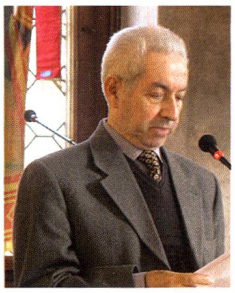
Mario Castino



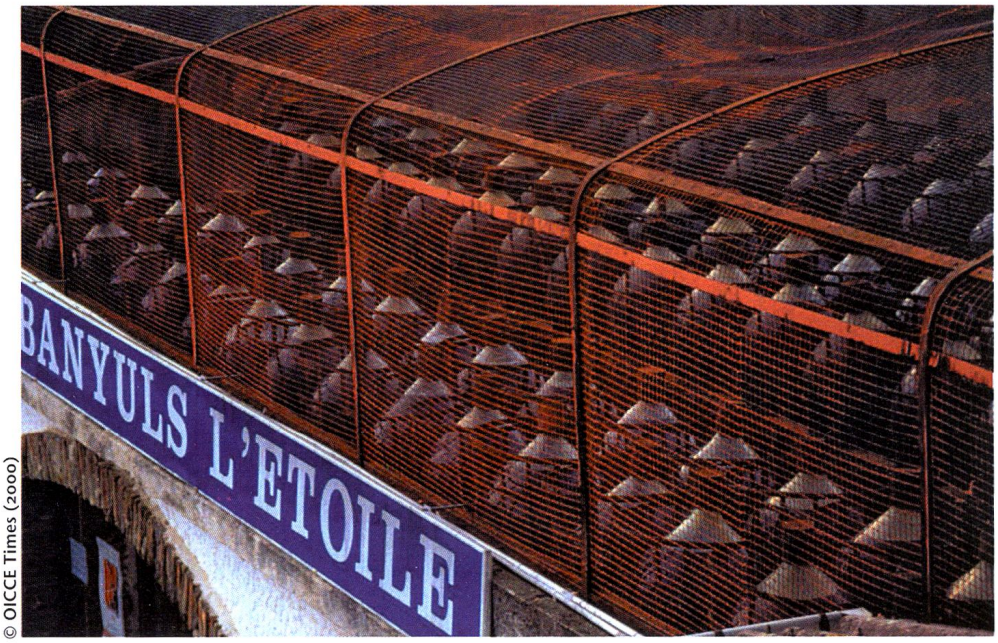
I fenomeni di ossidazione nei vini

I vini sono in grado di reagire con un considerevole volume di ossigeno, i rossi in particolare più dei bianchi. Benché una limitata ossidazione sia di norma favorevole all'evoluzione dei vini rossi, è invece di detrimento alla qualità dei bianchi.

I fenomeni di ossidazione in enologia hanno quindi sempre suscitato studi ed ipotesi, sin dai tempi di Pasteur, ma la complessità delle reazioni coinvolte, talvolta in apparenza contraddittorie, non hanno consentito di proporre valide interpretazioni, che avrebbero invece potuto avere applicazioni concrete molto importanti.

Il fatto che l'ossigeno introdotto nei vini scompaia con rapidità, soprattutto in funzione della temperatura, è sempre stato un argomento dibattuto fra gli studiosi ed è divenuto di recente ancor più oggetto di interesse in quanto le moderne concezioni sulla struttura dell'ossigeno ne hanno posto in luce la scarsissima reattività quale ossidante.

Ma per chiarire meglio questo comportamento, è necessario qualche cenno sommario a quei derivati dell'ossigeno che sono assai più reattivi e che vengono definiti genericamente come R.O.S. *(Reactive Oxygen Species)* e che comprendono in particolare i cosiddetti "radicali liberi".



© OICCE Times (2000)

L'affinamento ossidativo del Banyuls.

I radicali liberi

I radicali liberi possono essere definiti come frammenti molecolari con uno o più elettroni spaiati negli orbitali periferici degli atomi costitutivi. Questa configurazione elettronica (indicata di solito nelle formule con il simbolo $^{\bullet}$) conferisce a tali composti un'elevata reattività legata soprattutto alla possibilità di acquisire un altro elettrone per assumere uno stato energetico più stabile Di qui la loro tendenza a sottrarre l'elettrone mancante ad altri atomi o ad altre molecole: di fatto la sottrazione di un elettrone comporta un'ossidazione.

Senza entrare in altri particolari teorici, rammenteremo solo che la struttura elettronica dell'ossigeno normale è alquanto particolare: infatti nei suoi due orbitali più esterni è presente in ciascuno un solo elettrone, che però ha lo stesso spin dell'altro.

Da questo fatto si potrebbe dedurre che l'ossigeno è un diradicale, avendo due elettroni spaiati. In realtà questa struttura per completarsi dovrebbe sottrarre ad un'altra molecola o atomo due elettroni con il medesimo spin, ovviamente opposto a quello dei suoi due elettroni spaiati.

Poiché per il principio di esclusione di Pauli, in un orbitale possono essere presenti solo due elettroni a spin fra loro opposti, di fatto l'ossigeno reagisce solo se viene fornita notevole energia (grazie ad esempio ad elevata temperatura) per far migrare, diciamo così, uno degli elettroni nell'altro orbitale esterno, invertendone lo spin (originando così quello che viene definito Ossigeno singoletto). Questa reazione è del tutto improbabile nelle condizioni del vino e in assenza di luce.

I processi di riduzione dell'ossigeno (addizione di elettroni) portano via via a ROS di diverso potere ossidante. Ecco qualche esempio: anione superossido $O_2^{\bullet -}$; la dismutazione di due anioni superossido origina acqua ossigenata:

$$2\,O_2^{\bullet -} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$

la decomposizione dell'acqua ossigenata ad opera di uno ione di un metallo di transizione (reazione di Fenton) origina l'i-

drossil radicale:

$$Fe^{++} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{+++} + HO^- + HO^{\cdot}$$

La specie $HO^{\bullet}$ è la più reattiva esistente in natura; la sua emivita è di soli 0,3 nanosecondi e reagisce con qualsiasi molecola situata nei pressi dei siti di sua formazione. Ogni radicale libero che ossida un'altra molecola crea un altro radicale libero in grado di propagare il processo, ma di solito con caratteristiche meno ossidanti.

Incidenza della densità di inoculo

Numerosi studi sono stati condotti sui fenomeni di ossidazione in soluzioni sintetiche con composizione simile al vino per quanto riguarda la gradazione alcolica, il pH, l'acidità tartarica e così via. Molti dei risultati osservati sono interessanti sia da un punto di vista teorico, sia per alcuni aspetti applicativi, ma talvolta i dati ottenuti sono risultati in contrasto fra loro o scarsamente comparabili con quanto si osserva nella realtà enologica. Di fatto è emerso poco alla volta che una cosa sono le soluzioni sintetiche nelle quali si cerca di chiarire il comportamento dei vari componenti considerati separatamente, altra cosa e quasi sempre molto diversa quando sono in compresenza i principali costituenti del vino coinvolti in questi processi, in particolare l'ossigeno, i polifenoli, il diossido di zolfo e gli elementi minerali a valenza variabile, quali il ferro ed il rame, la cui azione catalitica è risultata fondamentale per lo svolgersi delle ossidazioni. Pensiamo quindi opportuno non insistere sulle reazioni singole, benché presentino aspetti molto interessanti, quanto piuttosto indirizzare l'attenzione all'insieme di quanto con buona probabilità avviene realmente nel mezzo complesso vino, anche se alcuni aspetti non sono di certo del tutto chiariti.

Il primo passo dell'ossidazione nei vini sarebbe la riduzione dell'ossigeno da parte del Fe++ a radicale superossido:

$$Fe^{++} + O_2 \longrightarrow Fe^{+++} + O_2^{\cdot -}$$

che al pH del vino si trasformerebbe in radicale idroperossilico

$$O_2^{\cdot -} + H^+ \longrightarrow HO_2^{\cdot}$$

Questo radicale non è sufficientemente reattivo per asportare un atomo di idrogeno (trasformandosi in acqua ossigenata) dalla maggior parte delle molecole organiche, ma la capacità di donatori di idrogeno di molti polifenoli li rende a questo proposito un'eccezione.

Quando una molecola polifenolica reagisce con un ROS la velocità di reazione è funzione della sua capacità di formare a sua volta un radicale stabile. Composti contenenti tre ossidrili vicinali sul nucleo benzenico (tipo pirogallolo) o due ossidrili vicinali (tipo catecolo) sono facilmente ossidabili perché il radicale semichinonico risultante è stabilizzato dalla vicinanza del secondo atomo di ossigeno.

Esempi ben noti di questo tipo di polifenoli presenti nel vino sono l'acido caffeico, la catechina e l'epicatechina, l'epicatechingallato, la gallocatechina, l'acido gallico ed in genere tutte le procianidine, nonché i tannini ellagici ceduti dal legno di rovere.

Fra gli antociani la cianina e la delfinina. I monofenoli o i difenoli con un ossidrile sostituito da un gruppo metossilico non sono altrettanto facilmente ossidabili, perché non sono in grado di produrre semichinoni radicali stabili. Di qui la notevole stabilità della malvidina e della peonina.

La stessa cosa accade con le strutture tipo floroglucinolo, con due ossidrili non vicinali, quali l'anello benzenico A dei flavonoidi: tutte le reazioni di ossidazione avvengono a carico dell'anello B.

Nella reazione il radicale semichinonico così originato cede un atomo di idrogeno al radicale idroperossilico per produrre acqua ossigenata. Questa ossida il Fe^{++} a Fe^{+++} riducendosi a idrossil radicale $HO^{\bullet}$. Quest'ultimo, come già abbiamo visto è un fortissimo ossidante in grado di estrarre un atomo di idrogeno da molti composti idrossilati, quali l'etanolo, dando acetaldeide e l'acido tartarico, originando acido gliossilico.

Le capacità di queste due molecole di reagire con i polifenoli e gli antociani sia per dare composti di addizione, sia per servire come "ponte" per favorire le reazioni di polimerizzazione sono ben note.

Resta da accennare alla funzione indubbia di altri due composti sempre presenti nei vini: il rame ed il diossido di zolfo.

In esperimenti di ossidazione di strutture tipo catecolo condotti in presenza di solo ferro o solo rame, la velocità di reazione non è molto alta, ma quando entrambi i metalli sono presenti insieme (di Cu bastano 0,15 mg/L), l'ossidazione procede in modo molto più rapido. Una spiegazione potrebbe essere la seguente: la capacità del rame di catalizzare l'ossidazione dei polifenoli dipenderebbe dalla possibilità di favorire la chiusura del ciclo ossidoriduttivo Fe^{++}/Fe^{+++}, coinvolto nell'ossidazione dei polifenoli, formando un intermedio del tipo CuO_2^+.

Per quanto riguarda SO_2, nel vino sotto forma di ione solforoso HSO_3^-, la sua reazione con l'acqua ossigenata di norma espressa come:

$$HSO_3^- + H_2O_2 \longrightarrow HSO_4^- + H_2O$$

che benché corretta da un punto di vista stechiometrico, non sembra aderente alla realtà. Esperimenti condotti con ossigeno marcato 18O hanno dimostrato che entrambi gli atomi di ossigeno dell'acqua ossigenata sono incorporati nello ione solfato. È invece probabile che lo ione solforoso sia coinvolto in un attacco nucleofilo da parte dell'acqua ossigenata, originando uno ione perossimonosolfito:

$$HOSO_2^- + H_2O_2 \longrightarrow HOOSO_2^- + H_2O$$

In mezzo acido quest'ultimo subirebbe un riarrangiamento con formazione di ione solfato:

$$HOOSO_2^- + H^+ \longrightarrow SO_4^= + 2\,H^+$$

La riduzione dell'acqua ossigenata da parte dell'acido solforoso entra quindi in competizione con quella che la trasforma in idrossil radicale, ma anche in presenza di più di 150 mg/L di SO2, l'ossidazione dell'etanolo ad acetaldeide non è del tutto evitata.