



DIPARTIMENTO PER LA INNOVAZIONE NEI SISTEMI
BIOLOGICI AGROALIMENTARI E FORESTALI - DIBAF

Università degli Studi della Tuscia

Via S. Camillo de Lellis ,01100 Viterbo

ELABORATO FINALE

CORSO DI LAUREA IN

“TECNOLOGIE ALIMENTARI ED ENOLOGICHE” (CLASSE L-26)

Vinificazione in rosso di uve Sangiovese con serbatoio multifunzionale

RELATORE:

Prof. Marco Esti

CANDIDATO:

Gianluca Raponi

Matr. TAE/VE/696

CORRELATORE:

Dr.ssa Martina Cerreti

ANNO ACCADEMICO

2015/2016

RIASSUNTO

Obiettivo del presente elaborato è stato valutare l'adeguatezza tecnica e la praticità di esercizio di un serbatoio innovativo e multifunzionale, Onda®, ad alto grado di automazione e bassa incidenza di manodopera. La presente ricerca è stata condotta vinificando in rosso uve Sangiovese; per validare l'obiettivo le stesse uve sono state anche elaborate in vinificatore convenzionale, seguendo lo stesso protocollo di vinificazione.

La sperimentazione è stata svolta presso l'Azienda Agricola Baldetti (Cortona, AR) dove il serbatoio Onda®, prodotto e commercializzato dall'azienda Ghidi Metalli (Pistoia), è stato installato.

Il pannello di controllo del vinificatore Onda® è stato programmato per gestire l'intero processo di produzione, riducendo notevolmente la manodopera rispetto al serbatoio convenzionale.

Il decorso della fermentazione è stato regolare, e non è insorta nessuna criticità. I parametri chimico-fisici del vino Onda® sono risultati analoghi a quelli del Testimone.

Nel serbatoio Onda® il sistema di rimontaggio senza l'uso di pompe e il sistema di iniezione dei gas tecnici ha permesso di avere all'interno del vinificatore un'atmosfera sempre controllata e una buona capacità estrattiva nei confronti dei componenti cromatici e strutturali.

Sebbene siano emerse deboli differenze nel livello di antociani totali e monomerici, le differenze tra le due tesi in termini % di rosso, giallo e blu non sono apparse particolarmente apprezzabili. L'iniziale differenza di tonalità tra le due tesi, durante lo stoccaggio è diminuita fino ad annullarsi quasi completamente.

PAROLE CHIAVE: *Sangiovese, vinificazione in rosso, serbatoio automatizzato, colore, polifenoli.*

ABSTRACT

The research aimed to evaluate the technical adequacy and practicality of an innovative, multifunction and mechanized winemaking tank, Onda®.

Red wine was made from Sangiovese grapes. The grapes were also processed, following the same vinification protocol, in a traditional stainless steel fermenter to validate the objective.

Trials were performed in a wine cellar “Azienda Agricola Baldetti”, Cortona (AR), where Onda® winemaking tank, produced and commercialized by Ghidi Metalli s.r.l., was placed.

The control panel was programmed to manage the whole vinification process, thus considerably reducing the labor respect to the traditional tank.

The progress of the fermentation was regular and no critical situations were recorded. The chemico-physical parameters in Onda® wine resulted similar to those observed in Control wine.

In Onda® tank the specific pumping over and gas injection system allowed to maintain inside the winemaking tank a controlled atmosphere and a good extraction of chromatic and structural compounds.

Although small differences in the level of total and monomeric anthocyanin were recorded, the differences, among wines, in terms of % of red, yellow and blue were not particularly significant. The initial difference of tonality between these two thesis, decreased during storage until being almost completely cancelled.

KEY WORDS: *Sangiovese, red wine making, automated fermenter, color, polyphenols.*

Sommario

CAPITOLO 1: Il Sangiovese	5
1.1 La storia	5
1.2 Il vitigno.....	5
1.3 Adattabilità al suolo e alla temperatura	8
CAPITOLO 2: La vinificazione in rosso	11
2.1 Principi generali	11
2.2 Operazioni meccaniche, ricevimento delle uve, pigiatura e diraspatura	12
2.3 Il trasferimento del mosto in vasca	13
2.4 Fermentazione alcolica e rimontaggio.....	14
2.5 Macerazione e svinatura	17
2.6 La fermentazione malolattica.....	19
2.7 Vinificazioni automatizzate	20
2.8 Vinificatore automatizzato Onda [®]	22
CAPITOLO 3: L'evoluzione della frazione fenolica	24
3.1 I composti fenolici nell'uva	24
3.2 I composti fenolici nel vino	24
3.3 Gli equilibri degli antociani	29
3.4 Reazione di degradazione degli antociani	30
3.5 Reazioni di condensazione degli antociani e dei tannini	31
CAPITOLO 4: Scopo della tesi	33
CAPITOLO 5: Materiali e Metodi	34
5.1 Materiali impiegati	34
5.2 Descrizione del processo di vinificazione	34
5.3 Metodi analitici	37
5.3.1 Analisi chimiche di base	37
5.3.2 Determinazione dei composti fenolici nei vini	39

5.3.3 Determinazione delle caratteristiche cromatiche	41
5.3.4 Determinazione dell'ossigeno	42
5.4 Analisi statistica	42
CAPITOLO 6: Risultati e Discussione	43
6.1 Parametri chimici durante il processo di vinificazione	43
6.2 Tenore di ossigeno nel mosto	47
6.3 Evoluzione della componente fenolica.....	49
6.3.1 Polifenoli totali	49
6.3.2 Flavonoidi totali e composti antocianici	50
6.4 Parametri cromatici	54
CONCLUSIONI.....	57
Bibliografia.....	58

CAPITOLO 1: Il Sangiovese

1.1 La storia

“Il Sangiovese sta all’Italia come il Cabernet sta alla Francia: sono vini che esprimono un’identità viticola e vinicola di un Paese” (Giacomo Tachis).

Il Sangiovese è il re incontrastato dei vini rossi del centro Italia dove è ampiamente diffuso e coltivato. Gli ampelografi ritengono che il luogo d’origine del Sangiovese sia la zona appenninica tra Toscana e Romagna, zone dove ancora oggi il Sangiovese rappresenta l’uva a bacca rossa più importante. Documenti del 1939 della Federazione nazionale dei Consorzi provinciali tra i produttori dell’agricoltura, mostrano che il Sangiovese era una varietà molto diffusa sulle colline romagnole. Lo studio evidenzia una grande variabilità ed adattamento del vitigno, che ha dato origine a differenze nella produzione, che seppur non profonde, distinguono il Sangiovese di una zona da quello di un’altra, sebbene il più delle volte si tratti di località non molto distanti fra loro. Le origini e la provenienza di questo vitigno sono molto difficili da identificare, poiché le notizie sono molto frammentarie e poco attendibili. Le prime informazioni riguardanti il Sangiovese sono state rinvenute nel XVI secolo, quando nel trattato “La coltivazione delle viti” ad opera dell’agronomo Giovan Vettorico Solderini viene citato con il nome di “Sangiochetto o Sangiovetto”, enunciandone la sua produttività regolare e costante. Tuttavia si presuppone che la celebre uva fosse già nota più di 2000 anni fa, quando gli Etruschi la utilizzavano per la produzione di vino. Anche l’origine del nome è incerta e le ipotesi sono molteplici: chi sostiene che derivi da San Giovanni, chi invece da forme dialettali (da “san giovannina”, uva primaticcia, dato il suo precoce germogliamento) oppure chi tiene fede alla mitologia etrusca chiamandolo Sanguis di Giove (Sanguis Jovis). Diffuso soprattutto in Toscana, dove assume diversi nomi (Brunello a Montalcino, Prugnolo a Montepulciano, Morellino nel Grossetano, Sangiovetto nel Chianti) il Sangiovese, oggi, è molto diffuso in quasi tutte le regioni del centro Italia, dall’Emilia Romagna, Lazio, Liguria, Lombardia, Veneto, Abruzzo, Campania, Molise, Puglia, Calabria, Sicilia e Sardegna.

1.2 Il vitigno

Il Sangiovese, così come il Pinot Nero, ha una grande capacità di mutamento tanto che oggi si conoscono decine di varietà clonali tutte appartenenti a quest’uva (Figura 1.1).



Figura 1.1: Grappolo cilindrico-piramidale di Sangiovese.

L'ampelografia riporta l'esistenza di due categorie di questo vitigno: "Sangiovese grosso" o "dolce" o "gentile" e "Sangiovese piccolo" o "forte" o "montanino". Al "Sangiovese grosso", che in Toscana assume il nome di "Sangiovese grosso", è riferibile sia il clone chiamato "Sangiovese di Lamole" (Greve-Firenze) sia i cloni denominati nelle zone di diffusione "Prugnolo gentile di Montepulciano" (Siena) e "Brunello di Montalcino" (Siena). Al "Sangiovese piccolo", che sempre in Toscana assume il nome di "Sangiovese piccolo", sono riferibili alcuni cloni diffusi in tutte le province, ma particolarmente nel Valdarno (Arezzo), nella Val di Sieve (Firenze), nel Montalbano, nonché nelle province della costa. La semplice capacità di mutare del Sangiovese ha costretto i produttori ad operare rigide selezioni clonali, in modo da individuare le varietà più adatte alla produzione di vini di qualità in funzione della zona di coltivazione e delle tecniche culturali utilizzate. L'analisi ampelografica effettuata su questo vitigno evidenzia come l'espressione dei biotipi ("Sangiovese grosso" e "Sangiovese piccolo") non sia uniforme. Lo si nota in particolare per la differenza fenotipica delle foglie e per la grandezza degli acini.

Le foglie (Figura 1.2) del "Sangiovese grosso" sono di media grandezza e pentagonali, presentano un lembo generalmente piano e sottile, con una superficie liscia ma talvolta anche leggermente ondulata. La pagina superiore glabra, presenta colori dal verde bottiglia al verde chiaro. La pagina inferiore, invece, con tomento aracnoideo quasi setoloso, è di color verde chiaro, con nervature di

1°-2°-3° ordine sporgenti. Denti laterali irregolari si presentano pronunciati e acuti con margine rettilineo. La foglia del “Sangiovese piccolo” differisce invece nella forma, che è più lunga che larga, e i seni laterali superiori ed inferiori non molto profondi.



Figura 1.2: Foglia pentagonale di Sangiovese.
(fonte sitografica: catalogoviti.politicheagricole.it)

Il grappolo del “Sangiovese grosso” è di grandezza media-grossa (lunghezza 17-25 cm), con aspetto più o meno compatto e una forma cilindrico-piramidale, presenta una o due ali con peduncolo visibile, semi-legnoso e grosso. Il grappolo di “Sangiovese piccolo”, invece, è di grandezza diversa a seconda del biotipo (a grappolo medio o medio-grosso od a grappolo medio-piccolo o piccolo).

L’acino del “Sangiovese grosso” è rotondo, di media grandezza e di forma regolare (diametro trasversale 12-15 mm). Il colore è nero-violaceo, la buccia consistente ma non molto spessa e polpa abbastanza sciolta, però talvolta, anche compatta. Il pennello medio-corto, di color rossastro, non è molto resistente al distacco. D’altro canto, l’acino del “Sangiovese piccolo” può essere medio-piccolo, rotondo (o ellissodiale nei grappoli più compatti) ed ha forma regolare. La buccia è consistente e molto pruinosa, di color nero-violaceo, la polpa quasi carnosa. Il pennello si presenta piuttosto corto e più resistente al distacco che nel “Sangiovese grosso” (catalogoviti.politicheagricole.it).

Da anni è in corso la selezione clonale ed i biotipi più interessanti sono stati riuniti in relazione alle caratteristiche della grandezza del grappolo e degli acini, possono orientativamente così raggrupparsi:

1) Biotipi riferibili al "Sangiovese grosso": a) grappolo medio o medio-grosso ed acini grossi; b) a grappolo medio-piccolo o piccolo ed acini grossi;

2) Biotipi riferibili al "Sangiovese piccolo" o "forte": a) a grappolo medio o medio-grosso ed acini piccoli; b) a grappolo medio-piccolo o piccolo ed acini piccoli.

Attualmente il Sangiovese è uno tra i più diffusi vitigni italiani, infatti le aree coltivate coprono circa 70.000 ha, ovvero circa l'11% della superficie viticola nazionale (dati ISTAT). È il vino più diffuso in Toscana, ma ampiamente prodotto e commercializzato dalla Romagna fino alla Campania.

Nel Registro Nazionale delle Varietà di Vite sono oggi iscritti ben 118 cloni della varietà Sangiovese e numerose iscrizioni ai disciplinari di qualità: 116 DOP e 99 IGP (dati Ministero Politiche Agricole e Forestali).

Si pone perciò come vitigno essenziale nei disciplinari di produzione di prestigiosi vini italiani, come: Chianti (70-100% Sangiovese) e Chianti Classico Brunello di Montalcino (100% Sangiovese), Vino Nobile di Montepulciano, Montefalco Rosso e Morellino di Scansano.

1.3 Adattabilità al suolo e alla temperatura

Il Sangiovese è una varietà d'uva a maturazione tardiva, con un'ottima capacità di adattamento a diverse tipologie di suoli, tuttavia preferisce terreni con una buona percentuale di sedimenti calcarei. Generalmente i vini prodotti con Sangiovese in purezza hanno un'acidità piuttosto elevata e un alto contenuto di tannini, una struttura media e un colore moderato. Quest'ultimo è fortemente dipendente dalle tecniche culturali e dalle condizioni meteorologiche dell'annata. Il Sangiovese è difatti definito come un'uva con capacità colorante media e anche nelle migliori interpretazioni, nonostante possa mostrare un colore rosso rubino intenso, la sua trasparenza è piuttosto evidente (Figura 1.3).



Figura 1.3: Caratteristiche cromatiche di vino Sangiovese. (fonte sitografica: vinieterroir.com)

In annate poco favorevoli o in raccolti piuttosto abbondanti, la trasparenza del Sangiovese è ulteriormente accentuata e anche il colore tende ad assumere tonalità rosso chiaro. I vini prodotti da raccolti abbondanti tendono ad assumere tonalità aranciate piuttosto rapidamente. Uno dei metodi più frequentemente adottati dai produttori e che consente di mitigare certi aspetti “ruvidi” e “problematici” del Sangiovese, consiste nell'aggiungere vini prodotti con altre uve, un ruolo che tradizionalmente è svolto dal Canaiolo Nero, come nel caso del Chianti in Toscana e del Torgiano Rosso in Umbria.

Numerose ricerche sono state condotte per valutare l'influenza del terreno sulla qualità delle uve "Sangiovese" soprattutto nella zona rinomata del "Chianti Classico" (Ducci 2013). Tali studi hanno rivelato un legame diretto tra il contenuto di zuccheri delle uve e la composizione del suolo, in particolare in termini di contenuto organico e percentuale di argilla. I terreni migliori sono quelli con fertilità media, argillosi-calcarei che asciugano rapidamente, poiché in questi suoli lo sviluppo vegetativo del vitigno è più equilibrato. Secondo Bertuccioli (2000), i migliori parametri chimici, legati quindi ad un'alta qualità, si sono riscontrati in aree con un'alta percentuale di sabbia, basso livello di fosforo e potassio assimilabile. Tomasi *et al.*, (2007) hanno evidenziato, invece, che in casi di uve provenienti da terreni non calcarei, i vini corrispondenti erano caratterizzati da aromi piccanti, fragranze di cannella e ciliegia, gusto pieno che non era presente nei terreni calcarei. In questi ultimi terreni, comunque si sviluppano e persistono profumi di viola e fiori bianchi.

Recenti studi condotti dal CRA-VIT (Sebastiani *et al.*, 2006) su vigneti di Sangiovese nella provincia di Arezzo, hanno inoltre analizzato la risposta vegeto-produttiva delle viti coltivate su suolo lavorato anziché inerbito. Il Sangiovese ha mostrato una positiva risposta all'inerbimento del suolo; evidente, con questa tecnica, una riduzione del peso medio del grappolo e delle bacche ma risultati positivi si sono verificati sia nel contenuto di sostanze zuccherine e di polifenoli e sia sullo stato di salute delle uve in vendemmia. La tecnica dell'inerbimento dei vigneti ha mostrato quindi un'influenza positiva sulla qualità globale del prodotto: gradazione alcolica più alta, maggior estrazione di polifenoli e antociani e una riduzione significativa della *Botrytis* (Pisani *et al.*, 2000).

Il clima è un ulteriore fattore che contribuisce a definire la produzione quali-quantitativa della vite e quindi del vino, influenzandone la crescita della pianta, la resa, il livello degli zuccheri, la componente aromatica. Già negli anni '80 fu delineata la resistenza al freddo del Sangiovese. Nel Gennaio 1985 un'importante gelata fece registrare soglie minime di -18 °C, ciò nonostante le gemme mostrarono un tasso di mortalità di poco superiore al 20%, ma con l'ulteriore abbassamento di solo 1 °C la mortalità crebbe raggiungendo il 90%, fornendo così la critica soglia per il freddo del Sangiovese (-18/-19 °C).

Per quanto riguarda le alte temperature, invece, nel 2004, alcune ricerche hanno evidenziato l'importanza di alti indici termici per il perfetto completamento del ciclo vegetativo della pianta, pertanto la qualità è strettamente correlata alle temperature ma anche alla disponibilità d'acqua nel periodo dell'invasatura. Nell'area di Montepulciano è stata dimostrata una positiva correlazione tra l'altitudine dei vigneti e il contenuto di acido malico nel mosto poiché il periodo di raccolta veniva posticipato, a conferma delle esigenze di temperatura di questa varietà di vite (Egger *et al.*, 1996). Altri risultati ottenuti in differenti aree della Toscana (zona del Chianti Classico, Montalcino e Montepulciano) hanno mostrato come temperature medie alte e bassi livelli di precipitazioni durante il periodo vegetativo, comportino alti livelli di zucchero. Uno studio nell'area del "Chianti Classico" ha chiaramente mostrato come il Sangiovese risponde all'aumento delle temperature. In particolare, il confronto tra due curve di maturazione di vigneti con uguale resa produttiva ma coltivati a differenti altitudini, 600m e 300m s.l.m., ha mostrato come il vigneto a bassa quota possedeva un livello di zucchero costantemente più alto (Scalabrelli e Di Collalto, 1999). Questa differenza è attribuibile, presumibilmente, agli effetti benefici che le temperature più alte e l'esposizione solare maggiore possono portare alla resa fotosintetica fogliare e quindi all'accumulo di sostanza secca nei grappoli.

CAPITOLO 2: La vinificazione in rosso

2.1 Principi generali

La vinificazione in rosso è un processo che prevede il contatto fra le parti solide, le bucce, e il mosto. La fermentazione alcolica accompagna la dissoluzione dei costituenti delle parti solide del grappolo, che costituiscono le vinacce (bucce, vinaccioli), portando all'ottenimento del vino rosso con tutte le caratteristiche visive, olfattive e gustative che lo contraddistinguono. La fase di contatto tra la parte solida e la parte liquida, detta macerazione, permette l'estrazione dei pigmenti rossi, localizzati prevalentemente nelle bucce. Diverse operazioni posso modulare, aumentare o diminuire, l'estrazione dalle bucce e la conseguente liberazione nel mosto delle sostanze colorate e dei composti polifenolici.

Un altro processo importante che caratterizza la vinificazione in rosso è la fermentazione malolattica, operazione conosciuta sin dal 1800 ma praticata solo da qualche decennio. Non praticando questa seconda fermentazione il vino presentava un acidità più elevata, e tale caratteristica veniva considerata un fattore di stabilità microbica e quindi un fattore di qualità. Numerosi studi, sviluppati nel corso degli anni, hanno invece messo in luce le reali trasformazioni che il vino subisce: la degradazione dell'acido malico, molecola biodegradabile che compromette la stabilità del vino rosso, e l'incremento delle caratteristiche sensoriali che donano maggiore rotondità e morbidezza al vino.

Le fasi rappresentative della vinificazione in rosso sono (Figura 2.1):

- operazioni meccaniche sulle uve (pigiatura e diraspatura), riempimento vasca;
- fermentazione alcolica e macerazione;
- svinatura;
- separazione del vino dalla vinaccia per sgrondatura o pressatura;
- fermentazione malolattica (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2004).

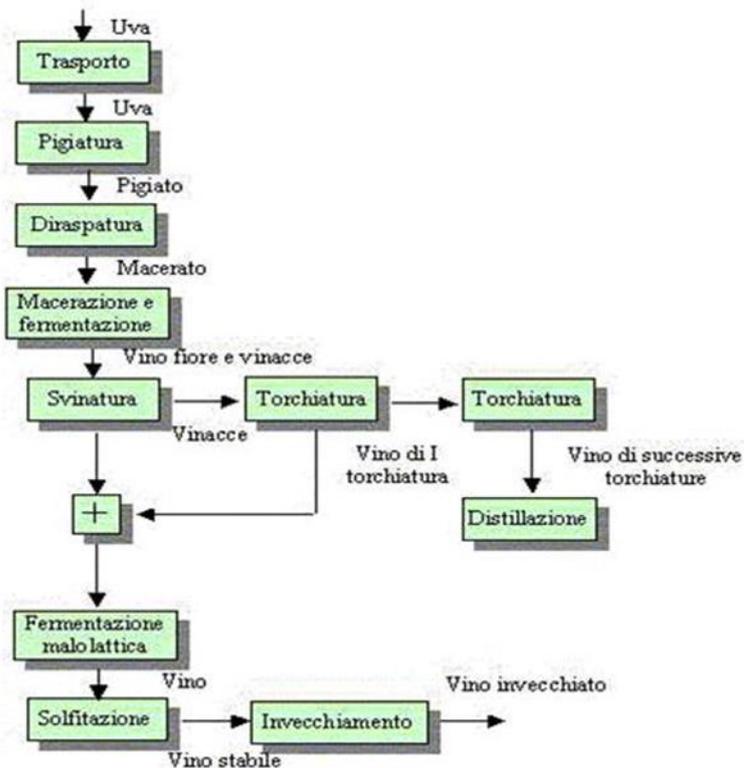


Figura 2.1: Schema di vinificazione in rosso

Attualmente il processo di vinificazione presenta numerose varianti e una grande flessibilità di applicazione.

2.2 Operazioni meccaniche, ricevimento delle uve, pigiatura e diraspatura

Integrità e sanità delle uve è condizione necessaria all'ottenimento di un prodotto di qualità ottimale. Pertanto, già le prime fasi di raccolta e trasporto delle uve, devono avvenire rispettando alcuni criteri e procedimenti che si adattino comunque alla tipologia di azienda. In linea generale, per uve e vini di pregio la raccolta è manuale e il trasporto delle uve avviene con l'aiuto di camion o trattori con rimorchio, con piccoli recipienti di trasporto. La scelta dei recipienti è essenziale per mantenere le uve intiere fino in cantina così da evitare contaminazioni microbiche. In aziende con grandi estensioni, dove la vendemmia avviene meccanicamente, l'uva è trasportata in recipienti di grandi dimensioni, o in rimorchi agganciati ad un pianale ribaltabile da un lato rendendo così veloce e facile la logistica. Le uve, prima di raggiungere la vasca di ricevimento, ovviamente solo se raccolte manualmente, possono passare su un nastro di cernita sul quale verranno selezionate per mezzo di operatori appositi.

L'uva viene poi pigia-diraspata. La pigiatura è una tra le più antiche operazioni applicata in vendemmia, con il fine di rompere la buccia, liberare la polpa ed il succo. Possiede numerose conseguenze: il succo è arieggiato (anche eccessivamente) e la fermentazione può svolgersi più rapidamente così come il riscaldamento che può essere intenso; facilita la movimentazione del pigiato; tutto il succo fermenta e non contiene zucchero alla svinatura; accentua la dissoluzione degli antociani e tannini. Uso comune, nella produzione di vini di qualità, è quello di effettuare una pigiatura soffice senza provocare la lacerazione delle parti solide.

La diraspatura è una pratica che oggi è generalmente associata alla pigiatura, grazie alla presenza di macchinari che integrano entrambi i processi. Questa operazione prevede la rimozione dei raspi e le motivazioni di tale scelta sono sia di carattere tecnico che economico. Essa comporta diverse conseguenze:

- Un vantaggio della diraspatura, è la diminuzione di circa il 30% di volume di vasca occupato;
- Le fermentazioni in presenza dei raspi sono più rapide e complete;
- I raspi modificano la composizione del vino abbassando il grado alcolico e rendono il prodotto poco acido, quindi la diraspatura incrementa sia l'acidità che il grado alcolico;
- La presenza dei raspi modifica la concentrazione dei tannini poiché nell'uva sono così ripartiti: 54% tannini delle bucce, 25% vinaccioli, 21% tannini dei raspi.

2.3 Il trasferimento del mosto in vasca

Dopo le operazioni meccaniche sulle uve, con conseguente pigiatura e diraspatura, il mosto viene conferito nella vasca dove avverrà la fermentazione alcolica. Al momento del trasferimento e prima della fermentazione, ovvero nella fase pre-fermentativa, alcuni accorgimenti ed operazioni vengono effettuate sul mosto. Un primo accorgimento riguarda il riempimento volumetrico della vasca, considerando l'aumento di volume in fermentazione del mosto, è buon uso infatti lasciare vuoto circa il 20% della vasca. Al momento del trasferimento il mosto viene, inoltre, sottoposto ad un adeguata solfitazione, che deve essere effettuata in maniera rapida ed omogenea (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2004). Viene poi, eseguito l'inoculo generalmente attraverso due pratiche: con un mosto già in fermentazione (con una percentuale che corrisponde ad un inoculo di 10^6 cellule/ml) oppure con un LSA (lievito secco attivo, *Saccharomyces cerevisiae*) idoneo a condurre una fermentazione alcolica completa ed a tollerare le alte temperature. Gli inoculi di LSA devono rispettare dosaggi che variano da 2×10^6 a 10×10^6 cellule/ml e prima dell'inoculo il lievito deve essere riattivato. Si opera quindi una reidratazione dei lieviti con mosto ed acqua a 40°C per 20 min circa.

Nei primi momenti della fermentazione si possono apportare correzioni al mosto, sia in termini di acidità che di zuccheri fermentescibili (zuccheraggio), i quali sono inseriti nel mosto caldo per facilitarne lo scioglimento.

Eventuali carenze di azoto, possono essere risolte, invece, con solfato di ammonio, che fornisce l'azoto prontamente assimilabile necessario ai lieviti durante la fase di replicazione. Altra pratica che desta interesse, attuabile in pre-fermentazione, è l'apporto di tannini commerciali ottenuti da bucce di uve bianche e vinaccioli di uve fresche. Tali aggiunte aumentano il corpo e la struttura tannica del vino, ma soprattutto stabilizzano il colore, poiché reagiscono con gli antociani che vengono estratti fin dalle primissime fasi di macerazione, tramite meccanismi di condensazione antociano-tannino.

Con il decorrere della fermentazione alcolica avviene lo sviluppo di gas che movimentano verso la parte alta della vasca, le parti solide del mosto, andando quindi a formare il “cappello di vinacce”. Nel cappello la moltiplicazione dei lieviti appare più energica rispetto alla parte liquida. E' necessario, quindi, immergere il cappello con pratiche di follatura.

Sommergere il cappello implica:

- una maggior estrazione dei costituenti (antociani e tannini);
- l'aerazione del mosto;
- l'immersione dei microrganismi aerobi sviluppatisi sul cappello;
- l'omogeneizzazione della temperatura.

2.4 Fermentazione alcolica e rimontaggio

Uno dei fattori essenziali per una corretta conduzione della fermentazione alcolica è la temperatura. In passato lo svolgimento della fermentazione variava molto a seconda delle condizioni ambientali, ovvero dei luoghi, regioni od aree dove veniva vinificato il vino. Era comune parlare di due grandi aree: aree o regioni a clima freddo ed aree o regioni a clima caldo.

Nelle aree fredde, già a partire dalla raccolta si osserva una maturazione tardiva dell'uva, che giungeva in cantina con un acidità elevata ma grazie al freddo era protetta da infezioni batteriche. Tuttavia, il rischio di formazione di muffe, dovuto a climi piovosi, era piuttosto alto così come, numerosi erano gli avvii di fermentazioni problematici a causa della temperatura del grappolo piuttosto bassa. L'accorgimento era quindi quello di riscaldare il mosto ad una temperatura di circa 20°C e proseguire in simultanea con l'inoculo del lievito, prestando sempre attenzione sia alle

successive virate di temperatura dovute alla cinetica di fermentazione, sia all'utilizzo del rimontaggio.

Nelle aree calde, invece, sono sempre state riscontrate maturazioni precoci delle uve, con mosti ricchi di zuccheri e poveri di acidità, ricorrenti rischi di attacchi batterici che presuppongono un'adeguata solfitazione. Tali condizioni ambientali portavano, quindi, a frequenti arresti di fermentazione. Paradossalmente queste condizioni sono le più propizie per l'elaborazione di vini di qualità (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2004).

Il controllo della temperatura diventa oggi prassi fondamentale ed indispensabile.

I lieviti agevolati da una temperatura di circa 20°C garantiscono un buon inizio di fermentazione e replicazione in fase di crescita. Durante la vinificazione la temperatura può essere utilizzata anche come espediente nell'estrazione dei costituenti della vinaccia. I vini pregiati infatti, destinati ad un lungo invecchiamento, necessitano di una macerazione abbondante per un'estrazione completa di tutti i composti fenolici.

La temperatura fatta salire a 30°C a fine fermentazione gioca un ruolo fondamentale per l'estrazione dei composti, ma la macerazione spinta con alte temperature è uno strumento estremamente delicato.

Altro fattore essenziale in fermentazione, riguarda l'apporto di ossigeno. Si introduce infatti l'ossigeno garantendo un mescolamento omogeneo tra mosto ed aria, con un'operazione nota come "rimontaggio". Il classico rimontaggio consiste nel far scorrere il mosto in un recipiente sottostante al rubinetto di svuotamento, e tramite una pompa, reintrodurlo dall'alto della vasca. Importante è la scelta del periodo e della durata del rimontaggio. Effettuando un primo rimontaggio già al 2° giorno dopo l'inizio della fermentazione, si prevengono le eventuali difficoltà di fermentazione, grazie alla somministrazione di ossigeno ai lieviti, necessario per queste prime fasi di crescita. Altri aspetti positivi introdotti con il rimontaggio sono: l'omogeneizzazione della vasca, della temperatura, dei lieviti e degli zuccheri. L'introduzione di ossigeno garantisce certamente una sopravvivenza dei lieviti, ma un eccesso di ossigeno può portare a complicazioni, come un'ossidazione enzimatica anche in presenza di CO₂ di fermentazione. Alcuni mosti provenienti da uve rosse sane risentono meno dell'ossidazione poiché hanno una notevole presenza di tannini che proteggono il prodotto. E' quindi suggeribile impostare, il seguente schema di rimontaggi:

1. rimontaggio di omogeneizzazione, al momento del riempimento della vasca, per rimescolare le uve ed assicurare la distribuzione completa del diossido di zolfo e di tutte le soste eventualmente aggiunte. Può essere, inoltre, utilizzato per eseguire l'inoculo, ma l'arieggiamento non è indispensabile;

- 2.rimontaggio con arieggiamento, all'inizio della fermentazione ed il giorno successivo;
- 3.durante il periodo di attiva fermentazione, rimontaggi destinati alla lisciviazione della vinaccia. Il loro numero deve essere adattato al tipo di vino e alla qualità delle uve. Si omogeneizza così la composizione del vino fiore e del vino di pressa;
- 4.nella fase post-fermentativa, con vasca ermeticamente chiusa, è preferibile arrestare i rimontaggi per evitare l'ingresso dell'ossigeno. In caso contrario, si possono proseguire i rimontaggi; se la macerazione si effettua in una vasca scolma, si raccomanda di effettuare, due volte al giorno, un leggero rimontaggio per sommergere i microrganismi aerobi;
- 5.nel caso di rallentamenti o arresti di fermentazione, il rimontaggio è di rado sufficiente per riattivarla.

Durante tutta la durata della fermentazione alcolica, bisogna controllare la temperatura del mosto/vino e la cinetica di fermentazione. A parità di condizioni (livello di zuccheri, temperatura, quantità di inoculo ecc.) la velocità della fermentazioni può variare. Ad esempio, le fermentazioni lente, possono giungere sino alla fine, destando però non poche preoccupazioni riguardanti l'antagonismo fra ceppi di lievito diversi (lieviti indigeni e lieviti selezionati). In questi tempi lunghi di fermentazione, si può assistere alla degradazione dell'acido malico, prassi legata alla fermentazione malolattica e all'incessante prosieguo della fermentazione alcolica. Si svolgono così contemporaneamente due fermentazioni anche se l'antagonismo tra batteri e lieviti induce a frenare la fermentazione alcolica. Altro parametro importante per il controllo della fermentazione è l'acidità volatile, poiché ci rivela l'eventuale presenza di batteri acetici, oppure se la fermentazione malolattica ha avuto inizio anche se lo zucchero non si è esaurito. I lieviti in fermentazione possono produrre acido L(+)lattico e acido D(-) lattico (~10mg/L del primo e non più di 200mg/L del secondo), che portano all'origine dell'acido acetico che di conseguenza aumenta i livelli dell'acidità volatile. Alcuni lieviti tendono a produrre un'elevata acidità nel periodo centrale della fermentazione, per poi diminuire alla fine della stessa.

Altro controllo fondamentale è il concludersi della fermentazione, analizzando la densità del vino: infatti può variare da 0,991 a 0,996 in funzione del grado alcolico (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2004). Purtroppo solo il dosaggio chimico degli zuccheri è la sola soluzione esatta e razionale per essere sicuri della fine della fermentazione. Attualmente la fine della fermentazione si considera con valori di zuccheri inferiori a 2 g/L, che significa in realtà meno di 2 g/L. L'assenza di zuccheri residui è necessaria per prevenire la contaminazione da parte di lieviti genere *Brettanomyces*, qualora il vino sia destinato all'affinamento in barrique.

2.5 Macerazione e svinatura

Tutti i vini rossi sono ottenuti per macerazione, fase della vinificazione che prevede il contatto del mosto con la vinaccia (bucce, vinaccioli). Essa apporta composti fenolici (antociani e tannini) presenti maggiormente nella buccia, i quali parteciperanno al colore e al corpo dei vini rossi. La tipologia di composti fenolici che vengono apportati al mosto/vino, in questa fase di macerazione, dipendono dalle parti del grappolo da cui derivano, dalla varietà dell'uva, della maturazione e dal tempo e modo di estrazione stessa. Difatti, nel raspo si ritrovano composti che forniscono un sapore erbaceo, nei vinaccioli composti che donano rugosità, e nella buccia, i composti che offrono morbidezza. La conduzione della macerazione richiede, pertanto, un compromesso tra due estremi: un'estrazione eccessiva (vino rugoso, spigolo e aggressivo) e un'estrazione debole ed incompleta (vino morbido con debole struttura) che deve necessariamente contemplare la varietà di uva che si sta lavorando e il prodotto finale che si vuole ottenere e commercializzare.

Nella vinificazione tradizionale, la macerazione viene realizzata quando la vinaccia macera nel succo, contemporaneamente avviene la fermentazione alcolica che sviluppa etanolo e provoca un innalzamento della temperatura, l'una e l'altra partecipano alla dissoluzione dei costituenti delle vinacce. Attualmente oltre alla macerazione classica si differenzia:

- Una macerazione pre-fermentativa a caldo;
- Una macerazione pre-fermentativa a freddo (temperatura di 5-8° C), con lo scopo di aumentare la ricchezza aromatica; si ritarda l'inizio della fermentazione con basse temperature e anche posticipando l'inoculo dei lieviti;
- Una macerazione post-fermentativa a caldo da riservare a vini rossi di alta qualità che hanno la necessità di prolungare la macerazione oltre la fine della fermentazione.

La durata di una macerazione è definita in funzione dell'obiettivo enologico, delle caratteristiche che si vogliono ottenere come struttura e colore (Figura 2.2), e dalla qualità e varietà delle uve. La durata dipende, inoltre, dalle condizioni di vinificazioni: una vasca chiusa ermeticamente sopporterà meglio una lunga macerazione, in una vasca aperta, a contatto con l'aria, il mosto può andare incontro a contaminazione batterica e perdita d'alcool che obbligano a macerazioni brevi.

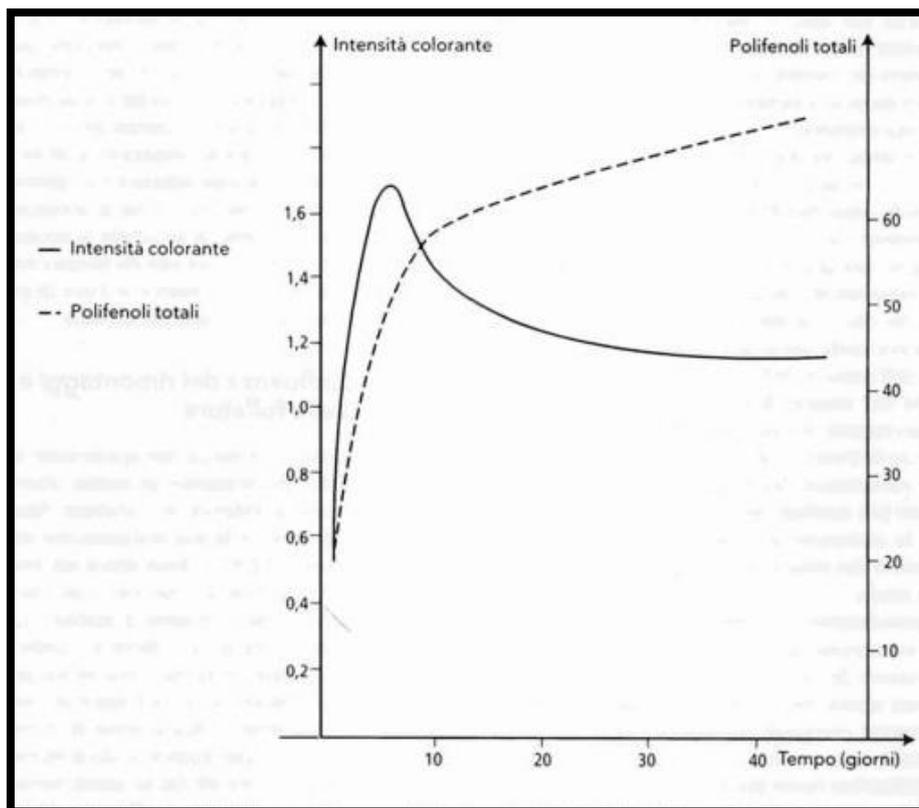


Figura 2.2: Evoluzione dell'intensità colorante e del tenore in polifenoli totali dei vini rossi, in funzione del tempo di macerazione (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2004).

La svinatura è un'operazione che consiste nella separazione del vino dalle vinacce ed è strettamente collegata con la durata della macerazione. Esistono tre periodi di svinatura:

- Svinatura prima di fine fermentazione: nel vino sono ancora presenti zuccheri e la sua macerazione è stata breve (circa 5 giorni); pratica in uso se si privilegia la morbidezza e il fruttato;
- Svinatura a fine fermentazione: il vino possiede un colore ottimale; il vino ha esaurito gli zuccheri, ha un modesto livello di tannini e un gusto equilibrato; in uso per produzione di vini di grande qualità i quali preservano il fruttato e rifiutano la ruvidezza e l'astringenza;
- Svinatura oltre fine fermentazione: i questi vini anche dopo la fine della fermentazione (2/3 settimane), rimangono a contatto con le bucce. Sono vini generalmente da lungo invecchiamento che necessitano di tannini per permettere l'evoluzione. Il colore di questi vini è dovuto alle strutture tannini-antociani formatesi.

2.6 La fermentazione malolattica

La fermentazione malolattica si traduce come una semplice decarbossilazione che provoca la perdita di una funzione acida (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2004). Questa operazione avviene ad opera dei batteri lattici come ad esempio l'*Oenococcus oeni*, che metabolizza l'acido malico per trasformarlo in acido lattico e rilascia CO₂. Generalmente il rapporto di degradazione dell'acido malico è il seguente: 1g di acido malico genera 0.67g di acido lattico. Non c'è una notevole produzione di diossido di carbonio come per la fermentazione alcolica, ciononostante è percepibile all'assaggio. L'acido malico, al pH del vino, è parzialmente neutralizzato sotto forma di sale dissociato, tuttavia ogni volta che una molecola di acido malico, che sia in forma di sale o acido, è degradata, la molecola acida scompare. In funzione del tenore in acido malico delle uve, conseguentemente alla fermentazione malolattica, si registra un abbassamento dell'acidità di circa 3-3.5 g/L in acido tartarico. Durante la fermentazione malolattica si assiste, inoltre, ad un aumento dell'acidità volatile. Questo aumento è dovuto, almeno in parte, alla degradazione dell'acido citrico che origina due molecole di acido acetico sufficienti per innalzare l'acidità volatile. L'aumento della volatile è comunque, sempre limitato poiché nelle uve non c'è molta disponibilità di acido citrico.

La fermentazione malolattica è strettamente collegata al colore dei vini rossi, poiché viene modificato. Nel vino infatti si attenua la tinta rossa viva e si perde intensità, a causa dell'aumento del pH, e probabilmente a seguito di reazioni di condensazione tannino-antociano che modificano il colore e lo stabilizzano. Si nota però un netto miglioramento delle caratteristiche sensoriali ed organolettiche, una maggiore complessità aromatica che arricchisce il *bouquet*. Indispensabile, ai fini del risultato finale, controllare il decorso della fermentazione malolattica per la degradazione completa dell'acido malico. Normalmente, il controllo di questa fermentazione inizia post-svinatura quando la fermentazione alcolica è terminata, ma bisogna comunque prestar attenzione ad una prematura partenza della malolattica durante la fermentazione alcolica, imputabile ad una errata solfitazione, o ad un inoculo batterico prima della fermentazione alcolica. Questo problema, comprometterebbe il completamento della fermentazione alcolica la quale potrebbe non concludere il metabolismo degli zuccheri e così verificarsi un innalzamento di acidità ad opera dei batteri lattici. A fine malolattica, qualora l'acido malico sia stato completamente degradato, il vino viene sottoposto a travaso per eliminare le fecce grossolane (sulle quali i batteri si concentrano maggiormente) e solfitato (3-6 g/L).

2.7 Vinificazioni automatizzate

Nelle vinificazioni in rosso, la complessità delle operazioni strettamente connessa al controllo dell'estrazione delle vinacce, ha creato una costante ricerca di processi che permettano un certo livello di automazione delle tappe di vinificazione. Lo sviluppo, già dal 1960, ad esempio, della vinificazione continua e la vinificazione a caldo (o termo-vinificazione) si collocano tra i primi esempi di automazione l'introduzione di industriale, che hanno profondamente mutato il panorama vinicolo.

Oggi, si constata un netto declino di queste due tecniche che hanno comunque aperto la strada a nuove innovazioni e tecnologie nell'industria vitivinicola. La vinificazione continua (o auto-vinificazione) (Figura 2.3) si basa su vecchi concetti della *vinificazione super 4*, consisteva nel far partire la fermentazione in presenza di vino in modo tale che il mosto e il vino avessero gradazione alcolica del 4% ad inizio fermentazione. Questo grado alcolico di base, serviva come protezione dall'attacco di muffe, lieviti e batteri poiché inibiti dall'alcool. Generalmente nella vinificazione continua si immette in una vasca da 1000/4000 q l un mosto di avviamento, ovvero un mosto fermentante al quale poi viene aggiunta una massa maggiore di mosto. Tutto il mosto entra subito in piena attività fermentativa, gradualmente la massa, diventata vino, modifica la propria densità, raggiunge la parte più alta della vasca grazie anche alla spinta dell'alcool e viene estratta automaticamente. In circa 3-4 giorni la fermentazione si conclude. La vasca è munita di termometri e rilevatori di densità disposti a varie altezze, utili per seguire il decorso della fermentazione e per monitorare le temperature. Ogni qual volta il vino è estratto dall'alto, dal basso viene inserito un altro analogo quantitativo di mosto. Il principio stesso della vinificazione in continuo favorisce i lieviti più alcoligeni mentre gli apiculati sono eliminati. I vantaggi di questa vinificazione sono quindi: una resa in alcol superiore (+0.2 % di alcool), colore più intenso senza eccesso di tannini, rimontaggi in automatico e senza insufflazione di aria, basso tenore di acidità volatile, fermentazione malolattica agevolata.

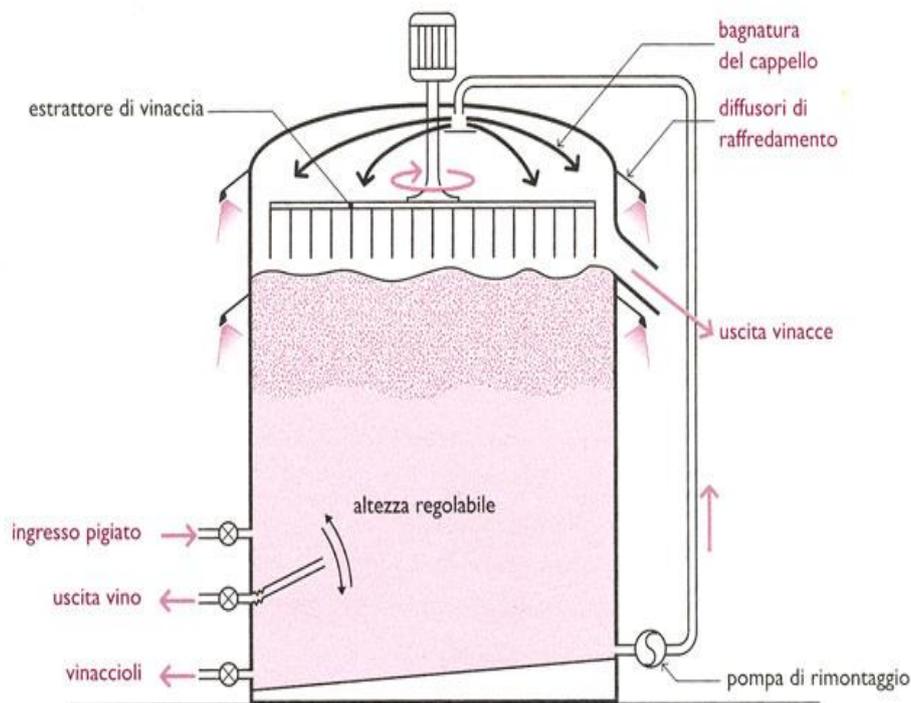


Figura 2.3: Schema di un serbatoio per vinificazione continuo (Ribéreau-Gayon *et al.*,2004).

La vinificazione a caldo, invece, permette una vinificazione rapida che può essere utilizzata per uve ammuffite o immature (Figura 2.4). Il riscaldamento può essere eseguito direttamente sulle uve o sul pigiato. In tal caso, il mosto liquido è riscaldato a 90°C e poi versato sulla parte solida delle vinacce al fine di ottenere una temperatura di 65°C. Un'altra applicazione di questa tecnica è quella di riscaldare l'intera massa a 60-70°C per un tempo variabile da mezz'ora a poche ore. Il trattamento provoca un'ottima estrazione dei pigmenti e l'inattivazione degli enzimi, in particolare delle ossidasi, e quindi consente una minor utilizzazione della SO₂. A livello organolettico i risultati non sono sempre omogenei e la qualità finale del prodotto non risulta elevata.

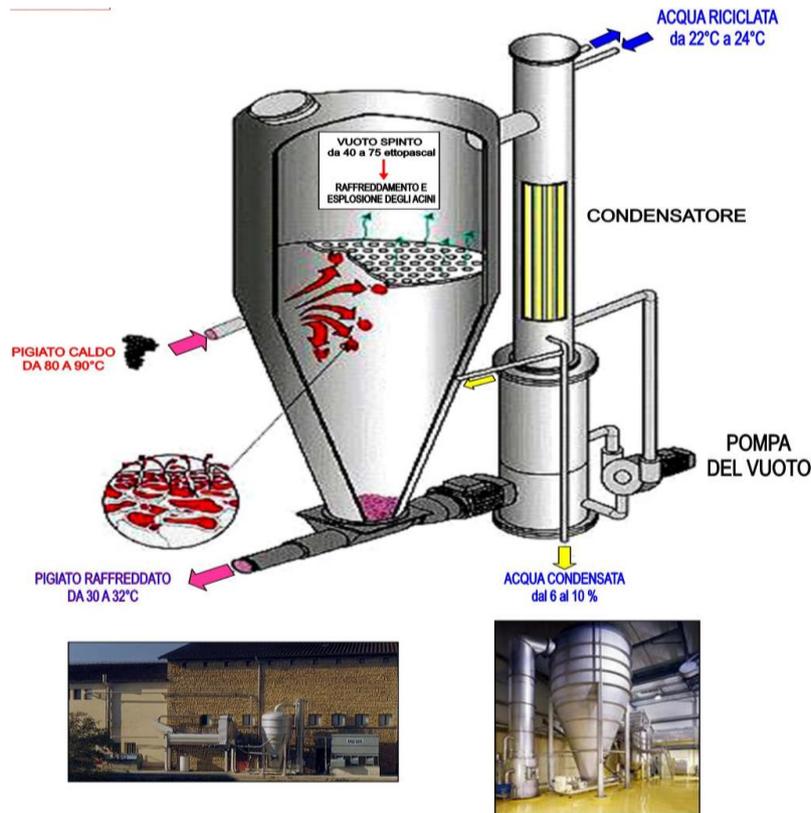


Figura 2.4: Termovinificatore flash detente.

2.8 Vinificatore automatizzato Onda[®]

Un nuovo sistema automatizzato recentemente introdotto nel mercato è la vasca multifunzionale Onda[®] (Figura 2.5) un tino-fermentatore innovativo in grado automatizzare la produzione, l'affinamento, la conservazione dei vini e la loro eventuale maturazione sulle fecce fini. Un pannello di comando permette il controllo operativo del vinificatore che programma e pianifica l'attività nelle 24hr. Tale vinificatore è in grado di valorizzare le caratteristiche chimiche delle uve, poiché modifica le condizioni operative come la concentrazione gassosa dell'atmosfera interna (inserendo gas inerti) oppure modificando la temperatura o ancora scegliendo il numero dei cicli di estrazione dalle parti solide del mosto. Il serbatoio, infatti, presenta centralmente un tubo concavo d'acciaio forato nella parte superiore (fessure da 6mm) per consentire la fuoriuscita del liquido prelevato dal basso, un disco d'acciaio posto perpendicolare al tubo per garantire la movimentazione della massa al di sotto del cappello, griglia da 2 mm e una valvola di ritegno per incanalare il liquido nel tubo. Il tubo centrale è messo in movimento da un pistone idraulico posizionato nella parte alta del vinificatore. La parte esterna longitudinale presenta tre specule ermetici del diametro di ~20 cm, posti a diverse altezze della vasca: uno in basso, uno a media

altezza e uno più in alto. Ciascun oblò può essere dotato di sensori in grado di indicare la concentrazione dell'ossigeno insufflato avvicinando dall'esterno un dispositivo di rilevamento a fluorescenza. Inoltre presentano al disotto degli stessi tre candele porose munite di valvole. Le candele garantiscono l' iniezione di gas tecnici (aria compressa, azoto, argon, CO₂ o miscele di questi gas). I gas possono essere iniettati dal fondo della vasca (insufflazione), nella parte mediana del serbatoio (ossigenazione) o dalla sommità della vasca (saturazione). Il sistema automatizzato di movimentazione e rimontaggio del mosto o del vino, senza l'ausilio di pompe, massimizza l'estrazione fenolica, riducendo allo stesso tempo lo stress per il mosto e minimizzando la produzione di feccia.



Figura 2.5: Vinificatore multifunzionale Onda[®] brevettato da Ghidi metalli s.r.l.
(fonte: <http://www.ghidimetalli.it/vinificatore-onda-vini-naturali-anche-vini-senza-solfiti/>)

CAPITOLO 3: L'evoluzione della frazione fenolica

3.1 I composti fenolici nell'uva

I composti fenolici rappresentano una famiglia di circa 500 composti e sono sintetizzati dal metabolismo secondario delle piante. In termini chimici sono molecole formate da più cicli fenolici condensati.

Nell'uva si possono elencare due gruppi di composti fenolici: i flavonoidi (antociani, flavanoli e flavonoli) e i fenoli non-flavonoidi (acido benzoico, acido cinnamico e stilbeni). Biochimicamente la struttura molecolare risulta comune nei due gruppi, infatti l'acido di partenza è l'acido scikimico, elemento dal quale si generano la gran parte dei fenoli delle piante. L'acido scikimico inoltre si trasforma in fenilalanina, grazie alla catalisi per opera della fenilalaninaammoniacica liasi (PAL).

I fattori microclimatici e stagionali influenzano fortemente il contenuto dei composti fenolici, così come le caratteristiche varietali (corredo genetico e complesso enzimatico). Gli antociani sono i composti fenolici più importanti e più studiati, infatti le loro differenze tra le varietà di vite sono così visibili da consentire di definire tutte le varietà conosciute in classi di affinità.

Risultano caratteristici a tale scopo:

- presenza–assenza di antociani acilati;
- rapporto antociani acetati–antociani cinnamati;
- prevalenza di antociani disostituiti o trisostituiti sull'anello laterale (anello B);
- rapporti fra i cinque antociani non acilati.

I rapporti tra monomeri ed oligomeri dei flavanoli (-)-epicatechina, (+)-catechina e quelli tra isomeri degli acidi idrossicinnamiltartarici (AICT) nelle bucce e/o nei semi consentono di stabilire in modo accettabile alcune parentele e diversità tra le cultivar e tra cloni. Fino al momento dell'invasatura, la via dei polifenoli giunge fino alla formazione di catechina, successivamente la sintesi si blocca e la sintesi dei fenoli prosegue verso la produzione dei flavonoidi. Fondamentale per questo processo è la concentrazione di zuccheri presenti nell'acino, i quali apportano modifiche all'interno metabolismo (Fregoni, 2005).

3.2 I composti fenolici nel vino

I composti fenolici sono elementi importanti che giocano un ruolo primario nell'enologia, influenzando e modificando le caratteristiche organolettiche di un vino, grazie anche a reazioni che possono avvenire con altre molecole come proteine, polissaccaridi o altri polifenoli. I tannini e i

flavonoidi sono responsabili della sensazione di astringenza e di amaro mentre gli antociani determinano il colore nei vini rossi e influenzano la stabilità dello stesso durante l'invecchiamento. L'operazione che incrementa l'estrazione dei polifenoli nel vino è la pressatura, che agisce meccanicamente sull'acino (buccia e vinaccioli). Una forte pressatura può rompere eccessivamente la parte solida del mosto (vinaccioli e raspi) causando un'eccessiva estrazione dei composti astringenti e determinando un peggioramento dal punto di vista qualitativo e sensoriale del vino. In vinificazione, i fenoli estratti dalle varie parti costituenti l'acino possono subire modifiche strutturali, come polimerizzazione, ossidazione, condensazione ed idrolisi. Il contenuto dei composti fenolici determina il tipo di vino e influisce significativamente sulla qualità del prodotto finito (Boulton, 2001). Altre modifiche qualitative e quantitative che possono intervenire sulla frazione fenolica sono l'idrolizzazione degli acidi idrossicinnamici e la successiva ossidazione degli stessi con formazione di fenoli volatili grazie all'azione degli enzimi decarbossilasici del lievito. Il livello di antociani, durante il processo fermentativo, diminuisce per via della polimerizzazione tannino-antociano. A fine fermentazione si nota la netta perdita dal 50 al 60% della concentrazione antocianinica nel mosto e una perdita di circa dell'80% del livello di tannini (Suriano *et al.*, 2012). Altri composti fenolici vengono estratti dalla polpa, ma questi non presentano una struttura flavonoica, non partecipano quindi nella formazione di pigmenti stabili. Le forme antocianiche libere, antociani monomeri, sono forme instabili e in quanto tali portano all'instabilità del colore stesso. La frazione fenolica di questi vini, durante la fase di evoluzione e di maturazione, successivamente all'imbottigliamento, subisce una diminuzione significativa. Il rapporto tannini-antociani è tre volte maggiore a fine fermentazione rispetto a 3-6 mesi dopo l'imbottigliamento. I composti fenolici comprendono varie classi di molecole.

Acidi fenolici

Uve e vini contengono acidi fenolici, di tipo benzoico e cinnamico (Figura 3.1), la cui concentrazione varia da 100 a 200 mg/L nei vini rossi e da 10 a 20 mg/L nei vini bianchi. Nelle uve questi acidi si trovano a livello della buccia (da 50 a 200 mg/kg) e della polpa (da 20 a 170 mg/kg). Sono noti sette acidi di tipo benzoico (C6-C1) che differiscono per il grado e per la natura dei sostituenti dell'anello benzenico. Mentre gli acidi fenolici di tipo cinnamici (C6-C3) (acido caffeico, p-cumarico, ferulico) si trovano sotto forma esterificata con l'acido tartarico o come eterosidi di glucosio, le forme libero sono poco rappresentate. Sul piano sensoriale, questi composti non presentano né sapore né odore particolare, sono soggetti ad ossidazione (imbrunimento) e, per azione di alcuni microrganismi, possono dare origine a fenoli

volatili, come ad esempio il 4-etil-fenolo (soprattutto nei vini rossi) dal caratteristico odore di animale, e il 4-etil-guaiacolo. Nel caso di vini conservati in fusti nuovi di rovere, la tostatura del legno porta alla degradazione delle lignine e alla formazione di diversi fenoli volatili, della stessa classe di quelli sopra riportati, che presentano odori di fumé e grillé (Ribéreau-Gayon *et al.* 2004).

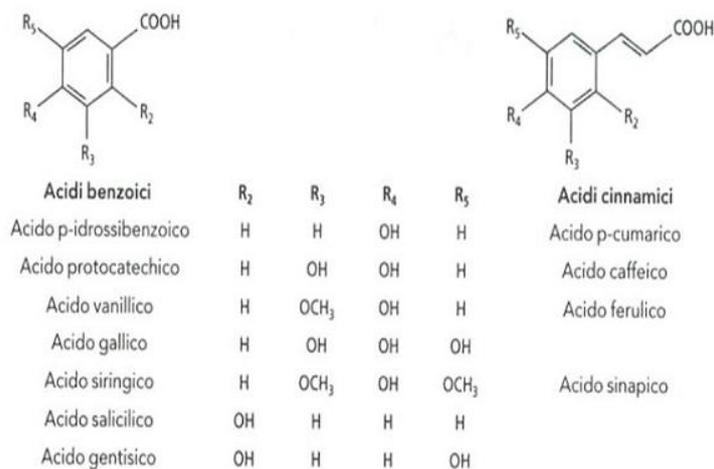


Figura 3.1: Acidi benzoici e cinnamici (fonte: Ribéreau-Gayon, 2004).

Flavanoli

In tutte le parti solide dell’uva (bucce, semi e raspi) e nel vino si possono trovare i flavan-3-oli o flavanoli. La loro concentrazione nei vini varia da 1 a 4 g/L e generalmente dipende dalle condizioni dello svolgimento della vinificazione. Si possono combinare con sostanze come, proteine e polisaccaridi, inoltre, sono composti indispensabili nel corso dell’ affinamento di vini rossi e bianchi grazie alle loro proprietà ossidanti e sensoriali.

Sono i responsabili dell’amaro e dell’astringenza, ma possiedono anche caratteristiche antiossidanti.

Flavonoli

I flavonoli (Figura 3.2), appartenenti alla classe dei flavonoidi, sono pigmenti gialli più o meno intensi, che si accumulano principalmente nei tessuti esterni ed aerei, quindi buccia e foglie, di frutta e verdura. La loro biosintesi è stimolata dalla luce solare. Nelle uve queste molecole sono praticamente assenti nella polpa e si riscontrano sotto forma eterosidica.

Il loro effetto positivo sulla salute è probabilmente legato alla loro capacità di:

- agire come antiossidanti;
- agire come agenti ad azione antiinfiammatoria;
- agire come fattori antitumorali;
- diverse vie di segnalazione cellulare.

Presentano un doppio legame tra le posizioni 2 e 3 e un ossigeno in posizione 4 dell'anello C, al pari dei flavoni, da cui però differiscono per la presenza di un gruppo ossidrilico in posizione 3. Dunque si può affermare che lo scheletro dei flavonoli è un 3-idrossiflavone. Il gruppo ossidrilico in posizione 3 può legare uno zucchero ossia può essere glicosilato. Lo zucchero associato ai flavonoli è spesso rappresentato dal glucosio o dal ramnosio, ma possono essere coinvolti anche altri zuccheri, come il galattosio, arabinosio, xilosio e l'acido glucuronico. I flavonoli sono rappresentati principalmente dai glicosidi di quercetina, campferolo, miricetina; isoramnetina.

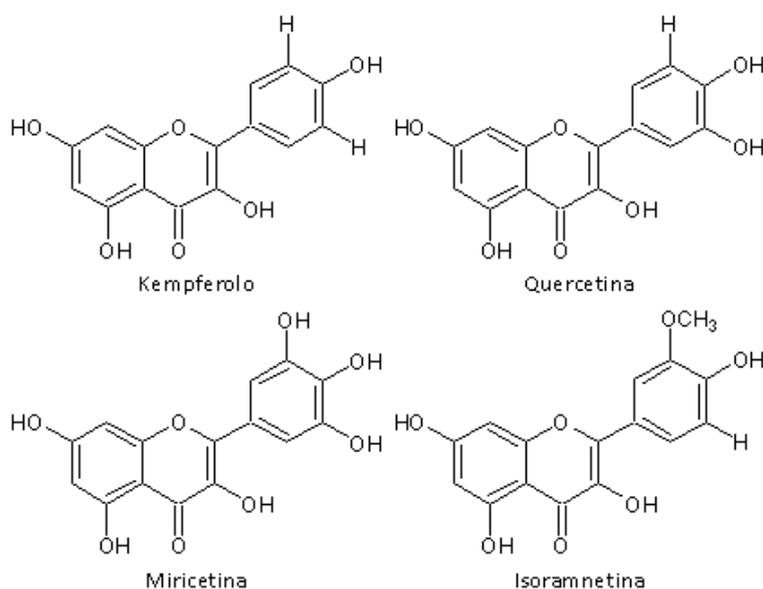


Figura 3.2: Flavonoli.

Antociani

Il colore delle uve rosse è attribuito alla presenza di antocianine, nelle uve assumono forma glicosilata (sono sempre legate allo zucchero) e per questo fenomeno vengono definite antociani (Figura 3.3). La struttura classica degli antociani è costituita da due anelli benzenici uniti per mezzo di un eterociclo ossigenato, lo ione flavilio. Nelle uve di *Vitis vinifera* e nei vini corrispondenti sono stati identificati solo le antocianidine monoglucosilate e i loro derivati acilati con l'acido p-cumarico, caffeico e acetico.

Le antocianidine di base possono differire in funzione dei sostituti sull'anello B, gruppi -OH o gruppi metossili-OCH₃ (che conferiscono stabilità), mentre l'anello A è identico per tutti gli antociani.

Nelle uve e nei vini si distinguono cinque molecole fondamentali aventi due o tre sostituti (Figura 3.3).

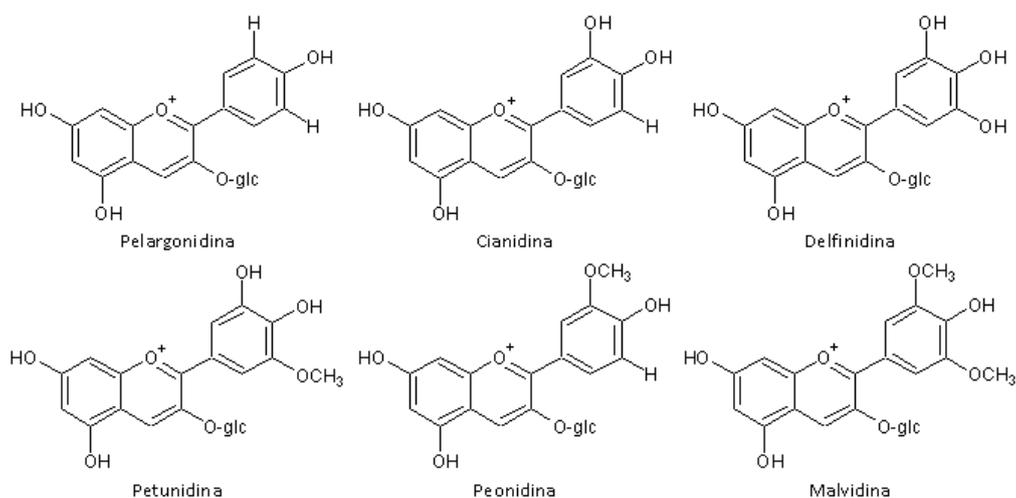


Figura 3.3: Antociani.

La malvidina è la più stabile tra gli antociani perché contiene più gruppi $-CH_3$.

Nel vino gli antociani acilati spariscono rapidamente qualche mese dopo la vinificazione, lasciando in prevalenza i 5 monoglucosidi, con una forte predominanza della malvidina (Mazza *et al.*, 1999).

Il colore di questi pigmenti è funzione della composizione del mezzo (pH, SO_2) e dipende dalla struttura molecolare e dalle sostanze presenti con esse. Quelli che hanno più sostituenti di tipo $-OH$ in B, hanno una tonalità rossa leggermente più virata verso il blu. Mentre la presenza del gruppo metossile porta quindi ad avere un rosso più netto. Inoltre, la glucosilazione e l'acilazione spostano il colore verso l'arancio. Tutti gli altri polifenoli presenti nel mosto/vino possono influenzarne il colore attraverso fenomeni di co-pigmentazione, con spostamento verso il blu.

Il contenuto di questi composti nei vini varia sensibilmente sia con la varietà utilizzata che con l'età del vino (da 100 mg/L del Pinot ai 1500 mg/L in varietà come Syrah, Cabernet Sauvignon) diminuendo progressivamente nel corso dell'affinamento fino a raggiungere un limite dell'ordine 0 - 50 mg/L, come si rileva dalla loro determinazione allo stato libero con metodi chimici e cromatografici.

La maggior parte di questi pigmenti, si associa e condensa con i tannini, per formare un'altra classe di molecole più stabili dal punto di vista del colore, non rilevabili però con i metodi citati sopra. Sono antociani combinati di struttura complessa. Un'altra porzione di antociani, tuttavia, scompare sia per degradazione per azione di agenti come luce, ossigeno ecc. sia per precipitazione come colloidali colorati.

Tannini

I tannini, sono composti fenolici che possono dare origine a combinazioni stabili sia con le proteine che con altri polimeri vegetali, come i polisaccaridi. Infatti nella bocca, reagiscono con le glicoproteine della saliva provocando il tipico senso di astringenza. Sono molecole relativamente voluminose e derivano dalla polimerizzazione di molecole monomeriche. Le loro grandi dimensioni permettono di combinarsi con le proteine, distinguendosi in: tannini idrolizzabili o gallici e tannini condensati o catechici.

I tannini idrolizzabili comprendono i gallotannini e gli ellagitannini, che liberano acido gallico ed acido ellagico, rispettivamente. Queste molecole possono essere idrosolubili e rapidamente passano in soluzioni idroalcoliche come vino ed acquavite. La loro ossidabilità (Vivas e Glories, 1996) e le loro proprietà sensoriali (Pocock *et al.*, 1994) giocano un ruolo importante nel corso dell'affinamento dei vini rossi, ma anche dei vini bianchi in fusti di quercia. I tannini idrolizzabili sono composti commerciali utilizzati nel trattamento dei vini e non fanno parte dei tannini naturali dell'uva. Infatti l'acido ellagico presente nei vini può provenire dai contenitori di legno e l'acido gallico si ritrova nel vino per mezzo di bucce e semi.

I tannini condensati invece, si trovano nell'uva o nel vino sottoforma di polimeri più o meno complessi come i flavan-3-oli o catechine. Questi polimeri posti in ambiente acido e riscaldati, liberano carbocationi fortemente instabili che si trasformano perciò, in prodotti bruni condensati come la cianidina e la delphinidina chiamati "proantocianidine". Le catechine non possono considerarsi veri e propri tannini, per via della loro struttura molecolare ridotta e per la loro scarsa reazione con le proteine. La struttura molecolare e il tenore di tannini, influisce sulle qualità chimico-fisiche del vino. I tannini condensati sono presenti in tutte le parti solide dell'uva (bucce, semi, raspo) e sono trasferite nel vino durante la macerazione. Le concentrazioni dipendono dalla varietà e dalla processo di vinificazione adottato; nelle uve rosse variano da 1 a 4 g/L, nei bianchi invece il tenore è più basso (~ 100 mg/L).

3.3 Gli equilibri degli antociani

Gli antociani contengono un nucleo flavilio, che possiede un ossigeno carico positivamente. La carica è delocalizzata sull'intero ciclo che risulta stabilizzato per risonanza. Lo ione flavilio è un catione ossonio stabile, ed analogamente ai sali di ammonio, è isolato allo stato di sale.

Le soluzioni di antociani, come detto in precedenza, variano il proprio colore in funzione del pH. Le soluzioni acide contenenti queste sostanze sono di colore rosso e si decolorano man mano che il pH aumenta.

Questi colori sono la risultante degli equilibri fra quattro gruppi di strutture (Figura 3.4) (Brouillard *et al.*, 1978):

1. Il catione flavilio, di color rosso, possiede un deficit elettronico. Secondo la posizione della carica (+), sono possibili 6 formule limiti in equilibrio fra loro.
2. La base chinonica di colore blu, presenta una funzione chetonica aromatica, formata a partire dagli OH fenolici. Sono possibili tre formule limiti che derivano dai cationi flavilio corrispondenti che, tuttavia, non sono in equilibrio.
3. La base carbinolo incolore può essere caratterizzata da una funzione alcolica nelle posizioni 2 e 4.
4. I calconi di colore giallo molto pallido, che derivano dalle strutture precedenti, dopo l'apertura dell'eterociclo, possono presentare la funzione chetonica in posizione 2 o 4 e possono esistere sotto due forme isomere *cis* e *trans*.



Figura 3.4: Effetto della variazione del pH sugli antociani.

In presenza di diossido di zolfo, le soluzioni di antociani sono fortemente decolorate. A pH 3.2 il 96% dell'acido solforoso si trova come anione HSO_3^- (bisolfito) che reagisce con il catione flavilio. Il prodotto formato è così incolore. È stato dimostrato che se il vino rosso non possedesse altri pigmenti oltre agli antociani liberi, il suo colore sarebbe poco intenso, simile ad un vino rosato (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2004).

3.4 Reazione di degradazione degli antociani

I composti antocianici non sono molecole stabili, infatti diminuisce la loro concentrazione durante i primi mesi di affinamento e si annullano nel giro di qualche anno. Ciononostante il vino rimane di colore rosso. La diminuzione è dovuta sia a reazioni di degradazione ma soprattutto alla loro combinazione con i tannini. La stabilità di questi pigmenti è funzione di diversi fattori quali: concentrazione della soluzione, temperatura, pH, stato ossidazione, luce. Le reazioni di degradazione non sono ben note, tuttavia si suppone una:

- Degradazione termica

Il riscaldamento a 100°C causa una decolorazione tanto più marcata quanto più lungo è il tempo di esposizione a questa temperatura. Tale processo comprende due reazioni: la rottura della catena di atomi di carbonio, con formazione dell'acido benzoico corrispondente e idrolisi dell'eteroside con formazione di un acido cinnamico.

Si è appurato che la malvidina è il componente colorante del vino più sensibile alla degradazione termica.

- Degradazione ossidativa

L'esposizione alla luce di una soluzione di antociani in soluzione alcolica, si decolora in pochi giorni. L'alcool e influenza e la luce e l'ossigeno funzionano da catalizzatori. La molecola di malvidina resiste meglio all'ossidazione indotta rispetto alla cianidina. 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.

- Degradazione degli antociani in presenza di chetoni

Gli antociani in un mezzo acido e acquoso contenente acetone, danno origine a composti color arancio (Glories, 1978). Sono stati proposti, per spiegare queste reazioni, differenti meccanismi: idrolisi degli antociani e trasformazione delle antocianidine in diidroflavonoli, rottura dell'eterociclo con formazione di ac. benzoici, reazione dell'acetone sotto forma enolica con l'antociano e formazione di composti aranciati.

3.5 Reazioni di condensazione degli antociani e dei tannini

Il catione flavilio può reagire direttamente con diversi composti come ad esempio: amminoacidi e catechine. Tali reazioni hanno luogo durante l'invecchiamento del vino, durante il quale si è constatato la scomparsa degli antociani ma il mantenimento del colore e anche il suo aumento. Questi nuovi pigmenti, poco sensibili a variazioni di pH e alla SO₂, sono formati per condensazione di antociani con tannini. Tre tipi di reazioni partecipano a tale meccanismo:

- Reazione diretta. Condensazione antociano-tannino (A-T).

Si tratta di una reazione nella quale l'antociano in forma cationica A⁺ reagisce sulle posizioni negative delle procianidine dando origine a una molecola incolore. La presenza di ossigeno è indispensabile per la sua ricolorazione rossa.

- Condensazione tannino-antociano (T-A).

Le procianidine formano un carbocatione e reagiscono con i siti nucleofili dell'antociano. Il nuovo complesso che si forma è incolore, e assume color rosso-aranciato dopo disidratazione. Tale reazione è favorita dalla temperatura e non dall'aria.

- Reazione indiretta. Condensazione con un ponte etile (TAT)

L'etanale in un mezzo acido reagisce con le posizioni negative dei flavanoli. Questo intermedio reagisce a sua volta con gli antociani. Il colore del complesso varia dal rosso violetto all'arancio o malva. Nei vini fortemente ossidati, tali reazioni contribuiscono a spiegare il colore rosso mattone.

CAPITOLO 4: Scopo della tesi

Obiettivo del presente elaborato è stato valutare l'adeguatezza tecnica e la praticità di esercizio di un serbatoio innovativo e multifunzionale, Onda®, ad alto grado di automazione e bassa incidenza di manodopera.

La sperimentazione è stata condotta vinificando in rosso uve Sangiovese, varietà notoriamente problematica dal punto di vista dell'estrazione del colore e della tenuta dello stesso nel tempo.

Per validare l'obiettivo le uve sono state anche elaborate in vinificatore convenzionale, seguendo lo stesso protocollo di vinificazione.

La sperimentazione è stata svolta presso l'Azienda Agricola Baldetti (Cortona, AR) dove il serbatoio Onda®, prodotto e commercializzato dall'azienda Ghidi Metalli (Pistoia), è stato installato.

CAPITOLO 5: Materiali e Metodi

5.1 Materiali impiegati

Per la fermentazione alcolica è stato utilizzato il lievito enologico *S. cerevisiae* LIOZIMAS CRU, tannino naturale di buccia d'uva ICE TAN SKIN, l'attivante biologico ICE FERM START a base di scorze di lievito e il batterio lattico *Oenococcus Oeni*. I prodotti sopra citati sono stati forniti dall'Istituto Chimico Enologico (I.C.E. o Consulente Enologica s.r.l.).

Tutti i reagenti utilizzati per scopi analitici sono stati acquistati da Sigma-Aldrich (Milano, Italia).

I kit enzimatici Megazyme, impiegati per la determinazione di acetaldeide, acido acetico e acido malico, sono stati acquistati da Astori Tecnica (Italia).

5.2 Descrizione del processo di vinificazione

La sperimentazione è stata condotta su uve Sangiovese, raccolte meccanicamente e conferite in cantina mediante cassoni bins con capacità di 460 kg. Le uve sono state poi sottoposte a pigiadiraspatura. Il mosto ottenuto è stato suddiviso in due tesi: una tesi in serbatoio Onda® e una tesi Testimone in serbatoio tradizionale. Entrambe le vasche, con capacità di 150 hl, sono state riempite ed hanno seguito lo stesso protocollo di vinificazione (Figura 5.1). Sono stati aggiunti tannini proantocianidinici della buccia (ICE TAN SKIN), nella dosi di 5 g/L, e metabilsofito di sodio, 5 g/L, in fase di riempimento vasche. Il mosto è stato poi inoculato con lievito enologico *S. cerevisiae* LIOZIMAS CRU, alla dosi di 20 g/hl. L'inoculo è stato effettuato seguendo il protocollo di reidratazione fornito dal produttore (I.C.E. o Consulente Enologica s.r.l.). E' stato poi aggiunto l'attivante di fermentazione fino al raggiungimento di un contenuto di azoto prontamente assimilabile (APA) di 190 g/hl. Le due masse sono state poi omogeneizzate con un piccolo rimontaggio: nella vasca Testimone un rimontaggio classico, nel serbatoi Onda® è stato azionato il sistema automatizzato di movimentazione e rimontaggio del mosto, costituito da un pistone pneumatico, che fa alzare ed abbassare un tubo fessurato sul quale sono applicati un disco e una valvola di non ritorno. Il sistema Onda® (Figura 5.2) agisce sul cappello delle vinacce sia dall'alto che dal basso: ad ogni spinta del pistone il liquido risale lungo il tubo ed esce dalla sua fessura superiore creando una pioggia leggera e costante che bagna il cappello di vinacce dall'alto; allo stesso tempo il disco, che si trova immerso nella parte liquida del mosto, crea un'onda che investe il cappello nella parte inferiore.

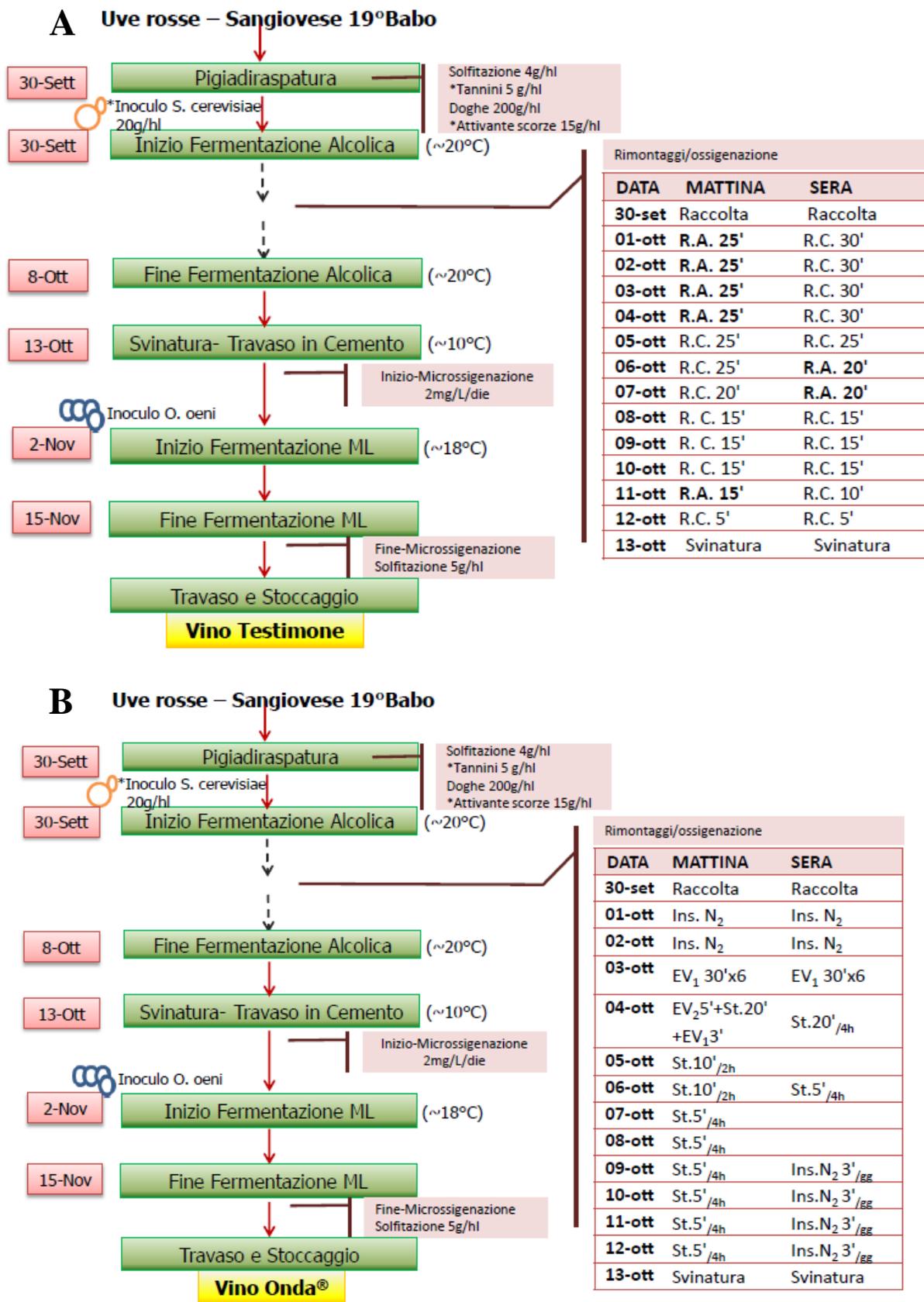


Figura 5.1: Schema di vinificazione di uve Sangiovese, tesi Testimone (A) e tesi Onda® (B).

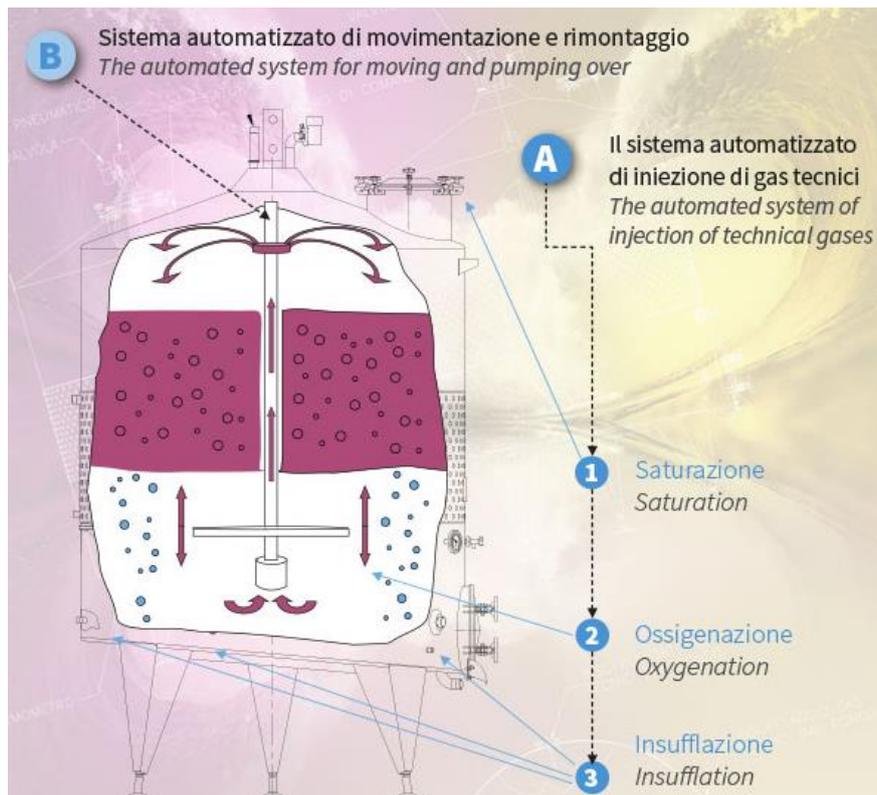


Figura 5.2: Sistema automatizzato di movimentazione e rimontaggio e di iniezione gas tecnici in serbatoio Onda®. (fonte sitografica: <http://www.ghidimetalli.it/vinificatore-onda-vini-naturali-anche-vini-senza-solfiti/>)

L'andamento della fermentazione alcolica è stato monitorato seguendo la degradazione degli zuccheri espressi in °Babo e controllando la temperatura. Durante la fermentazione alcolica sono stati effettuati dei rimontaggi per bagnare il cappello delle vinacce (vedi Tabella in Figura 5.1). A seguito della fermentazione alcolica, si è effettuata una macerazione post-fermentativa di 5 giorni. Al 13° giorno dall'ammostatura si è proceduto alla svinatura di entrambi i serbatoi, il vino poi è stato collocato in due vasche di stoccaggio a temperatura controllata (10°C). E' stata poi effettuata (dopo circa 15 giorni) la fermentazione malolattica inoculando *O. Oeni* a una temperatura di circa 18°C. La durata di tale fermentazione è stata di circa 10 giorni, durante i quali si è proceduto al rilevamento dei parametri analitici di base (temperatura e degradazione dell'acido malico). In entrambe le vasche è stata effettuata una micro-ossigenazione 2mg/L/die.

5.3 Metodi analitici

5.3.1 Analisi chimiche di base

pH

La determinazione del pH, nelle due tesi, è stata effettuata con il metodo ufficiale CEE. E' un metodo potenziometrico che si basa sulla misura della differenza di potenziale tra i due elettrodi immersi nel liquido in esame.

La misura è stata condotta impiegando un pHmetro METTLER TOLEDO (Italia) effettuando una preventiva calibrazione a 20°C con soluzioni tampone a pH 7.02 e 4.00 avendo cura di lavare l'elettrodo con acqua distillata tra le due misurazioni. Il valore di pH, ottenuto immergendo l'elettrodo nel vino, era riportato dello strumento.

Acidità Totale

L'acidità totale rappresenta la somma di tutte le acidità titolabili. E' ottenuta portando il pH del vino a valore 7, con una soluzione alcalina a titolo noto e viene espressa in g di acido tartarico per litro o in meq/L. L'acido tartarico, infatti è l'acido principalmente presente nel vino, seguito da acido malico, lattico e succinico. Il limite minimo per l'acidità totale nei vini è 4.50 g/L di acido tartarico. Il metodo ufficiale CEE impiegato per determinare l'acidità totale delle due tesi è basato su una titolazione potenziometrica. In un becker da 50 ml, sono stati pipettati 10 ml di vino decarbonicato e 10 ml di acqua distillata, titolando con NaOH N/10 fino a pH 7. Il valore dell'acidità totale è stato calcolato moltiplicando i ml di NaOH consumati per il fattore di calcolo 0.75.

Anidride Solforosa

L'analisi dell' SO₂ è stata condotta seguendo il metodo ufficiale CEE (Regolamento CEE n. 2676/90), come di seguito descritto. Il campione di vino (50 ml) viene posto nel pallone da 150 ml e acidificato mediante l'aggiunta di 15 ml di acido fosforico all'85%. Successivamente si prepara il gorgogliatore con 3 ml di perossido di idrogeno al 3%, 2 gocce di indicatore per SO₂, neutralizzando con NaOH 0.01 M.

Per la determinazione dell'anidride solforosa libera si realizza un'estrazione a freddo, immergendo il pallone che contiene il vino acidificato in un bagno di ghiaccio. Si avvia la pompa da vuoto collegata all'estrattore (15 min), cosicché solo la frazione libera venga rilasciata e trascinata nel

gorgogliatore, ed è in seguito ossidata ad opera di acido solforico. La soluzione contenuta nel gorgogliatore viene titolata con NaOH 0.01 M fino al viraggio da verde smeraldo ad azzurro. I ml di NaOH 0.01 M necessari per la titolazione, sono moltiplicati per il fattore 6.4, indicando così la concentrazione di SO₂ libera (mg/L).

Per determinare la frazione di SO₂ combinata si segue la stessa procedura, effettuando però un'estrazione a caldo. Il pallone con il vino acidificato viene posto su un mantello riscaldante, la pompa a vuoto viene collegata all'apparecchio e necessita di 15 minuti, per estrarre la quota di SO₂ combinata, calcolati da quando il liquido nel pallone raggiunge l'ebollizione. La frazione di SO₂ combinata viene titolata con NaOH 0.01 M fino al viraggio da verde smeraldo ad azzurro. Gli ml di NaOH 0,01 M necessari per la titolazione, sono moltiplicati per il fattore 6.4 che indica la SO₂ combinata (mg/L). La somma delle due frazioni (libera e combinata) indica la concentrazione di SO₂ totale.

Titolo alcolometrico volumico

Il grado alcolico (% v/v) di un vino corrisponde ai ml di alcol etilico contenuti in 100 ml di vino misurati alla temperatura di 20°C.

Il Regolamento CEE n° 2676/90 prevede: la distillazione del vino alcalinizzato con una sospensione di idrossido di calcio e determinazione del grado alcolico per densimetria mediante bilancia idrostatica. I vini sono stati eliminati dalla CO₂ e sono stati portati ad una temperatura di 20°. Il vino è stato versato nell'ampolla DEE con la cura di lavare tre volte il matraccio con pochi ml di acqua distillata poi aggiunti nell'ampolla. Sono stati aggiunti 5-10 ml di latte di calce 2 M per rendere alcalino il prodotto e poche gocce di antischiuma. Il distillatore è stato azionato e si è raccolto 75 ml di distillato nello matraccio utilizzato in precedenza, nel quale sono stati posti circa 10 ml di acqua distillata. Portato a volume il matraccio con acqua distillata, si è riempito il cilindro a doppia camicia con il liquido fino al raggiungimento del livello, e si è effettuata la misura densimetrica mediante bilancia idrostatica. Lo strumento, in automatico, converte la densità in grado alcolico (% v/v).

Acido acetico e acetaldeide

Per la determinazione dell'acido acetico è stato utilizzato il kit enzimatico Megazyme ACET-MPF 06/11, che si basa su tre letture spettrofotometriche dei campioni a pH 9. Per la determinazione dell'acetaldeide è stato utilizzato il kit enzimatico Megazyme K-ACHYD 12/12, che si basa su due letture spettrofotometriche a 340 nm. Le letture misurano l'incremento di NADH dopo la reazione

dell'acetaldeide con l'aldeide deidrogenasi in presenza di NAD^+ . Tutte le misure spettrofotometriche sono state effettuate con pettrofotometro UV-2450, SHIMADZU.

5.3.2 Determinazione dei composti fenolici nei vini

Determinazione dei polifenoli totali

Il contenuto totale di polifenoli è stato misurato colorimetricamente utilizzando il metodo del Folin-Ciocalteu. 1 mL di campione di succo (opportunamente diluito) è stato pipettato in un matraccio da 100 ml a cui sono stati addizionati 5 ml di reattivo Folin-Ciocalteu e 10 ml di Na_2CO_3 al 20 % (p/v), la soluzione è stata portata a volume con acqua bidistillata.

Dopo 30 minuti di incubazione è stata misurata l'assorbanza della soluzione alla lunghezza d'onda di 700 nm (Spettrofotometro SHIMADZU UV- 2450), contro un bianco preparato sostituendo al campione in esame acqua. Dal valore di densità ottica letto allo spettrofotometro si è determinata la concentrazione dei polifenoli totali espressi in acido gallico equivalente (g/L) tramite retta di calibrazione costruita impiegando soluzioni a concentrazione nota di acido gallico, come riportato in Figura 5.3.

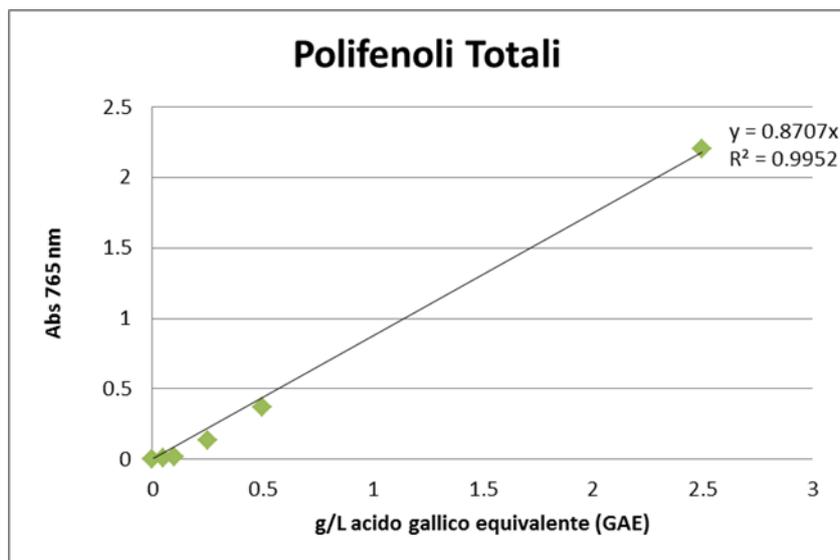


Figura 5.3: Retta di taratura per i polifenoli totali su concentrazioni note di acido gallico.

Determinazione degli antociani totali

Gli antociani totali sono stati misurati secondo il metodo descritto da Di Stefano *et al.*, (1989). Il vino viene acidificato con etanolo cloridrico, con rapporto 1:30, eseguendo lo spettro da 230 nm a 700 nm su un cammino ottico di 1 cm, mediante spettrofotometro UV-vis (Spettrofotometro UV-2450, SHIMADZU). L'indice degli antociani totali si calcola come di seguito indicato:

$$\text{Indice degli antociani totali (mg/L)} = E \times 16.17 \times \text{Fattore di diluizione}$$

Dove E corrisponde al valore di massima assorbanza tra 536 nm e 540 nm e 16,17 corrisponde al fattore dedotto dall'assorbanza molare della malvidina 3-glucoside.

Determinazione degli antociani monomeri

La determinazione degli antociani monomeri è stata effettuata riempiendo con un 1 ml di vino miscelato con ugual volume di H₂SO₄ (0.1 N) una cartuccia con 0.5 g di PVP, precedentemente attivata con 2 mL di etanolo cloridrico e 3 mL di acqua distillata e poi lavata con 2 mL di H₂SO₄ 0.1 N. Il campione è stato fatto passare sulla cartuccia con etanolo cloridrico, raccogliendo tutto l'eluato colorato in un matraccio da 20 ml e successivamente portando a volume con etanolo cloridrico. Si esegue infine lo spettro dei campioni acidificati da 360 a 700 nm. L'indice degli antociani monomeri, espresso in mg/L di malvidina-3-glucoside si calcola mediante la formula:

$$\text{Indice degli antociani monomeri (mg/L)} = E \times 16.17 \times \text{fattore di diluizione}$$

Dove E corrisponde al valore di massima assorbanza tra 536 e 540 nm e 16.17 corrisponde al fattore dedotto dall'assorbanza molare della malvidina-3-glucoside.

Scomposizione a 520 nm

La scomposizione dell'assorbanza a 520 nm a pH del vino permette di ottenere la percentuale degli antociani liberi (dAL), dei pigmenti polimerici decolorati con SO₂ (dAT) e dei pigmenti polimerici resistenti alla SO₂ (dTAT).

Si esegue lo spettro da 360 a 700 nm su un cammino ottico di 0.1 cm del campione di vino preparato nel modo seguente: vino tal quale d₅₂₀, vino diluito con acqua d₁ (10ml di vino + 2 ml di acqua) e vino con SO₂ (10 ml di vino + 2 ml di metabisolfito al 30%) d₂. Per poter ottenere il valore del contributo dell'assorbanza del vino a 520 nm degli antociani sensibili alla SO₂, si calcola:

$$\Delta d\alpha = (d_1 - d_2) \times 12/10. \text{ Si calcolano } dTAT = 520 - \Delta d\alpha.$$

Per il calcolo di dAL occorre determinare il pH, il contenuto di SO₂ libera del vino e gli antociani monomeri, utilizzando per il calcolo della concentrazione il coefficiente 26.6.

$$\text{Antociani liberi} = E_{\text{max vis.}} \times 26.6 \times d$$

Scomposizione acida a 520 nm

La scomposizione dell'assorbanza a 520 nm del vino acidificato a $\text{pH} < 1$, permette di ottenere la percentuale degli antociani liberi (dAL'), dei pigmenti polimerici decolorati con SO_2 (dAT') e dei pigmenti polimerici non sensibili alla SO_2 (dTAT').

Si esegue la preparazione del campione: in una beuta da 50 ml si aggiunge 1 ml di vino, 1 ml di etanolo allo 0.1% di HCL e 20 ml di HCL al 2%. Poi in due tubi a collo smerigliato si aggiungono:
10 ml della soluzione precedente + 4 ml di acqua distillata; e
10 ml della soluzione precedente + 4 ml di metabisolfito al 15%.

Si legge l'assorbanza a 520 e a 420 nm su cammino ottico di 1 cm dopo 15 min di incubazione.

5.3.3 Determinazione delle caratteristiche cromatiche

Gli indici di caratterizzazione del colore sono stati determinati mediante misura spettrofotometrica (Spettrofotometro UV-2450, SHIMADZU), secondo il metodo di Glories (1978) che considera i seguenti parametri: intensità colorante, tonalità e stato di evoluzione. Attualmente, in campo enologico, questi parametri vengono utilizzati come indici per caratterizzare il colore di un vino. L'intensità colorante e la tinta si basano esclusivamente sul colore rosso e giallo misurati rispettivamente a 420 nm e 520 nm. Solo per i vini particolarmente giovani si prende in considerazione anche l'assorbanza a 620 nm (blu). Tutte le misurazioni sono state condotte in duplicato in cuvette di quarzo di spessore pari a 1 cm.

L'intensità colorante (IC) rappresenta una misura dell'intensità del colore che varia largamente (da 0 a 1.8) secondo i vini e la varietà di origine.

$$\text{Intensità colorante} = A_{420} + A_{520}$$

La tonalità corrisponde al livello di evoluzione del colore verso l'arancio, assume valori di circa 0.5 nei vini giovani e aumenta nel corso dell'invecchiamento, fino a raggiungere il limite massimo di 3.

$$\text{Tonalità} = A_{420} / A_{520}$$

Lo Stato di evoluzione varia, invece, da valori negativi per colore con riflessi sul blu a valori positivi per i vini con colore aranciato. Quanto più il valore è maggiore di 0 (max 0.5) tanto minore sarà il contributo degli antociani e maggiore quello dei composti di ossidazione al colore del vino.

$$\text{Stato di evoluzione} = (A_{420} - A_{520}) / A_{420}$$

5.3.4 Determinazione dell'ossigeno

Per la determinazione dell'ossigeno all'interno del serbatoio Onda®, è stato utilizzato lo strumento portatile NormaSense O₂ (Figura 5.4) , prodotto da NOMACORC® in grado di misurare in tempo reale l'ossigeno presente. La tecnologia è basata sulla luminescenza e sull'utilizzo di un sistema di sensori. E' stato progettato per misurare direttamente in cantina sia l'ossigeno disciolto nel vino sia la concentrazione di ossigeno sotto forma di gas. La misurazione dell'ossigeno può quindi essere realizzata in tutte le fasi della vita del vino. La misurazione è avvenuta avvicinando la sonda dell'apparecchio ad un chip posto nelle specule del serbatoio Onda®. Nelle specule posizionate in basso nel serbatoio è stato analizzato l'ossigeno disciolto, mentre tramite la specula in alto è stato rilevato il valore dell'ossigeno allo stato gassoso, sopra il cappello di testa. La misurazione tiene conto della temperatura del mezzo da analizzare poiché all'interno della sonda è collocato un termometro.



Figura 5.4: NormaSense, misurazione dell'ossigeno.

5.4 Analisi statistica

Tutte le determinazioni sono state condotte su tre repliche ed i risultati finali sono stati espressi come media \pm deviazione standard. I dati sono stati analizzati tramite il test di Student, in quanto l'obiettivo era quello di confrontare il valore medio delle due tesi. EXCEL® Add-in macro DSAASTAT è stato utilizzato come programma di analisi.

CAPITOLO 6: Risultati e Discussione

Nel corso del seguente studio è stato valutato l'andamento di un intero processo di vinificazione in rosso utilizzando un serbatoio innovativo e multifunzionale, Onda[®]. La performance del serbatoio multifunzionale e ad alto grado di automazione è stata messa a confronto con un serbatoio tradizionale, vinificando uve Sangiovese secondo un identico protocollo di vinificazione. Sono state pertanto confrontate due tesi, vino ottenuto in serbatoio d'acciaio (Testimone) e vino ottenuto in serbatoio Onda[®]. Durante tutto il processo di vinificazione, sono stati analizzati differenti parametri chimico-fisici, di seguito riportati, caratterizzanti il mosto/vino.

6.1 Parametri chimici durante il processo di vinificazione

Le uve Sangiovese, conferite in cantina ad un livello di maturazione di circa 20° Babo, sono state pigia diraspate ed immediatamente inoculate con lievito *Saccharomyces cerevisiae*. In entrambe le vasche, è stato monitorato il decorso della fermentazione alcolica parallelamente alla misura della temperatura. Come si apprezza dal grafico (Figura 6.1) il decorso della fermentazione è stato regolare, e non è insorta nessuna criticità, nonostante il differente criterio di omogeneizzazione del contenuto in vasca. A seguito di una breve periodo di latenza iniziale, circa un giorno, in entrambe le vasche, la fermentazione si è avviata regolarmente, registrando un accelerazione nel consumo degli zuccheri (Figura 6.1) tra il 2° e il 4° giorno post-ammostatura. Soltanto minime discrepanze tra le due tesi nei livelli di zuccheri residui fermentescibili, si sono registrate tra il 2° e il 5° giorno di fermentazione alcolica. Nel serbatoio Onda[®], si nota infatti una cinetica di degradazione più lenta, dovuta ad una temperatura interna del mosto (18°C) inferiore rispetto a quella del serbatoio Testimone (~21°C) (Figura 6.2), nonostante l'impianto di refrigerazione fosse stato settato per entrambe le vasche a circa 20°C. Tuttavia entrambe le masse hanno completato la fermentazione alcolica in circa sette giorni. Il titolo alcolometrico volumico finale dei vini in entrambe le vasche è risultato essere pari a 12.9 % vol.

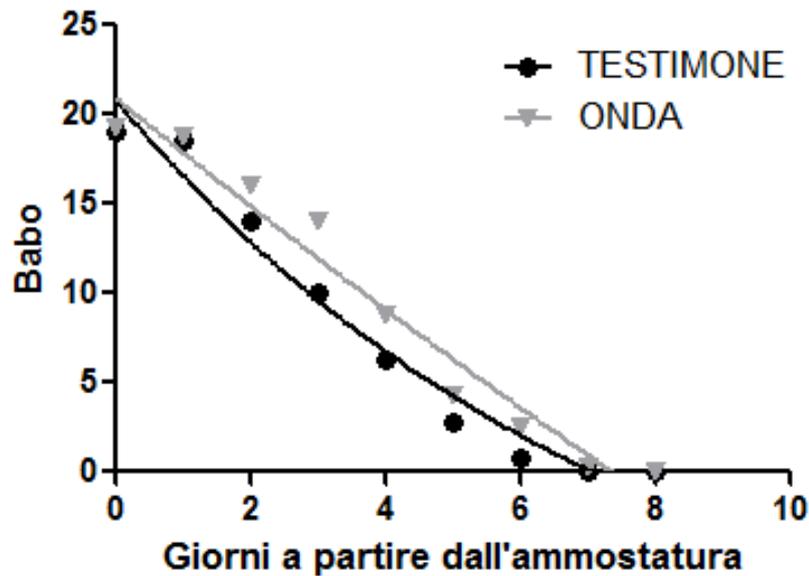


Figura 6.1: Degradazione degli zuccheri (°Babo) durante la fermentazione alcolica.

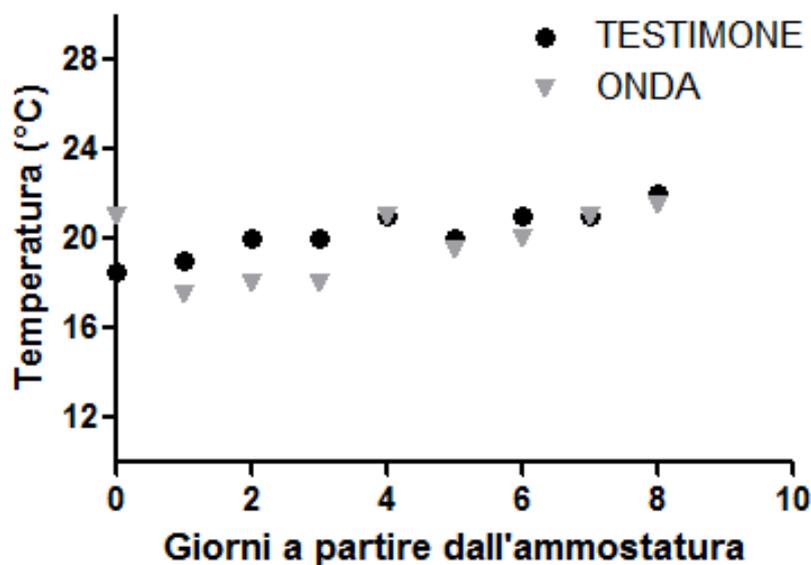


Figura 6.2: Andamento della temperatura (°C) nel corso della fermentazione alcolica.

Durante la fase di fermentazione alcolica vengono prodotti, oltre all'etanolo, due composti secondari come l'acido acetico e l'acetaldeide. L'acido acetico è il principale acido volatile del vino, prodotto dal lievito stesso, e anche dai batteri acetici che determina il livello di acidità volatile nel prodotto finito. Nei mosti da uve sane, il *S. cerevisiae* ne produce una quantità moderata (0.1-0.3 g/L). Dopo 4 giorni di fermentazione, entrambe le tesi hanno mostrato, un analogo livello di acidità volatile (0.35 g/L), imputabile al metabolismo del lievito. Sia nella fase di svinatura sia in

pre- e post- fermentazione malolattica, il livello di acidità volatile non subisce un notevole incremento, come riportato in Figura 6.3. Dopo circa 50 giorni dall'ammestatura un livello finale pari a 0.39 g/L di acidità volatile si è riscontrato in entrambe le tesi.

La produzione di acetaldeide è il risultato dell'attività metabolica dei lieviti, durante le prime fasi della fermentazione alcolica, quando viene utilizzata come accettore terminale di elettroni.

In linea generale, le quantità di acetaldeide prodotte sono piuttosto variabili e sono influenzate dalle condizioni di fermentazione e dal ceppo lievito utilizzato (Ebeler e Spaulding, 1999; Millau e Ortega, 1988, Cheraiti *et al.*, 2010).

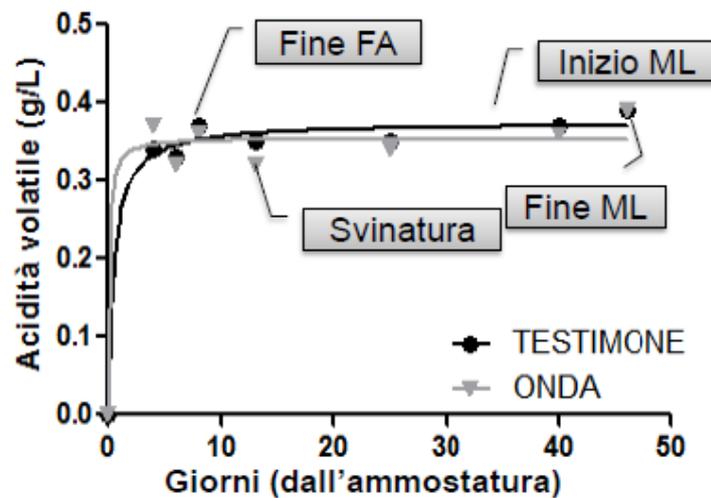


Figura 6.3: Evoluzione dell'acidità volatile (g/L_{acido acetico}) durante le fasi del processo di vinificazione.

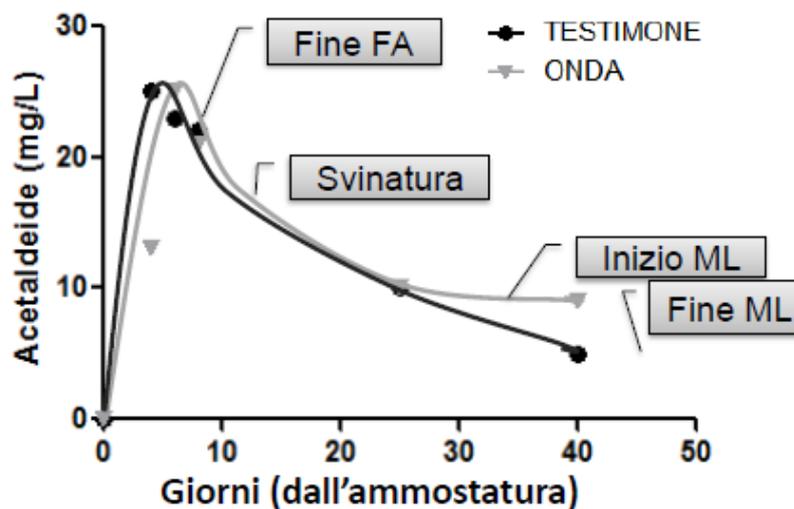


Figura 6.4: Evoluzione dell'acetaldeide (mg/L) durante le fasi del processo di vinificazione.

Dal grafico (Figura 6.4) che mostra l'evoluzione dell'acetaldeide durante le fasi del processo di vinificazione, si osserva un forte aumento della produzione di aldeide acetica durante la fase esponenziale, ed una successiva riduzione fino al termine della fermentazione alcolica. A 4 giorni di

fermentazione alcolica la tesi Onda® mostra un contenuto inferiore di acetaldeide (~13 mg/L) rispetto al Testimone (~ 25 mg/L). A fine fermentazione alcolica tale differenza tra le due tesi non è più apprezzabile, entrambi i campioni possiedono un analogo livello di acetaldeide (21-22 mg/L). Durante le successive fasi di vinificazione il livello di acetaldeide diminuisce significativamente (Figura 6.4). Come dimostrato, i batteri lattici metabolizzano l'acetaldeide con una cinetica molto simile alla degradazione dell'acido malico (Osborne *et al.*, 2000). Inoltre, l'acetaldeide può partecipare alla formazione del ponte etanale, legando antociani e flavanoli, producendo così pigmenti più stabili (Li e Mira de Orduña 2011). Il contenuto di acetaldeide finale si attesta intorno ai 5 e 9 mg/L, rispettivamente nel Testimone e in Onda®.

In Tabella 6.1 sono riportati i parametri analitici di base di entrambi le tesi in post-svinatura. I due vini prodotti sono risultati analoghi sotto il profilo chimico-fisico. Non si evidenziano significative differenze nel grado alcolico e nel contenuto di zuccheri residui. Non si evidenziano differenze significative anche nei livelli di acidità totale e nel pH. Il contenuto di SO₂ libera e totale, in entrambe le tesi, è risultato inferiori a 5 mg/L.

Tabella 6.1 Parametri chimico-fisici di base del vino Sangiovese, Testimone e Onda®.

Parametri analitici ¹	Vino Testimone	Vino Onda®
Etanolo (% vol)	12.82± 0.15	12.95 ± 0.16
Glu+Fru (g/L)	< 2	< 2
pH	3.44± 0.09	3.49 ± 0.09
Acidità Totale (g/L)	5.9 ± 0.1	5.7 ± 0.1
Acidità Volatile (g/L)	0.35 ± 0.08	0.32 ± 0.08
Acetaldeide (mg/L) ²	5	9
SO ₂ Totale (mg/L)	< 5	< 5
SO ₂ Libera (mg/L)	< 5	< 5
Estratto secco (g/L)	27.9 ± 0.9	27.9 ± 0.9

¹ Analisi post svinatura

² Dati ultimo campionamento disponibile (9/11/2016)

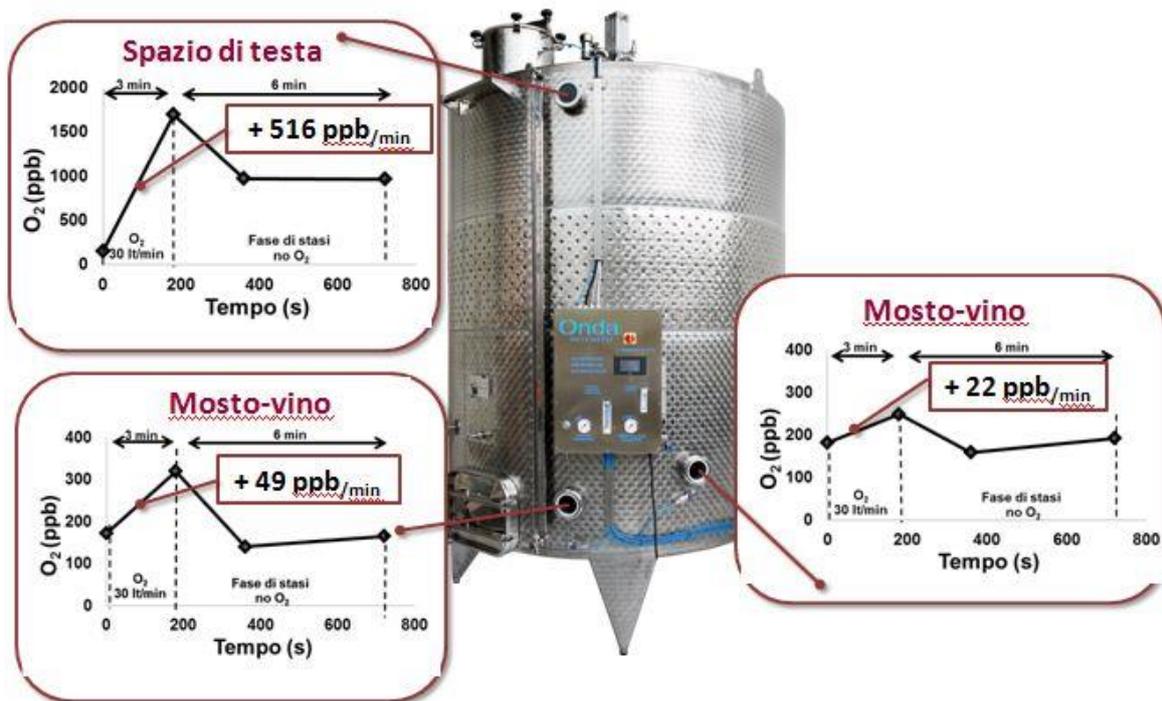
6.2 Tenore di ossigeno nel mosto

Il ruolo dell'ossigeno durante le varie fasi della vinificazione è studiato da vari anni (Getaz e Fabre, 1990; Schneider, 1998; Cheynier *et al.*, 2015).

L'assorbimento di ossigeno nei mosti è molto variabile con valori che, secondo la bibliografia, sono compresi tra 0.5 e 4.6 mg/L/min a 25°C, con una media di 2 mg/L/min (Du Toit 2006; Boulton *et al.*, 1996). In tali condizioni il livello di saturazione (circa 8 mg di O₂ disciolto per litro di acqua) viene raggiunto in 4 minuti.

Nella vasca Onda®, grazie alla presenza di tre specule collocate a tre differenti altezze (due in basso in corrispondenza del mosto/vino e una terza, in alto nello spazio di testa, sopra il cappello delle vinacce) e grazie a un sistema automatizzato di iniezione di gas tecnici mediante candela porosa integrata, è stato possibile monitorare l'incremento di O₂ disciolto nel mosto/vino contestualmente alla somministrare sotto forma di aria, di ossigeno gassoso. Per tutta la durata della fermentazione, mentre nella vasca Testimone sono stati effettuati rimontaggi aperti per somministrare aria, nel serbatoio Onda®, come riportato in Figura 6.5, è stata effettuata una macro-ossigenazione (30 L/min) a 4 e a 6 giorni dall'ammostatura, rispettivamente a circa 10°Babo e 3°Babo residui. Al momento della prima macroossigenazione con aria, il mosto aveva un contenuto di O₂ disciolto di circa 180 ppb (0.18 mg/L), mentre nello spazio di testa, saturo di CO₂ derivante dalla fermentazione alcolica, erano presenti circa 150 ppb.

4 GIORNI DALL'AMMOSTATURA



6 GIORNI DALL'AMMOSTATURA

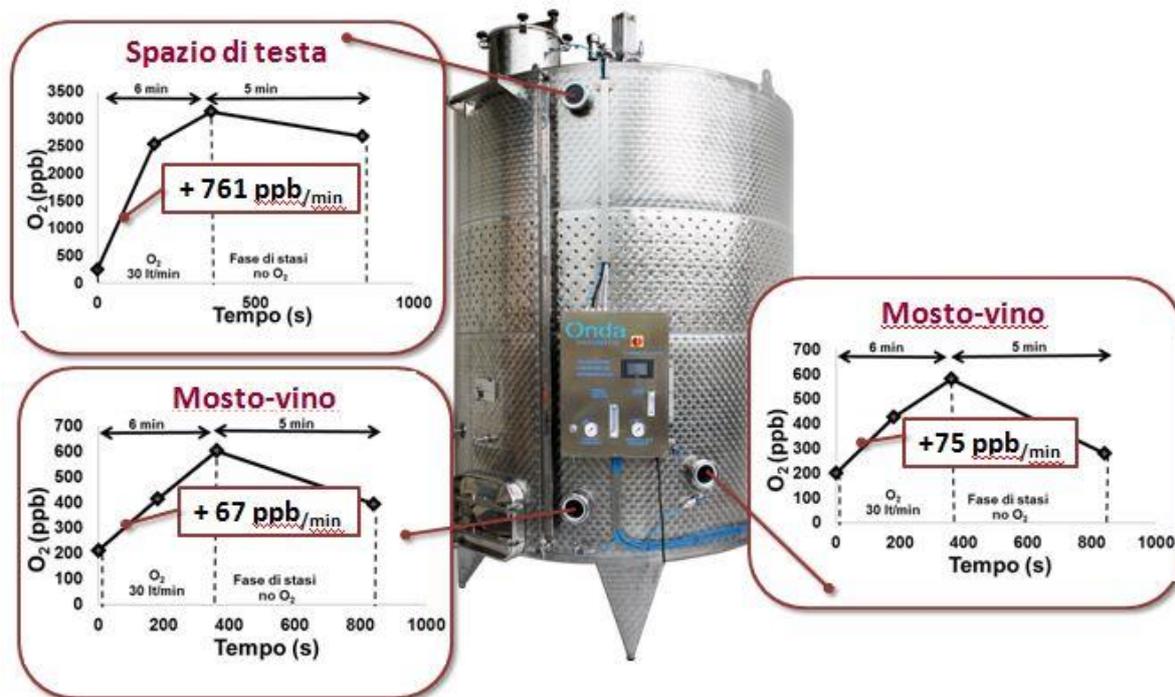


Figura 6.5: Tenore di ossigeno disciolto (ppb) nel mosto (vasca Onda®) durante la macro-ossigenazione (30 L/min di aria) a 4 e 6 giorni a partire dell'ammotatura.

La prima macro-ossigenazione condotta per 3 min ha portato un incremento di O₂ disciolto di 50 e 22 ppb/min, rispettivamente nelle due specule in basso del serbatoio, e un incremento vertiginoso nello spazio di testa di circa 500ppb/min. Tale fenomeno è imputabile al fatto che l'ossigeno somministrato sotto forma di macro bolle tende rapidamente a salire verso l'alto e ad essere rilasciato dalla massa.

Il quantitativo di ossigeno è stato monitorato, anche dopo fase di somministrazione, per altri 6 min (fase di stasi). Si è osservato una diminuzione di O₂ già in 3 min, ad indicare in questa fase della fermentazione alcolica un tasso di consumo elevato, ad opera dei lieviti. I livelli di O₂ disciolto si ristabiliscono ai livelli di partenza in soli 3 min. Anche nello spazio di testa si osserva una diminuzione del livello di O₂, probabilmente dovuto a un rapido scambio gassoso; l'ossigeno cede il posto alla CO₂ liberata dal mosto saturando nuovamente lo spazio di testa.

Sul finire della fermentazione alcolica è stata svolta una successiva prova di macro-ossigenazione. I livelli rilevati di ossigeno disciolto nel vino e presente al di sopra del cappello, subito prima della macro-ossigenazione, sono risultati essere maggiori di quelli rilevati al 4° giorno di fermentazione,

ad indicare una minore attività fermentativa dei lieviti. Conseguentemente, il tasso di incremento dell'ossigeno (misurato nelle due specule basse, 67 e 75 ppb/min) è risultato essere maggiore di quello registrato nella prima prova di macro-ossigenazione.

6.3 Evoluzione della componente fenolica

Nella vinificazione in rosso classica la dissoluzione della componente fenolica dalle parti solide del grappolo come buccia e vinaccioli, si realizza per mezzo della macerazione. I pigmenti rossi sono localizzati esclusivamente nelle bucce. La dissoluzione dei vari composti fenolici è stata monitorata mediante i parametri di seguito descritti.

6.3.1 Polifenoli totali

In Figura 6.6 si riporta l'andamento dei polifenoli totali durante sei differenti momenti del processo di vinificazione: ammostatura, 4 e 6 giorni di fermentazione alcolica, svinatura, pre-malolattica e post-malolattica. Nella prima fase di fermentazione (4-5 giorni dall'ammostatura), la dissoluzione dei composti fenolici è avvenuta rapidamente. Successivamente, l'incremento nella concentrazione di polifenoli totali in g/L di acido gallico equivalente, ha subito un rallentamento. Nonostante il contenuto polifenolico iniziale delle uve è risultato identico, si è registrato un diverso effetto estrattivo, causato da differenti tecniche di rimontaggio nella vasca Testimone rispetto il serbatoio Onda®. Tale differenza è risultata significativa dal 6°giorno di fermentazione alcolica e tale differenza si è protratta fino a fine fermentazione malolattica, dove però la significatività è diminuita. Alla fine della fermentazione malolattica si è registrato un contenuto medio di polifenoli pari a 1.58 g/L e 1.44 g/L, rispettivamente, in vino Testimone e vino Onda®. Il medio-basso contenuto polifenolico riscontrato è caratteristico della varietà Sangiovese ed in linea con la letteratura (Sartini *et al.*, 2007).

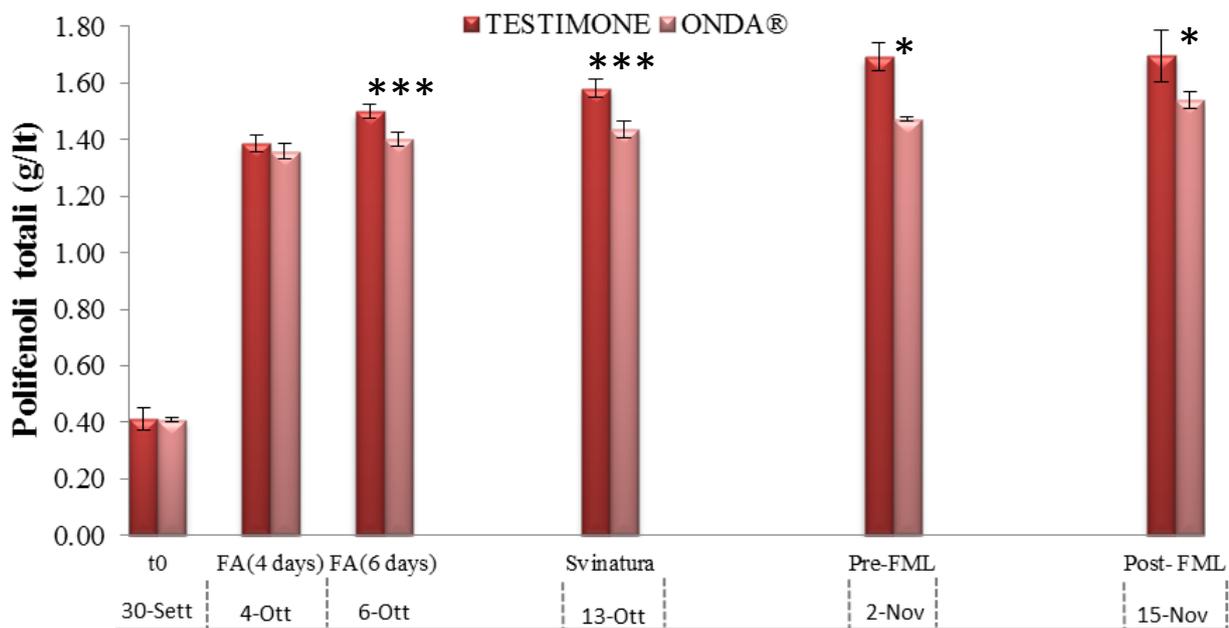


Figura 6.6: Contenuto dei polifenoli totali (g/L) in mosto/vino Testimone e Onda® durante le varie fasi della vinificazione.

6.3.2 Flavonoidi totali e composti antocianici

Analogamente al contenuto polifenolico, sopra riportato, in entrambe le tesi è stato analizzato il contenuto totale dei flavonoidi. La concentrazione di tale classe di molecole cresce, dalla fase di ammostatura fino alla svinatura, raggiungendo un livello massimo di 1.5 g/L e 1.4 g/L, rispettivamente nel Testimone e nel vino Onda® (Figura 6.7).

Come si evince dal grafico e come dimostrato anche da Figueredo-González *et al.*, 2013 e Hermosin-Gutiérrez 2007, la componente fenolica dopo una fase di estrazione e dissoluzione nel mosto/vino, è coinvolta in fenomeni di precipitazione, polimerizzazione e co-pigmentazione, pertanto il contenuto totale è diminuito nel corso del restante processo di vinificazione. Infatti, come si evince dal grafico, tra la fase di svinatura e la fine della fermentazione malolattica, il contenuto dei flavonoidi è diminuito in media di circa 0.4 g/L, e post-malolattica la differenza tra le due tesi non è risultata più significativa (Figura 6.7).

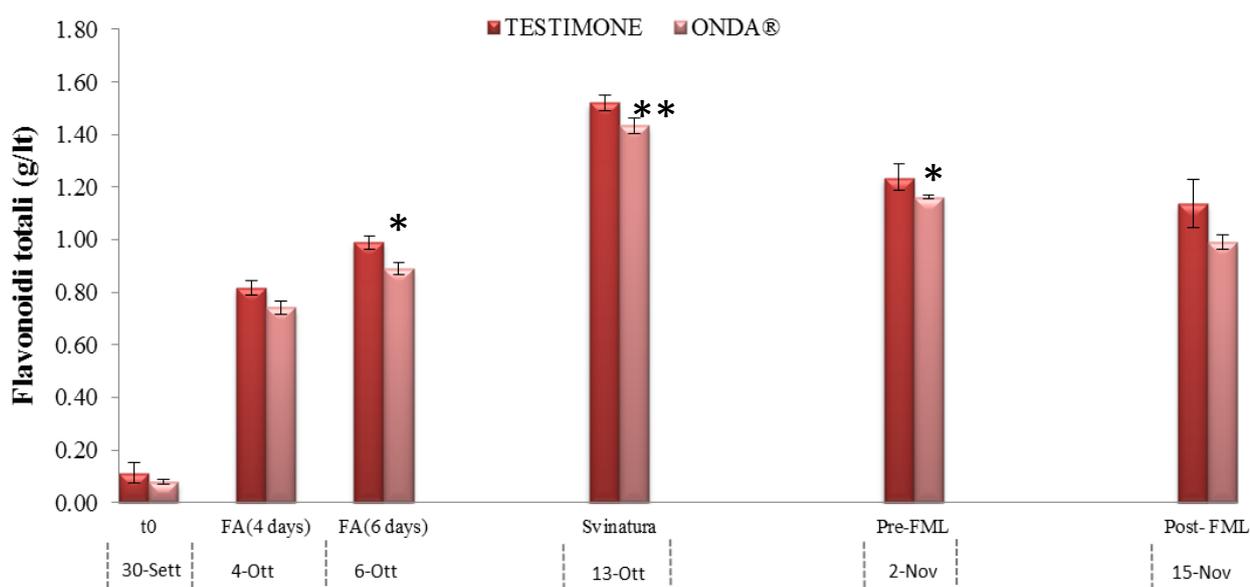


Figura 6.7: Contenuto di flavonoidi totali (g/L) in mosto/vino Testimone e Onda® durante le varie fasi della vinificazione.

Come descritto da Figueredo-González *et al.*, (2013), gli antociani ed i loro addotti sono i principali composti fenolici responsabili del colore rosso di un vino, la cui variazione durante lo stoccaggio coinvolge gli antociani monomeri in fenomeni di polimerizzazione e co-pigmentazione (Rayne *et al.*, 2011). L'andamento degli antociani totali (Figura 6.8) ha mostrato differenze apprezzabili tra le due tesi sin dal 4° giorno post- fermentazione alcolica, dove si sono riscontrati circa 200 mg/L e 150 mg/L di antociani totali, rispettivamente nel vino Testimone e nel vino Onda®. Tali livelli sono risultati confrontabili con il tenore di antociani totali misurati nella fase di svinatura e di fermentazione malolattica.

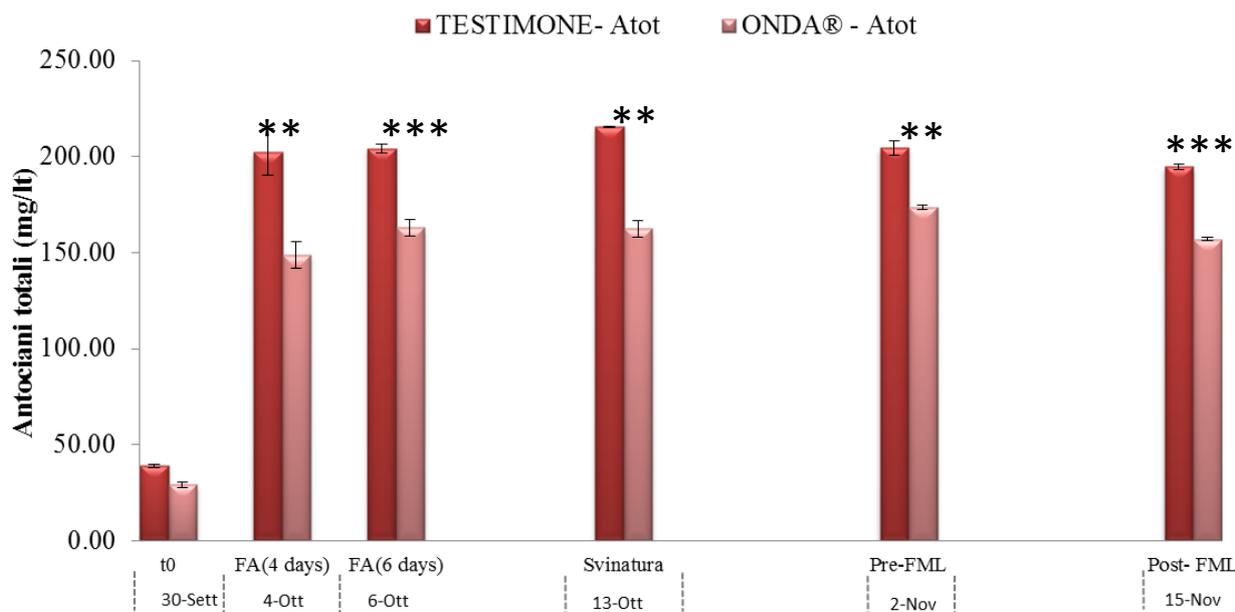


Figura 6.8: Evoluzione degli antociani totali (mg/L) in mosto/vino Testimone e Onda® durante le varie fasi del processo di vinificazione.

L'evoluzione della componente antocianica monomerica, nei due vini, è stata monitorata durante tre momenti del processo di vinificazione: svinatura, pre- fermentazione malolattica e post-fermentazione malolattica. Analogamente a quanto riscontrato per gli antociani totali, anche per gli antociani monomerici, si osservano differenze significative tra le due tesi. Al momento della svinatura è stato riscontrato un contenuto di antociani monomerici di circa 90 mg/L e 70 mg/L, corrispondente al 41% e al 44% degli antociani totali, rispettivamente nel Testimone e nell'Onda®. In post -malolattica, gli antociani monomerici sono risultati essere il 35% (Testimone) e il 29% (Onda®) degli antociani totali, indicando che in quest'ultimo una quota maggiore di monomerici ha complessato formando pigmenti polimerici più stabili rispetto al Testimone. Durante l'invecchiamento, al pH del vino, in accordo con quanto descritto da Baiano e De Gianni (2016) si osserva una diminuzione dell'assorbanza degli antociani monomerici (dAL) e dei pigmenti polimerizzati decolorati con solfiti (dAT) ed un contestuale incremento dell'assorbanza dei pigmenti polimerici non decolorati più stabili.

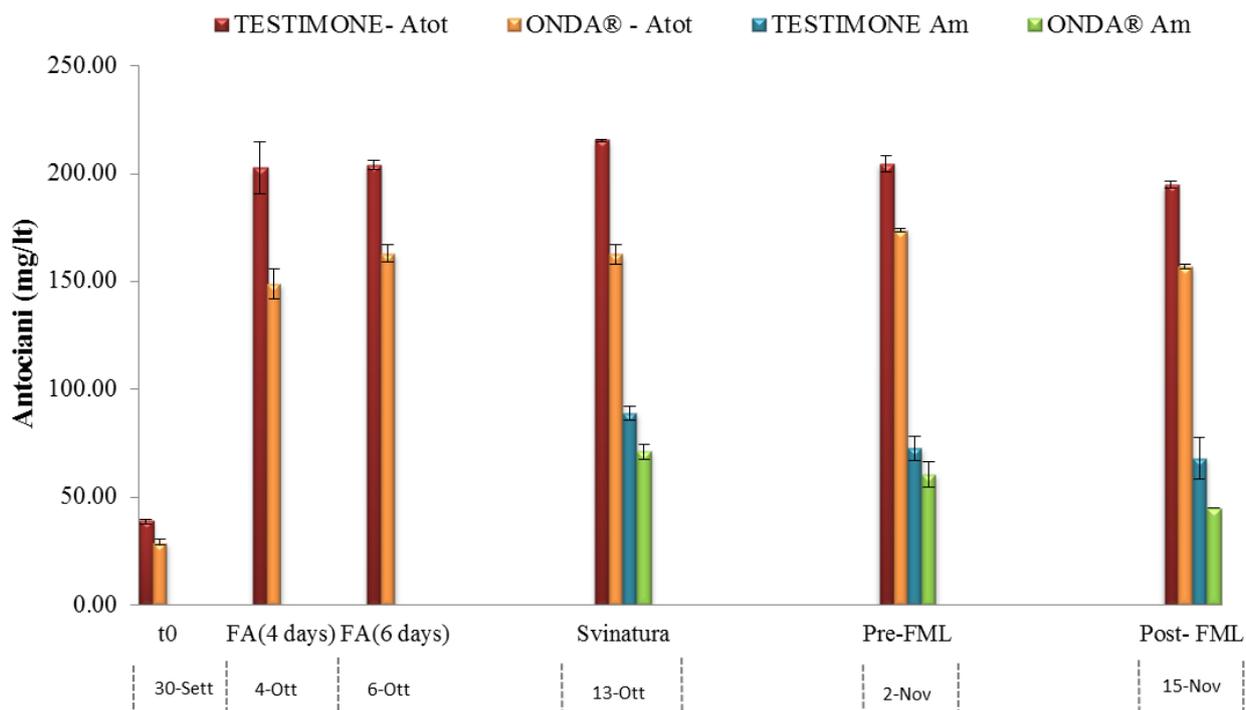


Figura 6.9: Contenuto di antociani totali (mg/L) e antociani monometrici (mg/L) in mosto/vino Testimone e Onda® durante le varie fasi di fermentazione.

In entrambe le tesi, come appare evidente in tabella, il colore del vino è principalmente dovuto ai pigmenti polimerici sensibili all' SO_2 (dAT). Confrontando i due vini, il campione Onda® mostra: un valore più alto di assorbanza dovuto ai pigmenti polimerici non sensibili alla SO_2 (dTAT = 34%) e un valore più basso di assorbanza dovuto agli antociani monomerici (dAL = 7%).

La totalità dei pigmenti è stata analizzata anche a pH acido (<1), in corrispondenza del quale il 95% circa, dei pigmenti polimerici sono antociani (essenzialmente presenti sotto forma di ione flavilio) e la quantità di ioni HSO_3^- è sufficientemente alta per assicurare la decolorazione (Ribéreau-Gayon, Pontallier, Glories, 1983). In tale caso la % di dAL' è inferiore in Onda® già nella fase di svinatura (23%); in post-malolattica, la quota di dAL' corrispondente al 15% in Onda® mentre nel Testimone se ne registra circa il 20%.

Tabella 6.2 Evoluzione delle diverse componenti del colore alla svinatura e pre- e post-fermentazione malolattica.

		Svinatura	Pre ML	Post ML
		13-Ott.	2-Nov.	15-Nov.
% ΔTAT	Testimone	16	20	19
	Onda [®]	19	22	34
% ΔAT	Testimone	71	71	72
	Onda [®]	69	69	59
% ΔAL	Testimone	13	9	9
	Onda [®]	12	9	7
% ΔTAT'	Testimone	15	33	30
	Onda [®]	18	37	30
% ΔAT'	Testimone	59	42	50
	Onda [®]	59	39	55
% ΔAL'	Testimone	26	25	20
	Onda [®]	23	24	15

dAL(%): percentuale di assorbanza a 520nm degli antociani monomeri (forma libera)

dAT(%): percentuale di assorbanza a 520nm dei pigmenti polimerici decolorati con SO₂

dTAT(%): percentuale di assorbanza a 520nm dei pigmenti polimerici non sensibili alla SO₂

' : valori determinati su campioni di vino a pH acidificato (<1).

6.4 Parametri cromatici

Nel corso della fase di invecchiamento il colore del vino rosso è soggetto a due fenomeni: stabilizzazione e perdita del colore.

Il colore è l'attributo visivo più importante in un vino rosso e influisce fortemente sulla qualità globale e sulla *marketability* del prodotto. La co-pigmentazione tra antociani monomerici e altri composti fenolici è fondamentale per stabilizzare le forme colorate e spiega l'espressione del colore nei vini rossi giovani.

L'evoluzione delle proprietà cromatiche dei due vini: intensità colorante, tonalità e stato di evoluzione, in ciascun fase del processo di vinificazione, è riportata in Tabella 6.3. Sebbene l'intensità colorante (IC) data dalla somma dell'assorbanza del giallo, del rosso e del blu, risulti maggiore nel Testimone, rispetto all'Onda[®], sin dai primi giorni della fermentazione alcolica, tale parametro risulta instabile subendo un calo significativo del 30% rispetto al livello di partenza. La vasca Onda[®] invece, ha conservato meglio la propria intensità colorante sino a post-fermentazione malolattica, subendo un decremento solo del 6%.

La tonalità, che rappresenta il rapporto tra la componente gialla e quella rossa, maggiore nel vino testimone, tende comunque ad aumentare in entrambi i campioni post svinatura. La differenza di tonalità ($\Delta = 0.09$) in pre- malolattica tra il vino Testimone e il vino Onda®, post malolattica si assottiglia a un $\Delta=0.07$. Analogamente, anche la differenza riscontrata nello stadio di evoluzione tra le due tesi, si dimezza successivamente alla fermentazione malolattica. Pertanto, appare evidente che le differenze cromatiche riscontrate tra i vini alla svinatura, con il passare del tempo e a seguito della fermentazione malolattica, tendono ad assottigliarsi.

E' noto, infatti, come tale fermentazione, per una serie di modifiche chimico-fisiche che apporta al vino, abbia una ripercussione anche sulle caratteristiche cromatiche dello stesso (Liu 2002; Izquierdo-Cañas *et al.* 2016).

Tabella 6.3 Evoluzione dei parametri cromatici durante le fasi del processo di vinificazione.

		Ammostatura	FA	FA	Svinatura	Pre ML	Post ML
		30-Sett.	4days	6days			
			4-Ott.	6-Ott.	13-Ott.	2-Nov.	15-Nov.
IC	Testimone	0.296	0.730	0.745	0.634	0.731	0.493
	Onda®	0.170	0.468	0.517	0.516	0.629	0.43
T	Testimone	1.274	0.830	0.724	0.593	0.643	0.777
	Onda®	1.927	0.688	0.819	0.680	0.731	0.849
SE	Testimone	0.215	-0.205	-0.381	-0.686	-0.555	-0.286
	Onda®	0.481	-0.453	-0.221	-0.470	-0.369	-0.178

Le variazioni descritte in termini di intensità colorante, tonalità e stato di evoluzione, durante la vinificazione, sono da attribuire al differente contributo % delle singole componenti del colore, giallo, rosso e blu, misurate rispettivamente a 420 nm, 520 nm, 620 nm, che si modificano durante l'invecchiamento del vino (Figura 6.10 A e B).

Le differenze fra i campioni non sono apparse particolarmente apprezzabili, ciononostante la % di rosso nel testimone è leggermente superiore al vino Onda®, a discapito della % di giallo, che risulta leggermente superiore in Onda®. Si è comunque constatato che la % di rosso, a seguito della fermentazione malolattica, decresce del 3% in entrambe le tesi, mentre si registra un incremento nella % di giallo, rispettivamente del 3% e del 2% nel Testimone e nel campione Onda®.

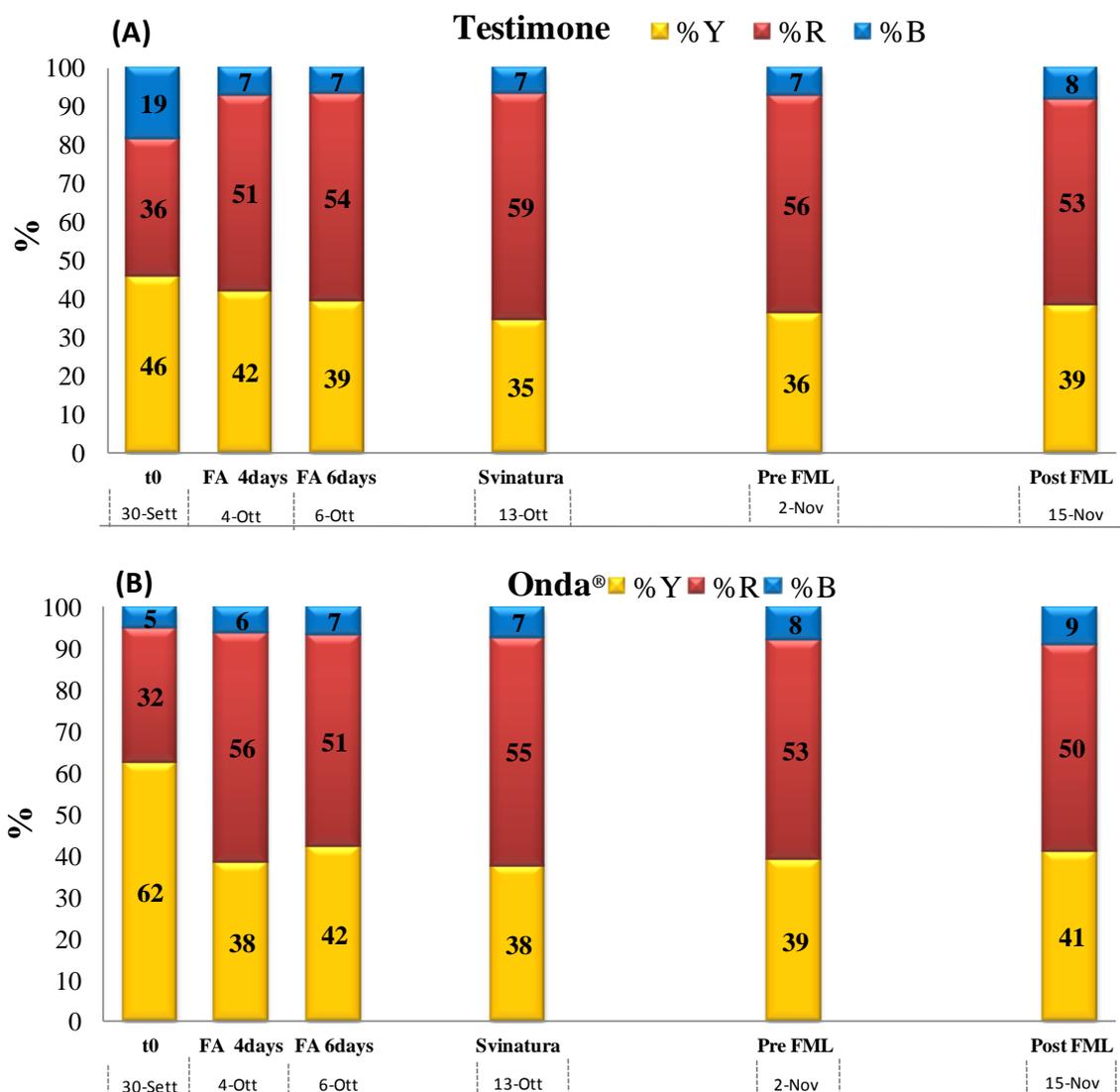


Figura 6.10: Contributo percentuale delle componenti del colore (%R-rosso, % Y-giallo, % B-blu) durante le fasi del processo di vinificazione in vasca Testimone (A) e in vasca Onda® (B).

CONCLUSIONI

E' possibile concludere che:

- Il decorso della fermentazione è stato regolare, e non è insorta nessuna criticità in entrambe le vasche. Le due masse hanno completato la fermentazione alcolica in circa sette giorni. Il titolo alcolometrico volumico finale dei vini è risultato pari a 12.9 %vol;
- I parametri analitici di base del vino Testimone e del vino Onda® post-svinatura sono risultati analoghi;
- Sia l'evoluzione dell'acetaldeide che dell'acido acetico, durante le fasi del processo di vinificazione, ha seguito lo stesso andamento in entrambe le tesi;
- Post- fermentazione malolattica, si registra un contenuto medio di polifenoli quasi analogo, pari a 1.58 g/L e 1.44 g/L, rispettivamente, in vino Testimone e vino Onda®. I flavonoidi risultano la classe più abbondante tra i polifenoli con valori di 1.5 g/L nel Testimone e 1.4 g/L in Onda®.
- L'andamento di estrazione degli antociani totali mostra differenze apprezzabili tra le due tesi dal 4° giorno post- fermentazione alcolica, così come per la componente antocianica monomerica. Ciononostante nel vino Onda®, durante lo stoccaggio, una % maggior di antociani monomerici rispetto ai totali sono probabilmente coinvolti in fenomeni di complessazione dando vita a pigmenti polimerici colorati più stabili.
- Le differenze in termini % di rosso, giallo e blu tra le due tesi non sono apparse particolarmente apprezzabili. Il testimone risulta soggetto, durante il periodo di stoccaggio, a una rapida riduzione dell' intensità colorante (-30%), mentre lo stesso parametro nel vino Onda® risulta più stabile (-9%). Un più alto valore di tonalità nel testimone, evidenziatosi inizialmente, con il tempo decresce, annullando quasi completamente la differenza tra le due tesi.
- Nel serbatoio Onda® il sistema di rimontaggio senza l'uso di pompe e il sistema di iniezione dei gas tecnici ha permesso di avere all'interno del vinificatore un'atmosfera sempre controllata e una buona capacità estrattiva nei confronti dei componenti cromatici e strutturali.
- Il pannello di controllo è stato programmato per gestire l'intero processo di produzione, riducendo notevolmente la manodopera rispetto al serbatoio classico.

Bibliografia

- Baiano A., De Gianni A., (2016) Timing of the treatment with oak chips: the case of Nero di Troia wine. *European Food Research and Technology* 242:1343-1353.
- Bertuccioli M., Ferrari S., Siliani A., Zini S. (2000). Il ruolo del Sangiovese per la produzione di vini di qualità. *Simposio Internazionale "Il Sangiovese"* Firenze. Ed. ARSIA: 364-372.
- Boulton R. (2001). The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: a critical review. *American Journal of Enology and Viticulture* 52: 67-87.
- Boulton R.B., Singleton V.L., Bisson L.F., Kunkee R.E. (1996). Principles and practices of winemaking. Chapman & Hall. International Thomson Publishing, New York.
- Brouillard R., Bernard D., Dubois J.E. (1978). Chemistry of anthocyanin pigments.3. Relaxation amplitudes in pH-jump experiments. *Journal of the American Chemical Society* 100: 6202-6205.
- Cheraiti N., Guezenec S., Salmon J. M. (2010). Very early acetaldehyde production by industrial *Saccharomyces cerevisiae* strains: a new intrinsic character. *Applied Microbiology and Biotechnology* 86: 693-700.
- Cheyrier V., Souquet J. M., Samson A., Moutounet M. (2015). Hyperoxidation: influence of various oxygen supply levels on oxidation kinetics of phenolic compounds and wine quality. *VITIS-Journal of Grapevine Research* 30:107.
- Du Toit W.J., Marais J., Pretorius I.S., Du Toit M. (2006). Oxygen in must and wine: A review. *South African Journal for Enology and Viticulture* 27: 76-94.
- Ducci E. (2013). The qualitative characterization of "Sangiovese" grapevine according to the area and cultivation conditions. *Tesi*.
- Ebeler S.E., Spaulding R.S. (1999). Characterization and measurement of aldehydes in wine. In *Chemistry of Wine Flavor* Ed. Waterhouse, A.L. and Ebeler, S.E. American Chemical Society/Oxford University Press (pp. 166–179)
- Egger E., Greco G., Storchi P., Grillo S. (1996). First results of the research on the ecology of the Sangiovese variety in the province of Arezzo. *Acta Horticulturae* 427: 295-302.
- Figueiredo-González M., Cancho-Grande B., Simal-Gándara J. (2013). Garnacha Tintorera-based sweet wines: Chromatic properties and global phenolic composition by means of UV–Vis spectrophotometry. *Food Chemistry* 140: 217-224.
- Fregoni M. (2005). *Viticultura di qualità*.
- Getaz J., Fabre S. (1990). Mesure de l'absorption d'oxygène dans les moûts par la méthode D.B.O. Résultats et applications. *Revue Française d'Oenologie* 124: 124.

- Glories Y. (1978). Recherches sur la matière colorante des vins rouges. *Université de Bordeaux II*.
- Hermosín-Gutiérrez I. (2007). Copigmentación y piranoantocianos: El papel de los flavonoles y los ácidos hidroxicinámicos en el colour del vino tinto. *ACE revista de enología* 79: 12–20.
- Hermosín-Gutiérrez I., Castillo-Muñoz N., Gómez-Alonso S., García-Romero E. (2007). Flavonol profiles of *Vitis vinifera* red grapes and their single-cultivar wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55: 992-1002.
- Ivanova V., Vojnoski B., Stefova M. (2012). Effect of winemaking treatment and wine aging on phenolic content in Vranec wines. *The Journal of Food Science and Technology* 49:161–172.
- Izquierdo-Cañas P.M., Mena-Morales A., García-Romero E. (2016). Malolactic fermentation before or during wine aging in barrels. *Food Science and Technology* 66: 468-474.
- Li E, Mira de Orduña R. (2011). Evaluation of the acetaldehyde production and degradation potential of 26 enological *Saccharomyces* and non-*Saccharomyces* yeast strains in a resting cell model system. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 38:1391–1398.
- Liu S.Q. (2002). Malolactic fermentation in wine—beyond deacidification. *Journal of Applied Microbiology* 92: 589-601.
- Mazza G., Fukumoto L., Delaquis P., Girard B., Ewert B. (1999). Anthocyanins, phenolics, and color of Cabernet franc, Merlot, and Pinot noir wines from British Columbia. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47: 4009-4017.
- Millau C., Ortega J.M. (1988). Production of ethanol, acetaldehyde, and acetic acid in wine by various yeast races: Role of alcohol and aldehyde dehydrogenase. *The American Journal of Enology and Viticulture* 39: 107-112.
- Osborne J. P., de Orduña R. M., Pilone G. J., Liu S. Q. (2000). Acetaldehyde metabolism by wine lactic acid bacteria. *FEMS Microbiology Letters* 191:51-55.
- Pisani P.L., Boselli M., Bandinelli R., Loreti F., Scalabrelli G. (2000). Risultati conseguiti dalle ricerche nel quinquennio 1995-1999: aspetti agronomici, biologici, fisiologici ed ampelografici. *Progetto Chianti Classico 2000 settore Viticoltura* 5: 11-68.
- Pocock K.F., Høj P.B., Adams K.S., Kwiatkowski M.J., Waters E.J. (1994). Combined heat and proteolytic enzyme treatment of white wines reduce haze forming protein content without detrimental effect. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 9: 56-63.
- Rayne S., Sheppard S., DiBello T., Eggers N. J. (2011). Chromatic characteristics and optically derived compositional descriptors of micro-oxygenated wines from *Vitis vinifera* cv. Merlot and Cabernet sauvignon. *Food and Bioprocess Technology* 4: 2265–2546.

- Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B., Lonvaud A. (2004). *Trattato di enologia I*.
- Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B., Lonvaud A. (2004). *Trattato di enologia II*.
- Ribéreau-Gayon P., Pontallier P., Glories Y. (1983). Some interpretations of colour changes in young red wines during their conservation. *The Journal of the Science of Food and Agriculture* 34: 505-516.
- Ribéreau-Gayon P., Pontallier P., Glories Y. (1983). Some interpretations of colour changes in young red wines during their conservation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 34: 505-516.
- Sartini E., Arfelli G., Fabiani A., Piva A. (2007). Influence of chips, lees and micro-oxygenation during aging on the phenolic composition of a red Sangiovese wine. *Food Chemistry* 104: 1599-1604.
- Scalabrelli G., Di Collalto G. (1999). Progetto per il rinnovamento e la valorizzazione della viticoltura della provincia di Grosseto. In Rinnovamento e Valorizzazione della viticoltura della provincia di Grosseto. Provincia di Grosseto. ARSIA. Regione Toscana: 1-64.
- Schneider V. (1998). Must hyperoxidation: a review. *American Journal of Enology and Viticulture* 49: 65-73.
- Sebastiani L., Storchi P., Marchi S., Guidotti D., Ricciolini M., Niccolai M. (2006). Sviluppo e applicazione di un sistema informativo on-line per il monitoraggio della maturazione dell'uva: l'esperienza della toscana sul Sangiovese. http://www.agrometeorologia.it/documenti/Aiam2006/Sebastiani_L_SanGiovese.pdf
- Suriano S., Tamborra P., Caputo A. R., Toci A. T., Giurato C., Pichierri A., Antonacci D. (2012). Influenza delle tecniche culturali e del grado di maturazione sul contenuto di acido scichimico. In *Proc. 35th World Congress of Vine and Wine*.
- Tomasi D., Calò A., Pascarella G., Pittacoa F., Borsa D., Gaiotti F. (2007). Effetti dell'incremento termico sulla qualità dell'uva: il caso della Garganega e le sue forme di allevamento. *XXX Congresso Mondiale della Viteicoltura e dell'Enologia* Budapest 10-16 giugno.
- Tomasi D., Pascarella G., Borsa D., Minelli R., Sivilotti P. (2006). Gambellara zoning: climate and soil effect on the aromatic fresh and dried grape composition and wine aroma. *Atti "International Conference on Viticultural Zoning"* Cape Town, South Africa 15-19 November.
- Vivas N., Glories Y. (1996). Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. *American journal of enology and viticulture* 47: 103-107.

Sitografia

<http://catalogoviti.politicheagricole.it/scheda.php?codice=218>

<https://vinieterroir.com/>