavano-Ellagitannins and Ethylvescalagin in a Bordeaux Red Wine Aged in Oak Barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, pp. 7349-7354.
- Simpson, R. F., 1979. Aroma composition of bottle aged white wine. *The Australian Wine Research Institute, Gien Osmond, South Australia*, 18, pp. 148-154.

- Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B. & Lonvoud A., 2012. Il ruolo dei colloidi esocellulari. *Trattato di enologia 1*. Milano: Edagricole, pp.490-491.
- Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B. & Lonvoud A., 2012. L'elaborazione dei vini bianchi in fusto. *Trattato di enologia 1*. Milano: Edagricole, pp.495.
- Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Glories, Y., Maujean, D. 2012. Influenza dei diversi interventi di cantina. *Trattato di enologia 2*. Milano: Edagricole, pp. 448.
- Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Glories, Y., Maujean, D. 2012. La dissoluzione dei costituenti volatili del legno. *Trattato di enologia 2*. Milano: Edagricole, pp. 469.
- Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Glories, Y., Maujean, D. 2012. Le reazioni di condensazione degli antociani e dei tannini. *Trattato di enologia 2*. Milano: Edagricole, pp.185.
- Ribéreau-Gayon, P., Pontallier, P., Glories, Y., 1983. Some interpretations of colour changes in young red wines during their conservation. *Journal of Food Science and Technology*, 34, pp. 505.

SITOGRAFIA

<https://www.quattrocalici.it/schede-degustazione/chardonnay/>

<http://www.inumeridelvino.it/>

<https://vinoway.com/>

<https://it.wikipedia.org/wiki/Vanillina>

<https://aromaster.com/>