

LAFFORT OENOLOGIE - INFO

NUMERO 4 - AGOSTO 2000



SOMMARIO

1. Evoluzione delle concentrazioni
2. Evoluzione della struttura delle molecole
3. Nozione di maturità fenolica
4. Metodo di determinazione della maturità fenolica
 - 4.1. Metodo GLORIES
 - 4.2. Metodo CASV
 - 4.3. Metodo Baron ROTHSCHILD
5. Conclusioni

LA MATURITÀ FENOLICA DELLE UVE ROSSE

1. EVOLUZIONE DELLE CONCENTRAZIONI.

Dall'invasatura alla maturazione tecnologica, definita in base al rapporto zuccheri/acidità totale, gli estratti della buccia si arricchiscono di composti fenolici (Tab. 1).

Gli antociani, che compaiono all'invasatura, si accumulano durante tutta la maturazione e passano per un massimo che si colloca intorno alla maturità tecnologica. In seguito vengono degradati nel corso della sovramaturazione. Parallelamente si assiste ad una evoluzione del tutto simile a carico dei tannini, la cui concentrazione è già importante al momento dell'invasatura (Fig. 1).

Questo schema è valido per tutti i vitigni e per la maggioranza delle regioni viticole, ma il livello di accumulo degli antociani e la posizione del massimo, possono variare anche molto in funzione dell'andamento climatico e dell'annata (Fig. 2).

Nell'ambito della stessa annata, a seconda della zona viticola, il massimo può coincidere con quello del rapporto Z/AT ottimale (maturazione tecnologica), ma può ugualmente essere situato, prima, dopo o addirittura assente (casi indicati rispettivamente dalle curve 4 - 2 e 3 della fig. 2). La quantità di antociani accumulati può variare, a seconda delle condizioni, anche di tre volte.

Parimenti questi dati, in una stessa zona viticola, sono suscettibili di variazioni a seconda delle condizioni climatiche dell'annata.

La concentrazione in tannini estratti dai vinaccioli (Tab. 1) generalmente tende a diminuire nel corso della maturazione dell'uva. Questa diminuzione è più o meno importante in funzione delle condizioni di maturazione dell'uva e pertanto dell'annata. La diminuzione varia inoltre in funzione del vitigno.

Nei raspi le concentrazioni di tannini sono molto elevate al momento dell'invasatura e variano poco nel corso della maturazione.

Nel caso dell'uva bianca i fenomeni seguono lo stesso andamento, le bucce sono il centro di accumulo dei tannini mentre i vinaccioli tendono ad impoverire.

2. EVOLUZIONE DELLA STRUTTURA DELLE MOLECOLE

I tannini dei vinaccioli sono delle procianidine il cui grado di polimerizzazione è poco elevato all'invasatura ed aumenta nel corso della maturazione. Si tratta di molecole con spiccate proprietà tanniche, come l'astringenza, facilmente rilevabile.

Tabella 1 -Variazione del contenuto fenolico nelle diverse parti dell'acino in 3 vitigni nel corso della maturazione (dati su 500 acini)

VITIGNO	FASE FENOLOGICA	Antociani (mg/500 acini)	Tannini buccia (g/500 acini)	Tannini vinaccioli (g/500 acini)
MERLOT	invasatura	310	1,55	3,75
	-	881	2,40	2,18
	maturità	784	2,14	1,54
CABERNET SAUVIGNON	invasatura	330	2,10	1,95
	-	822	2,10	1,00
	maturità	950	2,05	1,00
CABERNET FRANC	invasatura	291	1,66	2,75
	-	665	2,00	2,60
	maturità	722	1,85	2,10

I tannini delle bucce hanno strutture più complesse, il loro grado di polimerizzazione varia poco; la

quantità di dimeri e di trimeri, molto bassa all'invasatura, diminuisce poco nel corso della maturazione; si tratta di molecole che presentano proprietà colloidali. Inoltre, man mano che ci si avvicina alla maturità, i tannini della buccia risultano sempre meno reattivi nei confronti delle proteine; sembra che durante la maturazione i tannini delle bucce siano progressivamente inattivati e di conseguenza perdano la loro aggressività ed astringenza.

I tannini dei raspi sono delle procianidine polimerizzate non colloidali con una reattività paragonabile a quella dei tannini dei vinaccioli.

Riassumendo possiamo dire in modo schematico che:

un'uva matura è caratterizzata da:

- bucce ricche in antociani ed in tannini di natura complessa più o meno inattivati,
- vinaccioli relativamente poveri in tannini;

un'uva non matura possiede:

- bucce povere in antociani che risultano difficilmente estraibili;
- bucce povere in tannini, di natura relativamente semplice, poco inattivati e reattivi,
- vinaccioli ricchi in tannini poco polimerizzati e molto reattivi

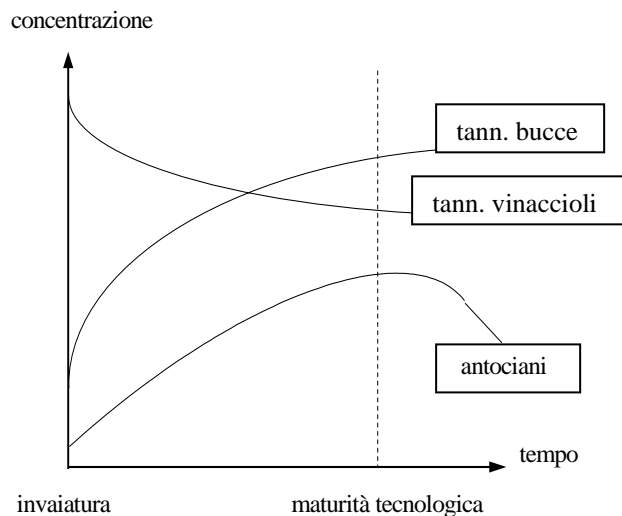


Fig. 1 – Evoluzione della concentrazione di antociani e tannini nella buccia e nei vinaccioli nel corso della maturazione (Glories 1996)

3. NOZIONE DI MATURITÀ FENOLICA

Il concetto di maturità fenolica cerca di prendere in considerazione il tenore globale di sostanze di questa famiglia, presenti nell'uva, ma anche la loro struttura e la loro attitudine ad essere estratte durante la vinificazione.

La determinazione del contenuto in antociani e tannini dell'uva nel corso della maturazione permette di seguire l'evoluzione di queste molecole e di classificare, sia il vigneto, sia le parcelle secondo la ricchezza fenolica.

Teoricamente le uve più ricche in antociani dovrebbero condurre, seguendo condizioni di vinificazione confrontabili, a vini più colorati, ma questo non è sempre vero. L'uva possiede dunque, a seconda delle condizioni di maturazione e della varietà, un potenziale di estrazione o "estraibilità" variabile.

Questa nozione di estraibilità degli antociani è funzione dello stato di maturità che condiziona il livello di degradazione delle cellule della buccia. Pertanto se l'uva arriva ad una perfetta maturità o perfino ad una leggera sovraturazione, la ricchezza in antociani del vino è maggiore che se questo derivasse da uve raccolte prima della maturità fenolica, anche se spesso una se pur lieve sovraturazione induce una certa diminuzione degli antociani.

Fondamentalmente la maturazione consiste in reazioni di degradazione legate alla senescenza e necrosi dei tessuti dell'acino.

Già in vigneto è possibile farsi un'idea del livello di degradazione della buccia schiacciando un acino tra il pollice e l'indice: se le dita si colorano significa che la decomposizione delle membrane vacuolari è iniziata e l'estrazione del colore sarà buona, se le dita non si macchiano significa che le cellule sono ancora poco degradate e l'estrazione del colore sarà difficoltosa e scarsa.

In definitiva per avere un vino colorato, l'accumulo degli antociani nelle bucce costituisce una condizione certamente necessaria ma non sempre sufficiente. Occorre che le cellule risultino indebolite affinché le sostanze coloranti possano essere estratte impiegando una tecnologia soffice.

Il raggiungimento della maturità fenolica si ha dunque quando il contenuto totale in pigmenti delle uve è elevato e la loro estraibilità e capacità di diffusione nel vino è buona.

4. METODI DI DETERMINAZIONE DELLA MATURITÀ FENOLICA

4.1 METODO GLORIES

PRINCIPIO DEL METODO

Si tratta di estrarre rapidamente gli antociani dalle bucce da una parte in condizioni soffice che simulino il processo di vinificazione, dall'altra in condizioni estreme in grado di eliminare completamente le barriere alla diffusione e che portino ad una estrazione totale degli antociani. Il mezzo scelto per facilitare l'estrazione è l'acido. Inoltre, per avere una

maggior efficienza di estrazione è consigliato operare una rottura degli acini così come la diluizione 1 : 1 della poltiglia ottenuta.

La rottura contemporanea dei vinaccioli induce l'estrazione parziale dei tannini che è importante per definire le caratteristiche dell'uva. Le due soluzioni che si ottengono sono acquose, una a pH 1 (HCl N/10) e l'altra a pH 3,2.

MODALITA OPERATIVA

Si prelevano gli acini, avendo cura di lasciare il pedicello, in modo da evitare la fuoriuscita di succo dal punto di inserzione.

Per ogni campione si contano due aliquote composte da 200 acini.

Una prima aliquota viene completamente spappolata impiegando un frullatore. Dalla poltiglia che se ne ottiene si prelevano due campioni da 50 g ciascuno. Un campione viene diluito con un volume V di soluzione a pH 1 (HCl N/10) mentre l'altro viene diluito con un identico volume V di soluzione a pH 3,2.

Le due sospensioni che ne derivano sono mantenute in agitazione non troppo violenta per 4 ore, dopo di

che vengono filtrate su lana di vetro, se ne ottengono due succhi.

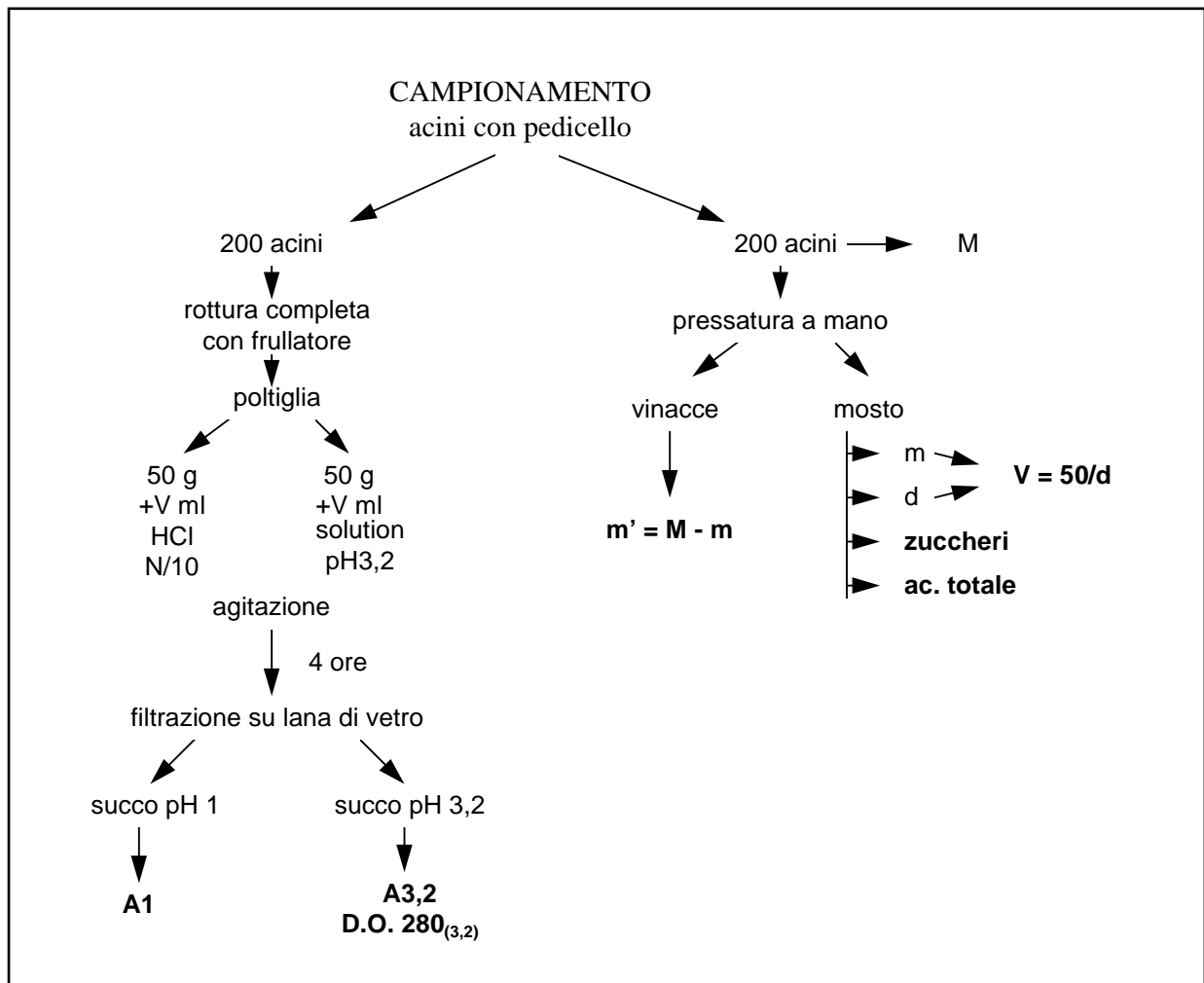
Sul succo a pH 1 viene fatta la determinazione degli antociani (A1) con il metodo per decolorazione con SO₂, sul succo a pH 3,2 viene fatta sia la determinazione degli antociani (A3,2) che la misura della densità ottica a 280 nm (D.O. 280_(3,2)).

Parallelamente la seconda aliquota di acini viene pesata e poi pressata manualmente, il più possibile, con l'ausilio di una garza di nylon. Il succo ottenuto viene raccolto in un recipiente e pesato.

Su di esso viene fatta la determinazione della densità, del tenore in zuccheri e dell'acidità totale. Il volume V di soluzione da impiegare per la diluizione delle due porzioni da 50 g di acini frullati viene calcolata a partire dalla densità del succo ottenuto dividendo il peso (50 g) per la densità misurata. Il peso delle vinacce viene valutato per differenza.

Se il campionamento in vigneto viene fatto la mattina è possibile avere i dati disponibili in serata.

Schema delle operazioni



INTERPRETAZIONE DEI DATI

L'utilizzazione dei due pH è la base del metodo, così come la determinazione degli antociani con il metodo della SO₂.

L'ambiente acido permette di demolire le membrane proteofosfolipidiche, rompendo i legami proteici, e di conseguenza di liberare completamente il contenuto vacuolare. Tutti gli antociani sono così estratti e solubilizzati nella soluzione a pH 1.

A pH 3,2 l'estrazione è pressappoco confrontabile a quella di una vinificazione. Se le membrane cellulari non sono porose gli antociani diffondono poco, se invece esse sono già parzialmente demolite dagli enzimi endogeni dell'uva, gli antociani fuoriescono dal vacuolo e l'estrazione tende ad essere simile a quella del caso precedente.

La differenza tra i due risultati fornisce dunque una misura della fragilità delle membrane nei confronti dell'estrazione dei pigmenti.

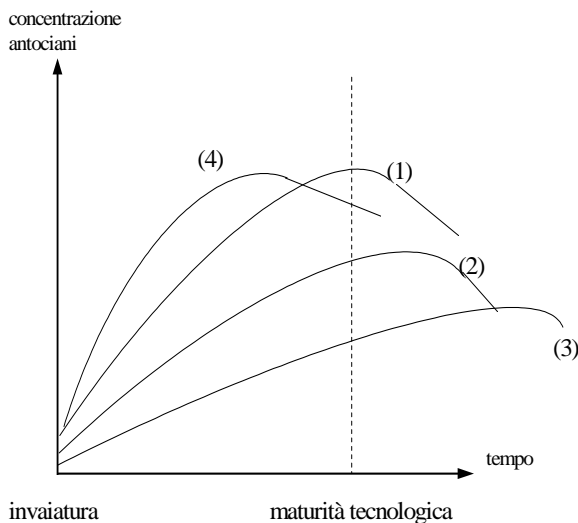


Fig. 2 - Variazione dell'accumulo degli antociani nelle bucce nel corso della maturazione dell'uva, in funzione della zona di produzione per una stessa annata (Glories, 1986)

- (1) - caso ideale, buon adattamento uva-zona
- (2) - zona tardiva necessità di una leggera sovrasmaturazione
- (3) - zona a maturità molto tardiva poco adatta a fornire uve rosse di qualità
- (4) - zona non adatta al vitigno dato che la maturità fenolica è troppo anticipata

Le bucce contengono degli antociani e dei tannini che vengono estratti pressappoco nelle stesse condizioni. Un estratto ricco in antociani contiene anche molti tannini. Noi abbiamo dimostrato che gli

antociani possono essere considerati come dei marcatori dei tannini delle bucce e che il rapporto D.O. 280 nm degli estratti di sole bucce, su antociani negli estratti a pH 3,2 è sempre compreso tra 35 e 45 (per mille) per tutte le uve delle varietà studiate, raccolte a maturazione (Merlot, Cabernet Franc, Cabernet Sauvignon, Syrah, Grenache, Tempranillo, ecc.).

Pertanto l'utilizzazione di questo dato, prendendo in considerazione un valore medio - D.O. 280 nm/ A mg/l = 40 (per mille) - permette di definire la porzione di tannini dei vinaccioli nell'estratto a pH 3,2.

A partire da queste differenti determinazioni si ottengono essenzialmente 4 parametri :

IL POTENZIALE IN ANTOCIANI: A1, espresso in mg/l, risultato dal dosaggio degli antociani sull'estratto a pH 1, moltiplicato per 2 in considerazione della diluizione operata;

A1 varia molto in funzione del vitigno da 500 a più di 2000 mg/l

L'ESTRAIBILITÀ DEGLI ANTOCIANI: E_A, espressa in % e calcolata secondo la seguente formula:

$$E_A = \frac{(A1 - A_{3,2})}{A1} \times 100$$

tanto più questo valore è basso tanto più gli antociani risultano facilmente estraibili;

E_A è compreso tra 70 e 20 a seconda del grado di maturità e del vitigno; per esempio il Cabernet Sauvignon ha dei valori sempre superiori a quelli del Merlot, perché esso possiede una buccia che si degrada meno, anche andando in sovrasmaturazione.

IL CONTRIBUTO DEI TANNINI DEI VINACCIOLI: M_p espresso in % e calcolato secondo la seguente formula:

$$M_p = \frac{D.O. 280_{(3,2)} - (A_{3,2} \times 40/1000)}{D.O. 280_{(3,2)}} \times 100$$

più questo valore è elevato, più i vinaccioli sono ricchi in tannini che rischiamo di estrarre nel corso della vinificazione;

M_p presenta anch'esso come i precedenti una vasta gamma di variazioni comprese tra 60 e 0. Tutto dipende dal vitigno, dal numero di vinaccioli per bacca (variabile nel Cabernet tra 1,2 e 1,9) e delle condizioni di maturità. Per esempio il Pinot, il

Grenache, il Tempranillo hanno molti tannini derivanti dai vinaccioli, per contro il Cabernet Sauvignon ben maturo ne possiede in scarsa quantità, meno che il Merlot.

IL RAPPORTO VINACCE/SUCCO espresso in g/l di mosto, fornisce un'indicazione sul grado di diluizione dell'uva e permette di valutare e definire un'eventuale modificazione di questo rapporto, vuoi con un salasso o con l'ausilio di metodi sottrattivi.

m'/m (rapporto vinaccia/succo in g/l) varia da 100 a 300 g/l a seconda del vitigno, della zona e delle condizioni climatiche del vigneto.

4.2. METODO « CASV » DELLA CAMERA DELL'AGRICOLTURA DI BORDEAUX

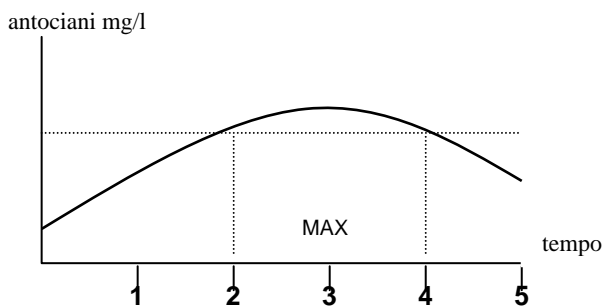
Rappresenta una soluzione semplice e rapida per seguire la maturità fenolica. In questo metodo gli antociani sono considerati gli indicatori della maturità fenolica.

Questo metodo consiste in un prelevamento omogeneo di 200 acini su un numero rappresentativo di piante, almeno 50 per parcella. Bisogna eseguire i campionamenti sempre nello stesso momento della giornata, ad intervalli regolari, e mai sotto la pioggia, che induce sempre una diminuzione importante del tenore in antociani.

I campioni devono arrivare al laboratorio intatti, in modo da non perdere succo ed alterare le concentrazioni.

Gli acini vengono passati in centrifuga da frutta, dopo di che si lasciano a macerare per una mezz'ora. Sul succo che si recupera per centrifugazione si fa il dosaggio degli antociani con il metodo della decolorazione con SO₂. Il risultato ottenuto ad ogni prelevamento permette di tracciare un grafico dell'evoluzione del tenore in antociani nel corso del tempo.

Evoluzione teorica degli antociani nel corso della maturazione



Se si considera l'evoluzione teorica degli antociani nel corso della maturazione, gli antociani aumentano, passano per un massimo, per poi diminuire in seguito a fenomeni di

sovramaturazione. Si potrebbe pensare che per ottenere il vino più colorato e ricco sia sufficiente raccogliere al punto di massimo accumulo degli antociani (3), ma questo non è sempre vero. Infatti se si vinifica dell'uva raccolta al momento (4) il vino risulta più ricco, morbido, colorato e tipico di un determinato *terroir* rispetto ad un vino ottenuto da uve raccolte al momento (2), che pur hanno lo stesso potenziale in antociani. Questo fatto è dovuto alla diversa estraibilità degli antociani, come visto precedentemente.

Si potrebbe allora pensare che si deve raccogliere il più tardi possibile per beneficiare della maggiore estraibilità possibile. Bisogna però tener presente che a partire da un certo momento in poi i fenomeni di degradazione sono troppo importanti e si ha una perdita sia di colore sia di aromaticità.

La scelta della data di raccolta si fa dunque a partire dalla curva rappresentante l'evoluzione degli antociani. Si avvierà la vendemmia qualche giorno dopo che la curva degli antociani ha raggiunto il massimo.

Nella pratica nella zona di Bordeaux si lascia passare 1 settimana nel caso del Merlot, 2 settimane per il Cabernet Sauvignon, 10 giorni per i Cabernet Franc.

Queste stime restano comunque ancora da affinare. Sarebbe molto interessante poter estendere questi lavori anche su altre regioni viticole e su altri vitigni.

Lo stato sanitario dell'uva e l'andamento climatico possono influenzare la forma della curva.

Se dopo il punto (4) si ha un nuovo aumento del tenore degli antociani, questo fenomeno corrisponde sempre all'inizio di un attacco di Botrytis. Bisogna dunque stare vigili ed essere pronti a vendemmiare.

A volte invece non è semplice distinguere una diminuzione del tenore di antociani legato al fattore pioggia da quello legato al fattore sovramaturazione. Così come la risalita degli antociani dopo il calo conseguente ad una pioggia può essere erroneamente scambiato con un attacco di Botrytis. Bisogna dunque fare attenzione e annotare anche tutti gli eventi meteorici.

4.3. METODO S.A. BARON DE ROTHSCHILD

Tra i metodi di controllo della maturità fenolica, questo metodo presenta una modalità di raccolta dei campioni molto precisa e dettagliata.

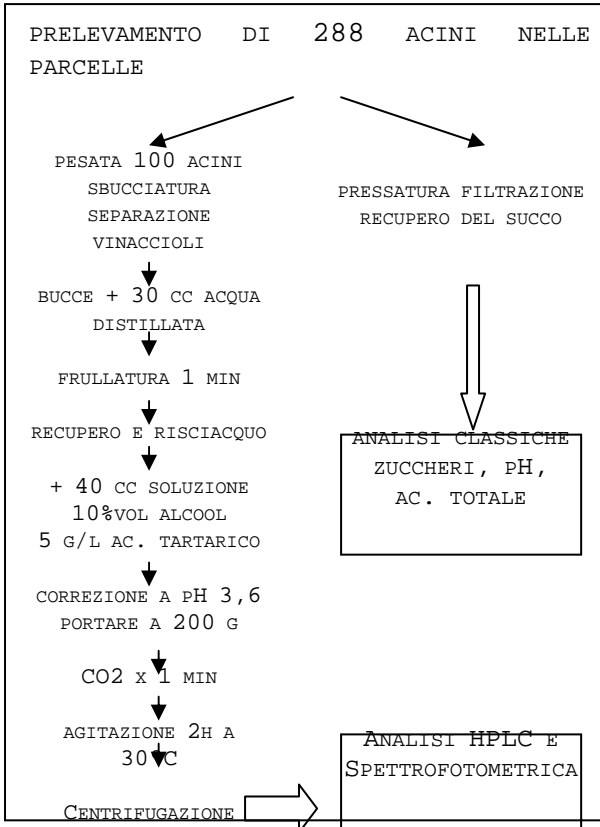
I prelevamenti devono essere sempre fatti sugli stessi filari che devono quindi essere rappresentativi del vigneto e marcati.

Per ogni parcella vengono prelevati 288 acini, in otto filari, ossia 36 acini per filare.

I 36 acini devono essere raccolti nel seguente modo: 12 ad inizio filare, 12 in zona centrale e 12 al

termine del filare, le prime e le ultime 5 piante del filare non devono comunque essere campionate. Dei 12 acini se ne devono scegliere 6 su ogni lato del filare, prelevandone 3 per ogni grappolo, uno in basso, uno al centro ed uno nella parte alta del grappolo e non sullo stesso lato.

Schema di lavoro



Una volta effettuato il campionamento le bucce ed i vinaccioli di 100 acini sono separati dalla polpa. I vinaccioli vengono fatti seccare. Le bucce sono frullate, e l'estrazione dei polifenoli viene fatta in soluzione idroalcolica al 12 % di etanolo e 5 g/l di acido tartarico portata a pH 3,6.

La miscela ottenuta è portata a 200 g con acqua distillata e posta in flusso di CO2 per 1 minuto, quindi messa a macerare per 2 ore a 30 °C, sotto agitazione e proteggendo dalla luce. Due ore di macerazione sono state ritenute ottimali per arrivare

ad una concentrazione rappresentativa di antociani e polifenoli.

Al termine delle 2 ore di macerazione una parte della miscela viene centrifugata per 10 minuti a 4000 Giri/min, filtrata su filtro 0,45 e analizzata per HPLC.

Per HPLC viene fatta la determinazione dell'Indice dei Polifenoli Totali, degli Antociani Totali e il dosaggio degli antociani separati ; questo metodo ha un'ottima ripetibilità.

Come il metodo della Camera dell'Agricoltura questo metodo segue l'evoluzione del tenore degli antociani, sulla base del quale decide il momento della raccolta. A questo affianca, per dare una maggiore informazione, l'evoluzione dei polifenoli. Questo permette di stabilire una correlazione tra la diminuzione del tenore in antociani e quella dell'IPT ad il momento più favorevole per la raccolta dell'uva.

5.CONCLUSIONI

La maturità fenolica non é certamente un parametro in grado di sostituire la più tradizionale maturità tecnologica data dall'andamento degli zuccheri e dell'acidità. E' un parametro che permette di avere delle informazioni in più sullo stato dell'uva, con lo scopo di fare coincidere il più possibile la maturità tecnologica e la maturità fenolica. Inoltre una buona conoscenza delle caratteristiche fenoliche dell'uva, data soprattutto dal metodo di Glories, permette di adattare il processo di vinificazione in base alla qualità e quantità di polifenoli. La periodicità dei rimontaggi, la loro intensità, la temperatura, la durata della macerazione, il tipo e la dose di enzima, sono tutti parametri modulabili ed adattabili ogni volta all'uva considerata. Si può così estrarre il meglio che l'uva può dare, lavorando con tecniche di vinificazione moderate e senza brutalizzare inutilmente l'uva, pur sfruttando appieno il suo reale potenziale fenolico.

Il metodo di Glories è certamente il più completo e scientifico, ma anche il più complesso e lasciato molto alla manualità dell'operatore. Il metodo CASV é il più semplice e facile da attuare, quello di Rothschild ha il pregio di ben standardizzare il metodo di raccolta dei campioni, rendendoli quindi meglio rappresentativi.