

Ridotto prevenire e correggere

ALESSANDRA BIONDI BARTOLINI

Per essere precisi, indicare con il termine *riduzione* il difetto legato ai descrittori olfattivi di uovo marcio, gomma bruciata, cerino o cavolo cotto, dovuto alla presenza nei vini di composti solforati di varia natura, non è del tutto esatto.

La riduzione indica una condizione chimico-fisica del vino, relativa al suo stato di ossidoriduzione, che si contrappone allo stato di ossidazione, mentre sono i composti solforati nelle loro forme ridotte a causare il difetto olfattivo ben conosciuto. La maggior parte delle fasi di elaborazione dei vini si svolge in un ambiente riducente (si pensi alla fermentazione alcolica e a quella malolattica, alla maggior parte delle tecniche di affinamento e, naturalmente, all'evoluzione in bottiglia), senza che necessariamente si manifestino difetti dovuti ai composti solforati. Allo stesso tempo, è possibile che vi siano composti solforati maleodoranti anche in vini ossidati o con un potenziale redox elevato, dovuto per esempio ad un'aerazione. Fatta questa premessa, possiamo continuare a parlare di difetto di riduzione (più sintetico e di uso più comune rispetto a *difetto legato alla presenza di composti solforati*) per indicare il difetto olfattivo, sapendo che non ci stiamo necessariamente riferendo anche allo stato ossidoriduttivo del vino. Oltre ai difetti olfattivi ben conosciuti e riconoscibili nei descrittori riportati nella tabella dedicata (ripresa da Mestres, 2000, e Ribereau-Gayon, 2006), i composti solforati, singolarmente o nel loro complesso, determinano spesso anche deviazioni gustative, descritte dagli assaggiatori con i termini di minerale, erbaceo, amaro, duro o anche astringente. Dal punto di vista chimico, i composti solforati sono estremamente reattivi e tendono a trasformarsi l'uno nell'altro, in una successione di forme che, avendo soglie olfattive diverse, portano alla comparsa o alla scomparsa del difetto sensoriale. Generalmente il motore che guida queste trasformazioni è la variazione del potenziale redox, ovvero l'ossidazione delle forme più ridotte o viceversa.
Questi processi rendono estremamente difficoltose sia la ricerca di questi composti nel vino, sia la loro gestione, o il loro allontanamento, una volta che si siano formati.

L'origine fermentativa: prevenire

Tutti i composti solforati presenti nel vino, siano essi percepibili o meno, derivano da precursori, principalmente dall'idrogeno solforato (H_2S) prodotto da *Saccharomyces cerevisiae*, che si formano nel corso della fermentazione alcolica. L'idrogeno solforato deriva dalla riduzione dei solfati, dei solfiti e dello zolfo elementare (presente per esempio come residuo dei trattamenti fitosanitari sulle uve) attraverso le vie di riduzione che il lievito attiva per la sintesi degli amminoacidi. Nella prima fase della fermentazione alcolica, in corrispondenza del picco di massima velocità di fermentazione, i solfati vengono trasportati all'interno della cellula. In presenza di fonti azotate adeguate, la via di riduzione dei solfiti fornisce i gruppi -SH necessari per la sintesi degli aminoacidi solforati. In caso di carenza azotata, al contrario, l'idrogeno solforato

TANNINI ENOLOGICI E DERIVATI DEL LIEVITO

Nel caso in cui il difetto dato dai composti solforati sia legato alla presenza di mercaptani o di altre molecole pesanti, è necessario intervenire associando l'uso dell'ossigeno a quello di coadiuvanti biologici ad azione adsorbente e complessante, come i lieviti inattivati e le stesse fecce fini (Lavigne et al., 2001) o i tannini ellagici, in forma di estratti o di frammenti di legno di quercia. Sia i polisaccaridi della parete del lievito, sia i tannini ellagici sono infatti in grado di formare legami (ponti disolfuro) con le molecole solforate e di eliminarle. Si veda a tal proposito anche l'articolo *Nuovi strumenti contro il gusto di ridotto*, pubblicato in VQ 4/2012 (Luglio) alle pagine 66-68.

I PRINCIPALI COMPOSTI SOLFORATI NEL VINO

Composti solforati		Odore caratteristico	Soglia di percezione in vino (mg/l)
leggeri	idrogeno solforato	uova marce	0,8
	metantiolo o metilmercaptano	putrido	0,23
	etantiolo o etilmercaptano	cipolla	0,1
pesanti	solfuro di dimetile	cotogna, tartufo	5
	disolfuro di dimetile	cavolfiore, aglio	20-45
	dietil disolfuro	aglio	4,3-40
	metionolo	patata, cavolfiore, cavolo cotto	1,2 - 4,5
	2-mercaptoetanolo	agliaceo, caucciù bruciato	0,13

prodotto viene liberato nel mezzo. Nelle fasi più avanzate della fermentazione invece, così come nel corso dei processi di autolisi, la produzione di H_2S è legata soprattutto ai fenomeni di degradazione degli amminoacidi solforati della cellula. La permanenza in soluzione dell'idrogeno solforato prodotto, e la sua conseguente trasformazione in altri composti solforati, dipende da diversi fattori, come l'aerazione, la temperatura di fermentazione e tutti i fenomeni che regolano gli scambi gassosi nel corso di tale processo. Evitare o limitare la formazione di idrogeno solforato in fermentazione rappresenta naturalmente un'arma più efficace di qualsiasi intervento successivo di correzione. La comparsa di idrogeno solforato nel corso della fermentazione può essere limitata naturalmente applicando una corretta strategia di nutrizione a base di composti azotati. Nonostante questo, è stato dimostrato come la componente genetica del ceppo di lievito fermentante sia determinante nella produzione di idrogeno solforato in fermentazione e nella fase post-fermentativa. Parte della ricerca recente, soprattutto relativa al miglioramento genetico di *Saccahromyces cerevisiae*, si sta muovendo in questa direzione, sia per l'identificazione dei geni che codificano per le vie di riduzione dei solfati e dei solfiti, sia per la la selezione di ceppi nei quali tale metabolismo risulti inibito.



Il disolfuro di dimetile può dar luogo a sentori di cavolfiore nel vino.

Alla produzione di disolfuro di dimetile oppure di dietil disolfuro oppure ancora di 2-mercaptoetanolo possono associarsi note agliacee nel vino.

Riconoscere e correggere gli stati di riduzione

I composti solforati dei vini vengono generalmente classificati in leggeri e pesanti, in funzione del loro punto di ebollizione. Va da sé che quelli più leggeri siano anche i più volatili e attivi dal punto di vista olfattivo ma che per contro siano anche i più facili da allontanare (con un'aerazione o con il semplice effetto di trascinamento operato dai gas di fermentazione o dai gas tecnici).
I mercaptani, etil-mercaptano e metil-mercaptano, detti anche etantiolo e metantiolo, sono i composti solforati (tioli) dei due alcoli formatisi nella fermentazione. Poiché anche i mercaptani presentano soglie di percezione basse, la loro presenza è causa di preoccupanti deviazioni organolettiche nei vini. Tra i composti solforati cosiddetti pesanti, in quanto caratterizzati da un punto di ebollizione più elevato e di conseguenza da una minore volatilità e una più elevata soglia di percezione, i più frequenti sono il metionolo e il 2-mercaptoetanolo.
L'eliminazione delle molecole solforate leggere, come l'H_2S, dovrà essere il più possibile rapida in quanto, con la permanenza nel vino, esse potrebbero combinarsi con altri composti e divenire molecole più complesse, con caratteristiche olfattive talora anche peggiori (come nel caso dei mercaptani) e più difficili da eliminare.
L'idrogeno solforato può essere eliminato in modo efficace al momento della sua comparsa nel vino attraverso un'aerazione tradizionale o la somministrazione di ossigeno (macro-ossigenazione per un periodo di 2-3 giorni). Anche le aggiunte di solfato di rame sono efficaci nella rimozione dei composti solforati leggeri. Entrambe le operazioni (aggiunta di rame seguita da aerazione) possono essere fatte

CON UNA MONETINA DI RAME

Il semplice uso di una monetina di rame può essere un valido aiuto qualora si voglia individuare la natura del problema di riduzione cui ci si trova di fronte: sono dovuti a composti solforati leggeri i difetti che si allontanano con il rame, non lo sono quelli che con l'aggiunta del rame restano invariati.



Sentori di tartufo nel vino possono essere attribuiti alla presenza di solfuro di dimetile oltre la soglia di percezione.

contemporaneamente, ricordando però che l'arricchimento in cationi metallici come il rame porta ad un'accelerazione dei fenomeni di ossidazione, senza considerare gli effetti negativi a livello aromatico e gustativo. Non sempre, se la causa del difetto non è dovuta alla presenza di tioli leggeri, l'aerazione rappresenta una soluzione efficace. In alcuni casi anzi, nel tentativo di eliminare molecole solforate pesanti e non reattive alle ossigenazioni, si potrebbe avere la tentazione di utilizzare dosi di ossigeno troppo elevate, con il rischio di ottenere vini non soltanto affetti dalla presenza di odori sgradevoli ma anche irrimediabilmente ossidati. La rimozione dei difetti dovuti ai mercaptani e ai tioli pesanti presenta problematiche non indifferenti. I mercaptani sono in grado di ossidarsi ai corrispondenti disolfuri, come il dimetildisolfuro, che – nonostante presentino anch'essi odori sgradevoli descritti come di cavolo o di aglio – avendo soglia di percezione più elevata (riportata da autori diversi tra i 20 e i 45 µg/l) divengono spesso non avvertibili nel vino. I disolfuri tuttavia non sono stabili e tendono, in presenza di un ambiente ridotto (come quello che si forma in bottiglia per esempio), a ridursi o a idrolizzarsi ancora per dare di nuovo i mercaptani maleodoranti. La scomparsa di un difetto di riduzione che si ottiene quindi a seguito di un'ossigenazione non risulta necessariamente risolutiva né definitiva.

Con l'imbottigliamento non tutto è perduto

Gli studi ormai storici dell'AWRI (Australian Wine Research Institute) condotti a partire dall'inizio degli anni 2000 e riguardanti l'influenza delle chiusure sullo stato di ossidoriduzione dei vini, sulla loro *shelf life* e sulla comparsa dei difetti di riduzione nel periodo post-imbottigliamento, hanno aperto un capitolo nuovo che ha portato ad approfondire e a sviluppare nuove possibilità di controllo anche nella chimica post-imbottigliamento. Fino a pochi anni fa, infatti, si pensava di non avere strumenti per intervenire sul vino dopo l'imbottigliamento: in quel momento l'enologo riteneva ormai di essersi giocate tutte le carte disponibili e la possibilità che un difetto di riduzione, considerato risolto in cantina, si potesse ripresentare era imprevedibile ed aleatoria. Questo limite è stato superato dall'introduzione dell'OTR (*Oxigen Transmission Rate*), un nuovo parametro di classificazione e valutazione delle chiusure. L'OTR è un parametro già noto nell'industria del packaging alimentare e nel settore farmaceutico, laddove vengono utilizzati polimeri a permeabilità controllata e atmosfere di conservazione modificate, e indica la quantità di ossigeno che passa attraverso un materiale in un determinato periodo di tempo. Gli studi australiani per primi e molti altri successivamente hanno dimostrato come l'OTR delle chiusure possa essere uno strumento fondamentale per gestire e orientare l'evoluzione di un vino anche nella fase post imbottigliamento. Fin da subito risultò chiaro che le chiusure in sughero, più permeabili, non portavano ai problemi di riduzione osservati per esempio invece nelle prime capsule a vite, del tutto impermeabili all'ossigeno. Il sughero tuttavia è un materiale naturale eterogeneo e di conseguenza il suo OTR può essere affetto da una forte variabilità, che si riflette nelle differenze riscontrabili talvolta tra le bottiglie. Attualmente nel settore dei tappi sintetici coestrusi esistono tappi con OTR definito, che possono essere scelti proprio sulla base del fabbisogno stimato di ossigeno del vino in bottiglia.

Per quanto riguarda i composti solforati, la possibilità di operare una nano-ossigenazione (con livelli di passaggio di ossigeno nel vino ancora più bassi di quelli che si applicano nella micro-ossigenazione e dell'ordine dei 1-3 mg/anno), porta al mantenimento di uno stato di ossidoriduzione in equilibrio con le forme più ossidate dei composti solforati eventualmente presenti e previene la manifestazione degli *off-flavour* legati alle forme più ridotte e con più bassa soglia di percezione. ■

www.vitevinoqualita.it/tBCsK

Scopri gli altri contenuti sul web.

LA MICRO-OSSIGENAZIONE

Per quanto riguarda l'effetto della micro-ossigenazione sui composti solforati del vino, Mc Cord (2002) ha rilevato nei vini sottoposti a micro-ossigenazione livelli più bassi in etil-mercaptano e metil-mercaptano. A differenza di quanto ci si potrebbe aspettare, lo stesso Mc Cord non ha rilevato nelle tesi micro-ossigenate alcun incremento di dimetilsolfuro, ma al contrario ha verificato una sua diminuzione nei vini trattati contemporaneamente con micro-ossigenazione e derivati tostati del legno. Bruce Zoecklein (*Enology Notes*) attribuisce anche la scomparsa dei gusti erbacei e la riduzione dell'astringenza osservabili nel corso della micro-ossigenazione all'allontanamento e alla trasformazione dei composti solforati.

© RIPRODUZIONE RISERVATA