OSSIGENO: CONOSCERLO PER GESTIRLO

FONDAMENTALE NELLA DETERMINAZIONE DELLA QUALITÀ FINALE DEL VINO, L'OSSIGENO INTERAGISCE CON ESSO IN MODI DIVERSI E IN DIFFERENTI FASI DELLA LAVORAZIONE. ECCO COSA OCCORRE SAPERE PER SFRUTTARNE I BENEFICI ED EVITARE I DANNI CHE PUÒ CAUSARE

ALESSANDRA BIONDI BARTOLINI

Negli anni Trenta del secolo scorso, a partire dagli studi di Ribéreau Gayon, cominciò a risultare evidente come la gestione dell'ossigeno stia alla base di un'enologia moderna e come la sua presenza o assenza in determinate fasi della catena tecnologica di produzione dei vini (siano essi bianchi o rossi) sia in grado di determinare non solo la qualità o la correttezza di un vino ma anche il suo stile. In effetti, sebbene molti studi abbiano approfondito e dettagliato le ricerche di Ribéreau Gayon, la sensibilità nei confronti della gestione dell'ossigeno in cantina è recente per non dire recentissima, in quanto solo negli ultimi 15 anni sono divenute disponibili conoscenze e tecnologie che hanno reso possibile il controllo dell'ossigeno e la sua gestione nelle dosi e nei momenti desiderati.

UN EQUILIBRIO COMPLESSO

Per comprendere come e quando la gestione dell'ossigeno sia fondamentale per la qualità dei vini, occorre avere ben presenti i meccanismi nei quali l'ossigeno interviene. È sulla base dei processi chimici e biochimici nei quali l'ossigeno viene consumato che si definiscono il momento e le modalità in cui è necessario proteggere il vino dai suoi effetti o al contrario sfruttarne i benefici. Se vogliamo usare una metafora, vedendo il vino come un essere vivente in continua evoluzione, occorre conoscere il suo metabolismo

e orientarne a vantaggio della qualità le vie anaerobie o quelle aerobie.
L'ossigeno entra in relazione con il vino attraverso l'azione di tre grandi sistemi nei quali il suo utilizzo e le sue azioni si succedono anche temporalmente nella vita del vino:
1. **il sistema enzimatico**. Nelle fasi prefermentative l'ossigeno entra in relazione con i componenti ossidabili dei mosti prevalentemente per l'azione degli enzimi ossidasici dell'uva, le polifenolo-ossidasi, e della laccasi prodotta da *Botritys cinerea*;
2. **il sistema microbiolgico**. Si assiste al consumo di ossigeno da parte degli agenti della fermentazione alcolica, i lieviti *Saccharomyces cerevisiae*, che lo utilizzano nel loro metabolismo, o successivamente per la presenza di lieviti e batteri contaminanti;
3. **il sistema legato al consumo dell'ossigeno per via chimica**. È il più lento dei tre sistemi, presente soprattutto nelle fasi di maturazione e affinamento.
Ognuno dei tre sistemi prevale nel consumo di ossigeno quando gli altri sono più lenti (o meno *affamati*) nell'utilizzarlo. Nelle fasi prefermentative i sistemi enzimatici, appena liberati nel mosto, sono i più rapidi in quanto le popolazioni di lieviti non sono ancora sufficientemente sviluppate e le reazioni chimiche di consumo sono comunque più lente. Successivamente, quando la fermentazione alcolica è in corso, il consumo dell'ossigeno va tutto a vantaggio del metabolismo dei lieviti, mentre a partire dalla fine della fermentazione cominceranno a dominare nei meccanismi di consumo dell'ossigeno i processi chimici nei quali sono i composti polifenolici i principali attori.
Questa è naturalmente una semplificazione e come tale prevede una serie di eccezioni: spesso infatti i tre sistemi competono per il consumo dell'ossigeno anche in momenti diversi rispetto a quelli nei quali li abbiamo descritti. Sono questi i casi in cui è più importante conoscere le azioni dell'ossigeno per intervenire opportunamente nella sua gestione: quando per un rallentamento di fermentazione aumenta il rischio ossidativo, quando la vinificazione di uve alterate dalla *Botritys* porta gli enzimi ossidasici a sopravvivere oltre il termine della fermentazione alcolica, quando infine la presenza di fecce pesanti o fini nei vini finiti aumenta il fabbisogno di ossigeno a discapito dei meccanismi di stabilizzazione del colore e di consumo per via chimica. Il controllo dei molti processi nei quali è coinvolto l'ossigeno è reso possibile attraverso il monitoraggio di parametri che ne descrivono lo svolgimento. Di conseguenza è evidente che non possa esistere un parametro che da solo sia in grado di descrivere il consumo dell'ossigeno e l'evoluzione dei composti che si trasformano per la sua azione.
La via più corretta quindi è quella dell'approccio multiparametrico, che tenga conto di tutti i parametri che descrivono i diversi processi chimici o biochimici nei quali l'ossigeno è coinvolto, distinguendo quelli che consentono di identificare e gestire i rischi da quelli che al contrario portano a monitorare e controllare l'efficacia delle scelte di gestione dell'ossigeno e la rispondenza dei risultati ai profili chimici e organolettici attesi. Nei paragrafi che seguono si descriveranno i meccanismi di consumo dei tre grandi sistemi e le possibili vie di controllo all'interno di ciascuno di essi.



I primi fenomeni di ossidazione enzimatica possono già verificarsi durante il trasporto delle uve dal vigneto alla cantina.

I SISTEMI ENZIMATICI

Quando la bacca si rompe e il primo mosto si versa all'esterno (questo può avvenire nelle fasi di pigiatura o di pressatura ma anche durante il trasporto) hanno inizio i primi fenomeni di ossidazione enzimatica.

Le reazioni di ossidazione enzimatica che avvengono nei mosti svolgono un ruolo relativo nelle uve rosse (almeno nel caso delle uve sane nelle quali non è attiva la laccasi della *Botrytis*) mentre sono in grado spesso di determinare la qualità e lo stile finale dei vini per le uve bianche, tanto che il tipo stesso di vinificazione (iper-ossigenazione o iper-riduzione) viene definito proprio in funzione delle scelte di gestione dell'ossigeno fin da queste prime fasi.

I composti che per primi reagiscono con l'ossigeno per azione delle polifenolo-ossidasi sono gli acidi cinnamici, prevalentemente caftarico e cutarico, che rappresentano il substrato preferenziale per tali enzimi. Questi in presenza di ossigeno trasformano molto velocemente l'acido caftarico nel suo orto-chinone, che in assenza di agenti antiossidanti va velocemente a scaricare la sua capacità ossidante su altri composti fenolici, meno ossidabili, come le catechine e le proantocianidine, trasformandole nei relativi chinoni di colore bruno (figura 1).

Al meccanismo di imbrunimento descritto si oppone la presenza di composti ad azione antiossidante, legata alla composizione del mezzo e alle tecniche enologiche applicate. Gli antiossidanti presenti, naturali o aggiunti (come l'acido ascorbico), ossidandosi riducono gli orto-chinoni all'acido cinnamico di partenza: di conseguenza fintanto che i primi sono presenti, il meccanismo di ossidazione e di imbrunimento delle catechine non procede oltre.

I mosti sono ricchi in glutatione, che nella sua forma ridotta (GSH) rappresenta forse il più potente antiossidante presente in natura. Non è tuttavia tanto la sua azione antiossidante che ostacola i processi di imbrunimento, quanto la capacità di legarsi ai chinoni dell'acido caftarico per formare un prodotto finale, il GRP (*Grape Reaction Product*) la cui formazione interrompe la catena ossidativa e previene l'ossidazione delle catechine.

La presenza di ossigeno, di polifenolo-ossidasi, di sostanze ossidabili (acidi cinnamici e catechine), di antiossidanti e di glutatione, nonché i rapporti tra queste classi di composti, esprimono una misura del rischio ossidativo al quale è sottoposto un mosto o un vino.

La tecnica enologica agisce su alcuni di questi fattori allo scopo di modificare e controllare gli altri attori della catena ossidativa e di conseguenza il risultato finale. Da un lato è possibile, con la tecnica dell'iperossigenazione o dell'ossigenazione controllata, applicando un'ossigenazione spinta sui mosti, determinare la progressiva ossidazione e scomparsa dei substrati, fino a rendere inefficace l'azione degli enzimi e dell'ossigeno, che in tal modo trova bloccate le vie di accesso ai componenti ossidabili che si formano nelle fasi successive della vinificazione, come gli aromi.

Dal lato opposto la tecnica dell'iper-riduzione prevede di ostacolare e prevenire qualsiasi reazione di ossidazione fin dalle prime fasi, evitando il contatto con l'ossigeno grazie all'uso di gas inerti, sfruttando contemporaneamente l'azione degli antiossidanti come l'acido ascorbico e l'anidride solforosa e bloccando infine i prodotti intermedi della catena ossidativa con l'uso di prodotti a base di lievito contenenti elevate quantità di glutatione.

Entrambe le tecniche danno risultati interessanti sulla qualità dei vini finiti.

IL CONSUMO MICROBIOLOGICO

Nel corso della fermentazione alcolica la popolazione fermentante di *Saccharomyces* è in grado di consumare molto velocemente tutto l'ossigeno a disposizione nelle normali condizioni di vinificazione. Sebbene *Saccharomyces* sia un lievito con metabolismo cosiddetto Crab-tree positivo, incapace cioè di metabolismo respiratorio nelle condizioni enologiche di elevate concentrazioni zuccherine, l'ossigeno rappresenta un fattore essenziale per il suo sviluppo, in quanto viene utilizzato nelle vie di sintesi degli acidi grassi saturi e insaturi a lunga catena e degli steroli, costituenti della membrana cellulare

L'IMBRUNIMENTO DEI MOSTI

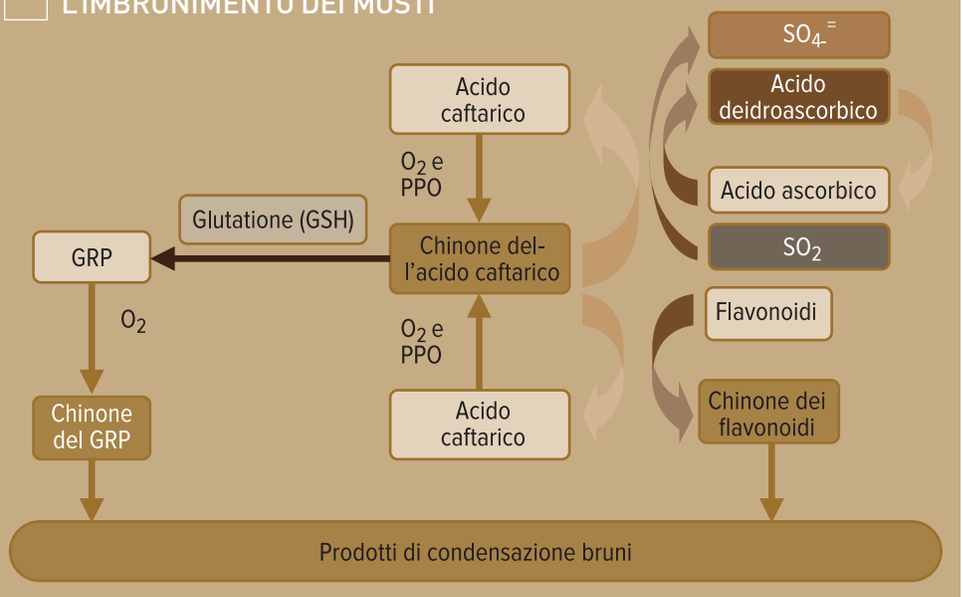


Fig. 1 - I meccanismi di azione degli enzimi ossidasici che portano all'imbrunimento nei mosti, descritti da Cheynier *et coll.* a partire dagli anni Novanta.



La colmatura rappresenta da sempre un punto critico nel controllo dei fenomeni di ossidazione e di ingresso non gestito dell'ossigeno.

e detti anche *fattori di sopravvivenza*. La sintesi degli acidi grassi insaturi a partire dal relativo acido grasso saturo e quella dell'ergosterolo dal suo precursore squalene sono possibili solo in presenza di ossigeno molecolare, che agisce da cofattore per gli enzimi di sintesi di questi composti, rispettivamente la Δ 9 desaturasi e la squalene-epossidasi. Poiché il rapporto tra acidi grassi saturi e insaturi e l'ergosterolo sono fondamentali per il mantenimento della fluidità di membrana, necessaria per l'efficienza degli scambi tra citoplasma e ambiente esterno, ne consegue che l'ossigeno in fermentazione rappresenta uno strumento fondamentale nella gestione del processo fermentativo e nella prevenzione degli arresti di fermentazione. Il gruppo di studio di Jean Marie Sablayrolles (2000) ha stimato tra i 5 e i 10 mg/l la quantità di ossigeno necessaria in fermentazione per consentire ai lieviti un corretto metabolismo lipidico. La fase della fermentazione nella quale tale dose di ossigeno verrebbe consumata più efficacemente dai lieviti sarebbe secondo lo stesso gruppo di ricerca quella che va da ¼ (fine della fase di crescita) alla metà della fermentazione alcolica, a seconda anche delle modalità di gestione dei nutrienti azotati.

Nella gestione del processo fermentativo occorre pertanto che l'ossigeno sia disponibile per i lieviti nelle dosi e nei momenti più adatti. Questo è possibile con i rimontaggi all'aria, i quali tuttavia, anche a causa della presenza della CO_2 che limita la dissoluzione dei gas, non garantiscono la correttezza né della distribuzione sull'intera massa né della dose di ossigeno. L'utilizzo di dosatori che consentono di applicare la tecnica della macro-ossigenazione diffondendo ossigeno (o aria) attraverso diffusori microporosi (generalmente in acciaio sinterizzato) consente di superare questi ostacoli.

Nella gestione dell'ossigeno in fermentazione occorre inoltre tener conto dell'andamento fermentativo (se l'ossigeno non viene consumato dai lieviti si accumula e aumenta il rischio di ossidazioni non desiderate) e della eventuale presenza di altre popolazioni contaminanti diverse da *Saccharomyces*, come i batteri acetici o i lieviti filmogeni agenti della fioretta, in grado di consumare ossigeno a loro beneficio (e a detrimento della qualità dei vini).

L'OSSIDAZIONE ACCOPPIATA

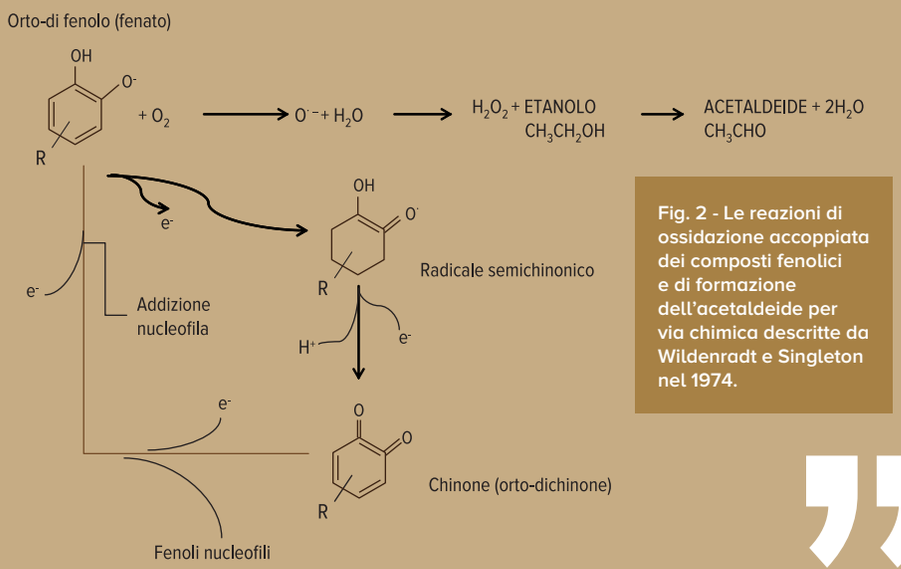


Fig. 2 - Le reazioni di ossidazione accoppiata dei composti fenolici e di formazione dell'acetaldeide per via chimica descritte da Wildenradt e Singleton nel 1974.

IL CONSUMO CHIMICO

Una volta completata la fermentazione alcolica, nei vini rossi sono soprattutto polifenoli, tannini e antociani i maggiori responsabili dei fenomeni di utilizzazione per via chimica dell'ossigeno disciolto.

I meccanismi di consumo dell'ossigeno da parte dei polifenoli, detti di *autossidazione* o di *ossidazione accoppiata*, nei vini rossi sono stati descritti da Singleton a partire dagli anni Settanta (figura 2).

I principali accettori dell'ossigeno nei vini sono gli orto-di-idrossifenoli, nella loro forma attiva di radicale semichimonico formatosi dall'ossidazione dello ione fenolato, la cui presenza dipende fondamentalmente dal pH del vino.

Anche l'ossigeno disciolto in forma molecolare deve essere attivato per reagire con i fenoli e tale processo avviene per l'azione del ferro ferroso e del rame, che funzionano (reazione di Fenton) da catalizzatori.
L'ossidazione in semichinone e successivamente in chinone provocherebbe la formazione di radicali molto reattivi, come la stessa acqua ossigenata, la quale andrebbe a ossidare il substrato maggiormente disponibile ovvero l'etanolo, trasformandolo in acetaldeide.
Il processo di ossidazione ha carattere di ciclicità in quanto le specie che si formano dalla reazione con gli ortodifenoli hanno un potenziale redox più basso di quelle di partenza e di conseguenza continuano il processo di ossidazione di altri composti disponibili, fintanto che sono presenti substrati ossidabili.
L'acetaldeide che si forma viene utilizzata nella formazione dei complessi di polimerizzazione stabili descritti da diversi autori, tra tannini e antociani, tannini e tannini e antociani e antociani.
Il processo di polimerizzazione dei tannini e degli antociani con formazione di forme stabili è tanto più interessante dal punto di vista tecnologico quanto più graduale e lento è l'ingresso dell'ossigeno nel sistema, che in tal modo conserva la sua capacità riducente e preserva dall'ossidazione alcuni substrati.
I polimeri tannini-antociani che si formano in presenza di ossigeno e per intervento del cosiddetto ponte-acetaldeide sono forme stabili con colorazione blu-malva. Altre reazioni di condensazione o di addizione tannini-antociani possono avvenire con presenza o meno dell'ossigeno e sono generalmente molto più lente. Più recentemente sono sono stati identificati altri composti stabili e con colorazione aranciata, denominati pirano-antociani, che si formano da reazioni di cicloaddizione degli antociani con l'acetaldeide.
Da questa breve descrizione risulta chiaro che l'attenzione al controllo dell'ossigeno nell'affinamento dei vini rossi debba rivolgersi alle caratteristiche dei vini legate alla presenza e alle forme di antociani e tannini: il colore e la sua stabilizzazione per i primi e i caratteri di astringenza e struttura per i secondi.

Micro-ossigenazione: come si controlla?

La scelta dei parametri con cui monitorare il processo di micro-ossigenazione risulta un capitolo ancora aperto. Se non sembra difficile controllare quei parametri necessari per la gestione dei rischi legati all'ossigenazione e alla regolazione della velocità con cui i meccanismi di utilizzo dell'ossigeno possono avvenire (come la temperatura, il pH, il contenuto in metalli, il contenuto in solforosa e l'ossigeno disciolto), sicuramente più complesso è il controllo della rispondenza dei risultati all'obiettivo.
Si possono utilizzare indici spettrofotometrici (Indici di Glories e Indici di Adams per citarne alcuni) per avere una misura della stabilità del colore, mentre si utilizza prevalentemente lo strumento sensoriale per verificare se la micro-ossigenazione stia producendo i risultati attesi in termini di strutturazione e arrotondamento della sensazione tannica.
L'approccio multi parametrico e lo sviluppo di modelli descrittivi del processo potrà rappresentare un valido aiuto per le decisioni da prendere nella pratica della micro-ossigenazione: dosaggi, modalità di somministrazione e tempi di trattamento.



Un esempio di installazione multipla di un impianto di micro-ossigenazione (Parsec Srl).

OSSIGENO A MICRODOSI

Dall'osservazione della diversa evoluzione del vino a seguito di ossigenazioni effettuate in modo violento (con travasi all'aria per esempio) o graduale (come avviene nell'affinamento in legno) nascono a partire dagli anni Novanta del secolo scorso i concetti e la tecnica della *micro-ossigenazione*: somministrare al vino micro-dosi di ossigeno con continuità in modo da pilotarne l'utilizzo nei soli processi di stabilizzazione del colore ed evoluzione organolettica, facendo in modo che tutto l'ossigeno somministrato al vino venga utilizzato e che il livello di ossigeno disciolto nel vino non vada incontro a incrementi e accumuli.
La tecnica della micro-ossigenazione è efficace nella stabilizzazione del colore soprattutto nelle fasi successive alla fine della fermentazione alcolica e prima della malolattica, mentre viene utilizzata nelle fasi successive a dosaggi minori e in funzione dell'obiettivo ricercato, per ottenere un miglioramento organolettico soprattutto nei caratteri di volume e struttura tannica. ■