

Composti fenolici e condizioni di processo: innovazione di processo e caratteristiche percepibili

INTRODUZIONE: L'INNOVAZIONE IN ENOLOGIA

Le conoscenze del patrimonio compositivo delle uve e dei vini hanno influenzato in modo sensibile le strategie produttive lungo tutta la filiera vitivinicola. I risultati degli studi di relazioni tra composizione delle uve e dei vini e le molteplici attività connesse con le scelte varietali e clonali, con l'ubicazione e la gestione dei vigneti, con il controllo della maturazione e con le condizioni operative del processo di vinificazione, stanno consentendo il raggiungimento di obiettivi enologici in sintonia con le aspettative del mercato, basate sull'insieme delle caratteristiche percepibili del vino.

Al fine di produrre innovazione, il trasferimento al settore produttivo dei risultati delle ricerche deve tener conto di alcuni aspetti:

- a) il reale contributo dell'innovazione agli obiettivi produttivi;
- b) la valutazione e il controllo dei potenziali rischi igienico-sanitari associati all'introduzione di una innovazione;
- c) il costo dell'innovazione;
- d) le reazioni dei consumatori alle innovazioni introdotte.

Per realizzare un sistema efficiente di ricerca, finalizzato a produrre innovazione mediante il trasferimento sul piano produttivo delle conoscenze scientifiche acquisite, è necessario definire correttamente il ruolo di tutti i soggetti interessati. Le istituzioni accademiche sono preposte allo studio dei fenomeni che intervengono durante l'elaborazione del vino e a fornire input per l'introduzione di nuove o aggiornate tecnologie sul piano industriale. La realizzazione su scala pilota di prodotti sperimentali, utilizzando

* *Dipartimento di Biotecnologie Agrarie, Università degli Studi di Firenze*

gli input forniti dal settore della ricerca, è demandata a centri sperimentali, il cui compito è quello di verificare il possibile trasferimento dell'innovazione all'industria. A quest'ultimo soggetto spetta il ruolo di realizzare un progetto operativo contenente gli elementi scaturiti dalla fase di sperimentazione.

Attraverso la gestione e il controllo dei punti critici della filiera vitivinicola in grado di influenzare la composizione del vino, è possibile identificare le aree di maggiore interesse per lo sviluppo della ricerca in enologia. I sistemi di vinificazione attualmente in uso derivano, parte da schemi consolidati dalla tradizione, parte da sviluppi più recenti scaturiti da particolari esigenze, quali il controllo microbiologico, la vinificazione di grandi masse di uva, la rapida stabilizzazione dei prodotti. Alcune criticità nelle tecnologie adottate hanno stimolato la ricerca di innovazioni nello studio delle quali, recentemente, si sono mossi i più importanti centri di ricerca in campo enologico. Tra i problemi ancora da affrontare, la salvaguardia del patrimonio compositivo delle uve e dei vini con particolare riferimento alla stabilità del colore e dell'aroma oggi è considerata prioritaria.

OSSIGENO E POTENZIALE DI OSSIDO RIDUZIONE (REDOX)

Tra le pratiche più interessanti attualmente utilizzate nell'elaborazione dei vini, l'areazione controllata o ossigenazione dei mosti e dei vini è quella che sta ricevendo particolare attenzione. Numerosi studi hanno dimostrato come il colore, l'aroma, il gusto e la sensazione tattile in bocca risultino marcatamente modificati dall'interazione tra l'ossigeno disciolto nel vino e vari costituenti, in particolare quelli di natura fenolica, derivati dalla materia prima, formati e modificati durante la fermentazione e la maturazione. L'ossigeno partecipa a numerose reazioni chimiche e biochimiche di natura ossido-riduttiva. I composti delle uve e dei vini si presentano sotto due forme: ridotta ed ossidata (coppia RedOx). Per strutture chimiche simili, in funzione della natura minerale o organica, il significato delle trasformazioni subite è differente. Per esempio, uno ione è ossidato quando la carica negativa diminuisce per i cationi e la carica positiva aumenta per gli anioni. Per i composti organici, le ossidazioni corrispondono ad un guadagno di ossigeno o perdita di protoni, le riduzioni corrispondono alla trasformazione inversa. Nei mosti e nei vini i diversi costituenti non sono mai totalmente ridotti od ossidati, perché dipendenti dallo stato di equilibrio ossidoriduttivo del mezzo che è anche funzione dell'ossigeno disciolto e consumato. Tra le varie strutture chimiche

presenti nei vini, quelle fenoliche interagiscono maggiormente con l'ossigeno disciolto.

Se i reagenti che intervengono in queste reazioni sono gli elettroni e le cariche positive (reazioni di ossido riduzione), si può supporre che tali reazioni possano essere pilotate, regolate e controllate per via elettrochimica. Ad esempio inserendo due elettrodi nel mosto o nel vino (o utilizzando un serbatoio metallico ed un elettrodo ausiliario) e facendo circolare una corrente elettrica continua al polo positivo (anodo), alcune molecole cederanno i loro elettroni ossidandosi, contemporaneamente, al polo negativo (catodo), l'ossigeno o qualche altro ossidante (ad esempio gli ioni H^+) consumerà gli elettroni liberati all'altro polo, riducendosi.

Uno studio condotto da Mengarini, e pubblicato nel 1888 nella rivista *Lancet* evocava l'uso della corrente elettrica per distruggere nel vino i batteri acetici causa dell'aumento del contenuto di acido acetico. L'intensità della corrente applicata al vino era di quattro ampere. Nell'articolo l'autore ricordava che, in precedenza, Blaserno e Carpenè studiando l'effetto di correnti galvaniche sul vino, misero in evidenza la loro efficienza nell'indurre la maturazione con la formazione di vari composti di ossidazione.

Più recentemente, l'applicazione di microcorrenti impiegando elettrodi di grafite è stata ripresa da alcuni ricercatori per il controllo della microflora dei mosti durante le prime fasi della fermentazione e per ridurre il contenuto di SO_2 . Negli ultimi anni presso il Dipartimento di Biotecnologie Agrarie, dell'Università di Firenze è stato avviato un programma di ricerca, finalizzato allo studio dell'impatto dei processi elettrochimici, realizzati attraverso l'impiego di microcorrenti fornite da elettrodi di titanio sulla maturazione e stabilizzazione dei vini rossi.

MATURAZIONE ELETTROCHIMICA DEI VINI ROSSI

a) *Microossigenazione (sviluppo di ossigeno)*

In questo studio, è stata utilizzata una cella elettrolitica costituita da un serbatoio in vetroresina della capacità di 25 hl. Al centro del serbatoio, montata su un supporto a croce con asse centrale, è stata inserita una rete di titanio con uno sviluppo superficiale di circa 35 m². L'asse centrale di sostegno della rete è stato collegato esternamente ad un motore elettrico in modo da permetterne una lenta rotazione sul proprio asse. Il serbatoio rappresentava il comparto anodico della cella elettrolitica. Lateralmente al serbatoio, in corrispondenza

di apposite fessure, sono stati montati tre piccoli serbatoi per realizzare il comparto catodico del sistema. I catodi erano costituiti da una serie di lastre di titanio. I tre comparti catodici sono stati collegati in serie tra loro tramite un circuito apposito e sono stati separati dal comparto anodico da membrane semipermeabili. I tre serbatoi esterni sono stati riempiti sempre con lo stesso vino.

Al vino è stata applicata per dieci giorni una corrente di 0.75A, pari a 300 $\mu\text{A/L}$ che equivalgono ad una dose di ossigeno pari a 60 ppm/L/mese. Altri due serbatoi della capacità di 25 ettolitri sono stati riempiti con lo stesso vino, uno costituiva il riferimento, mentre sull'altro è stato applicato un microssigenatore che erogava una dose di ossigeno pari a 5 ppm/L/mese. Infine, con lo stesso vino, sono state riempite tre barriques.

Le analisi sono state effettuate dopo due mesi dall'allestimento della prova. In particolare sono state dosate per HPLC le proantocianidine totali, gli antociani polimeri (polimeri a 520nm), e la quantità di antociani monomeri.

Andamento del potenziale red-ox

Il potenziale redox del vino ha avuto un andamento decrescente fin dal primo giorno; alla fine del trattamento era di circa 100mV. Il potenziale ha subito un ulteriore decremento anche quando la corrente è stata interrotta, fino a raggiungere un minimo di circa -170mV, per poi risalire a circa 0 mV, nel momento in cui il vino è stato tolto dal serbatoio. Questo comportamento è risultato molto simile a quello riscontrato in letteratura a seguito di un arieggiamento.

Andamento del potenziale elettrico

Per valutare il grado di polarizzazione della superficie del titanio è stato misurato il potenziale applicato sulla rete. Il potenziale elettrico è cresciuto nei 10 giorni dell'esperimento, passando da circa 1,9 a 2,5 V. Queste variazioni di potenziale riscontrabili sulla superficie della rete di titanio hanno creato le condizioni necessarie allo sviluppo di ossigeno nascente.

Analisi delle componenti fenoliche

Solo nel caso del vino trattato con microcorrenti (titanio), il contenuto di antociani liberi è stato significativamente inferiore, mentre la quantità di polimeri antocianici ha mostrato un aumento significativo, rispetto al testimone. Inoltre i risultati hanno evidenziato che solo il vino trattato con microcorrenti aveva un contenuto di pigmenti polimeri stabili significativamente più elevato rispetto al testimone.

Dai risultati dei dosaggi ottici si è evidenziato che il vino trattato con microcorrenti presentava un'intensità colorante maggiore rispetto alle altre tesi e a quella misurata inizialmente sul vino. Questa differenza è di circa un punto. La tonalità del vino trattato con microcorrenti si era mantenuta allo stesso livello iniziale, mentre nelle altre tesi è stato notato un leggero aumento. L'aumento della tonalità si è tradotto in uno shift del colore rosso verso il giallo.

Dai risultati della prima esperienza sono state tratte le seguenti conclusioni:

- L'erogazione di microcorrenti ha permesso la formazione di un quantitativo maggiore di composti colorati stabili.
- Nel caso della conservazione del vino in barriques e della microossigenazione non si sono ottenuti effetti significativi, infatti, i campioni sono risultati simili al tal quale.

b) *Gestione del potenziale RedOX*

Lo studio è stato dedicato alla messa a punto di un sistema per poter erogare corrente elettrica, in quantità adeguate, senza raggiungere potenziali tali da permettere lo sviluppo di ossigeno e per valutare gli effetti di queste correnti sulla stabilizzazione antocianica dei vini. Se l'ossigeno partecipa alle reazioni di stabilizzazione semplicemente come accettore di elettroni e non partecipa direttamente alla costituzione dei nuovi pigmenti stabili, allora questi fenomeni possono essere gestiti in una cella elettrolitica modificando il potenziale di ossidoriduzione del vino.

Il titanio puro, per la sua tendenza a formare uno strato di ossido sulla sua superficie, tende a polarizzarsi col passaggio della corrente, cioè col passare del tempo bisogna alzare il potenziale elettrico, ben al di sopra della soglia della produzione di ossigeno, per mantenere le condizioni galvanostatiche.

La soluzione di questo problema si è trovata grazie all'utilizzo di un coating di diversi metalli applicato per via elettrochimica sopra la superficie del titanio. In questo modo il titanio acquista, in parte, le caratteristiche elettrochimiche del metallo di rivestimento.

Le prove sono state condotte in celle di vetro di 3 L di capacità, in condizioni di corrente costante e pari a 1800 μA e 600 μA , applicate per 168 ore, utilizzando, come elettrodi, reti di titanio rivestite di platino, rutenio e iridio.

L'uso di elettrodi con coating di platino ha permesso di erogare correnti a potenziali inferiori, con un massimo di circa 700 mV per una corrente di

1800 μA e di 500mV per una corrente di 600 μA . In tutte le condizioni di corrente, la polarizzazione degli elettrodi con coating di iridio e rutenio è stata invece più veloce: dopo sette giorni il potenziale raggiungeva valori compresi tra 850 mV, con correnti di 600 μA , e 950 mV con correnti di 1800 μA , ma mantenendosi sempre al di sotto dei valori necessari per la produzione di ossigeno.

I risultati di questo studio confermano l'influenza dell'applicazione delle microcorrenti sui processi di polimerizzazione e stabilizzazione dei composti colorati dei vini rossi, anche senza la presenza dell'ossigeno. Usando il platino, come materiale per il coating degli elettrodi, si possono erogare correnti più elevate, rimanendo a potenziali significativamente più bassi.