

ISTITUTO D'ISTRUZIONE SUPERIORE "P. d'Aquileia"
ISTITUTO TECNICO AGRARIO STATALE "P. d' Aquileia"
Con ordinamento speciale per la Viticoltura e l'Enologia
Cividale del Friuli (UD)

ESAME DI STATO

a.s. 2014/2015

"L'ossigeno in vinificazione"

Studente: Abate Michele

Classe: 6^E

Corso: Sperimentale "Cerere" Viticolo-Enologico

Discipline coinvolte: Enologia

Chimica enologica

Microbiologia

Sommario

| | |
|---|----|
| 1.0 Introduzione | 3 |
| 1.1 Abstract | 3 |
| 2.0 Generalità sull'ossigeno..... | 3 |
| 2.1 Metodi di dosaggio dell'ossigeno | 4 |
| 2.1.1 Relazione fra potenziale redox e ossigeno disciolto..... | 4 |
| 2.2 Interventi influenzanti il potenziale ossidoriduttivo | 5 |
| 3.0 Il consumo di ossigeno | 6 |
| 3.1 Vie di consumo microbiologico | 7 |
| 3.1.1 Lieviti..... | 7 |
| 3.1.2 Batteri lattici | 8 |
| 3.1.3 Batteri acetici..... | 8 |
| 3.2 Vie di consumo enzimatico..... | 8 |
| 3.3 Vie di consumo chimico..... | 9 |
| 4.0 L'apporto di ossigeno | 11 |
| 4.1 Dissoluzione dell'ossigeno nel vino | 12 |
| 4.2 La somministrazione controllata di ossigeno | 13 |
| 4.2.1 La macro-ossigenazione in fermentazione alcolica..... | 13 |
| 4.2.2 La macro-ossigenazione in macerazione | 14 |
| 4.2.3 La micro-ossigenazione in fase post-fermentativa..... | 15 |
| 4.2.4 La micro-ossigenazione in affinamento..... | 16 |
| 4.2.5 Correzione di alcuni difetti con la micro-ossigenazione..... | 17 |
| 4.2.6 Possibilità di utilizzo della micro-ossigenazione su vini bianchi | 17 |
| 4.3 Il micro-ossigenatore | 18 |
| 4.3.1 Funzionamento del dosatore | 19 |
| 4.3.2 Caratteristiche del diffusore..... | 19 |
| 5.0 Conclusioni | 20 |
| Bibliografia..... | 21 |

1.0 Introduzione

L'ossigeno è una molecola molto frequente in natura, essendo uno degli elementi fondamentali nella vita. Da sempre l'ossigeno è imputato alle ossidazioni, le quali, nel caso dei vini, possono nuocere alla loro qualità, con perdita di aromi e alterazione del colore. Si è passati così ad una vinificazione strettamente riduttiva. Si è però anche visto che l'ossigeno ha un ruolo, seppur in piccole quantità, di grande importanza nella qualità dei vini. Basti pensare che la vinificazione è un processo strettamente legato ai microrganismi, dunque la presenza di ossigeno influenza notevolmente i processi biologici della fermentazione, sia positivamente sui lieviti e sulla conduzione della fermentazione alcolica, che negativamente, se la presenza di ossigeno è troppo elevata, causando acescenza ad opera di batteri. Le ossidazioni agiscono anche a livello chimico: possono causare ossidazione dei composti aromatici e cromatici, ma in giuste quantità possono aiutare a stabilizzare il colore durante il periodo di affinamento. L'ossigeno nel vino ha effetti benefici nel momento in cui le dosi somministrate non siano né eccessive (causerebbe ossidazione), né troppo piccole (non avrebbero l'effetto voluto), ma in dosi tali che possano migliorare organoletticamente il prodotto. La tecnica della micro-ossigenazione è solitamente usata per i vini rossi, perché è in grado di incrementare l'intensità colorante e di stabilizzarla nel tempo, oltre ad agire sulla componente aromatica, incrementando gli aromi fruttati, a discapito di quelli vegetali, ma recentemente si è provato a utilizzarla anche per i vini bianchi.

1.1 Abstract

Oxygen is a molecule very common in nature, because it is an important element for life. Oxygen has always been considered negative, because, in the case of wines, it can reduce their quality, with loss of aromas and colour. However, it was also seen that the oxygen has a role, though in small quantities, for the quality of wines. Winemaking is a process carried out by microorganisms; the presence of oxygen influences the biological processes of fermentation, both positively on the yeast and the alcoholic fermentation, and negatively, if the presence of oxygen is too high, increasing the bacterial alterations. The oxidations are also acting on the chemical level: may cause oxidation of aromatic compounds and colour, but in the right quantities can help to stabilize during the aging period. The advantage of oxygen, therefore, is based on a controlled management of the wine: its percentage must be neither too excessive nor too low, so that can improve organoleptically. The technique of micro-oxygenation is usually used for red wines, because it is able to increase the intensity of the colour and stabilize it, and to change the perfumes, increasing the fruity aromas, reducing vegetable odours. Recently it is used also for white wines to increase their flavours.

2.0 Generalità sull'ossigeno

L'ossigeno è un elemento molto presente in tutto l'universo. Sulla Terra si trova per il circa 47% nella crosta terrestre e circa il 21% nell'atmosfera, legato spesso ad altre sostanze. La presenza dell'ossigeno è dovuta alla continua fotosintesi delle piante. L'ossigeno è presente nell'atmosfera come O_2 principalmente ed è un potente ossidante, avendo un'elevata elettronegatività. Grazie a questo suo potere ossidante è una molecola che può formare ossidi e, generalmente, è in grado di legarsi a quasi tutti gli elementi conosciuti.

L'aria è composta da una miscela di gas: azoto (78%), ossigeno (21%), argon e anidride carbonica (meno dell'1%) e tracce di altri. Come gas l'ossigeno può solubilizzarsi in un liquido, come in questo caso nel vino, in relazione alla sua pressione parziale ad una data temperatura. Le condizioni di cantina alle temperature normali, fanno sì che l'aria si possa considerare un gas perfetto; di conseguenza una mole di gas occupa 22,4 L alla temperatura di 20°C, da cui possiamo ricavare che 1 mL equivale a 1,43 mg di ossigeno.

Essendo l'aria una miscela di gas, la pressione totale esercitata dall'aria è data dalla pressione parziale di ogni gas presente in essa. La pressione parziale di un gas è invece la pressione del singolo gas se questo

occupasse da solo il volume della miscela di gas, secondo la legge di Dalton. Quindi l'ossigeno, che occupa all'incirca il 21% dell'aria, a 20°C ha una pressione parziale di circa 160 mm Hg. La pressione esercitata in un liquido invece dipende dalla temperatura, dalla pressione esercitata e della composizione della soluzione. In un vino avente come titolo alcolimetrico 10%, la saturazione dell'ossigeno si raggiunge con 8.6 mg/L. Diminuendo la temperatura, la solubilità aumenta di circa 10% della solubilità ogni 5°C.

2.1 Metodi di dosaggio dell'ossigeno

Il dosaggio dell'ossigeno è una misurazione molto difficile da attuare per molti fattori, soprattutto per il fatto che il vino non è statico sotto questo punto di vista, ma dinamico: l'apporto ed il consumo di ossigeno nel vino è in continuo cambiamento. Questa è quindi l'unica analisi che prevede di effettuare il dosaggio in loco, anziché in un laboratorio. Se l'apporto d'ossigeno è dovuto a operazioni meccaniche, come la micro-ossigenazione, la misura deve essere effettuata sia a monte che a valle dell'attrezzatura, quindi sia sul flusso in entrata che in uscita.

Esistono diversi metodi di dosaggio, susseguitisi nella storia. Le prime misurazioni, risalenti alla prima metà del Novecento, erano basate su metodi chimici: queste sfruttavano l'ossidazione dell'idrosolfito di sodio da parte dell'ossigeno con carminio d'indaco come indicatore redox. Successivamente si sono sviluppate tecniche polarografiche con sonde oppure con l'uso di nuove pile galvaniche, permettendo di avere risultati migliori. Recentemente sono nate attrezzature in grado di dosare l'ossigeno attraverso la luminescenza, permettendo di misurare concentrazioni di ossigeno dell'ordine dei microlitri/L. Purtroppo per l'elevata sensibilità e delicatezza, oltre ai notevoli costi, questa tecnica non è ancora diffusa.

Il metodo attualmente più utilizzato è quello polarografico. Lo strumento utilizzato è chiamato "elettrodo di Clark". Il sistema è composto da due elettrodi, un anodo d'argento e un catodo d'oro, collegati con un ponte salino, costituito da gel di cloruro di potassio. Questi due elettrodi sono separati dal mezzo da una membrana selettiva, che permette il passaggio dell'ossigeno. La differenza del potenziale fra i due elettrodi cambia per la diffusione dell'ossigeno. Nelle due semi-pile si hanno dunque le seguenti reazioni:

- Catodo: $O_2 + 2H_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
- Anodo: $Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e^-$

Nel catodo avviene la semi-reazione di riduzione, in cui avviene il consumo di elettroni, mentre nell'anodo avviene la semi-reazione di ossidazione, dove c'è liberazione di elettroni. In questo modo si forma un flusso di elettroni, una corrente elettrica, nella pila che è proporzionale all'ossigeno disciolto.

2.1.1 Relazione fra potenziale redox e ossigeno disciolto

Esiste un diretto rapporto fra il potenziale ossido-riduttivo di un vino e la quantità di ossigeno disciolto in esso.

Il potenziale redox di un mezzo esprime l'equilibrio che c'è fra le ossidazioni e le riduzioni. Si può paragonare, per facilità, al pH: come il pH è legato alla concentrazione di H^+ , così il potenziale redox è legato alla quantità di ossidanti presenti.

Il potenziale redox è espresso dall'equazione di Nerst:

$$E_H = \frac{RT}{nF} \times \log \frac{[OX]}{[RID]}$$

Dove:

- E_0 è il potenziale normale del sistema
- R è la costante dei gas (8.31J/mol·K)
- T è la temperatura della misurazione

- n è il numero di elettroni scambiati
- F è il numero di Faraday (96.500 coulomb)

Il potenziale normale di una coppia ossidoriduttiva è quel valore al quale la sostanza è per metà ridotta e per metà ossidata.

A temperatura media di misurazione di 25°C, l'equazione viene semplificata come segue:

$$E_H = E_0 + \frac{0.059}{n} \times \log \frac{[OX]}{[RID]}$$

L'equazione di Nerst è valida solo se il sistema è costituito da coppie metalliche, non per mezzi contenenti sostanze organiche. Nel momento in cui il vino presenta degli acidi organici, l'equazione deve tener conto anche del pH. Considerando che l'anodo in argento è metallico e solido, il potenziale redox viene determinato come segue:

$$E_H = E_0 + \frac{0.059}{4} \times \log \frac{[H^+]^4 [O_2]}{[H_2O]^2}$$

A 25°C si hanno valori di $[H_2O]=55,55 \text{ mol/L}$ e $E_0=1,229 \text{ V}$, quindi si ottiene:

$$E_H = 1.178 - 0.059 \text{ pH} + 0.014 \log [O_2]$$

| O_2 (mg/L) | E_H (mV) | ΔE_H |
|--------------|------------|--------------|
| 0,1 | 263 | |
| 0,8 | 280 | 17 |
| 2,5 | 340 | 77 |
| 4,8 | 424 | 161 |
| 5,0 | 434 | 171 |

Tabella 1. Relazione fra ossigeno disciolto e potenziale redox

Di conseguenza si può affermare che il potenziale redox è influenzato dal pH e della quantità di ossigeno disciolto: a pH crescente e ossigeno costante, il potenziale cala; a pH costante e quantità di ossigeno crescente, il potenziale aumenta.

Il vino, però, non è un mezzo semplice, per la presenza di colloid, polisaccaridi, proteine in sospensione, quindi la misura presenterà alcune complicazioni: si avrà la mancanza di stabilità nella misura e richiederà frequenti tarature a causa all'inquinamento del sistema.

2.2 Interventi influenzanti il potenziale ossidoriduttivo

Il travaso apporta quantità di ossigeno che varia da 2 a 5 mg/L in funzione della tecnica usata; l'ossigeno apportato viene consumato nel giro di una decina di giorni. Conseguentemente, si può osservare un aumento del potenziale redox di 50-100 mV, calando bruscamente in seguito, fino a raggiungere il valore iniziale nel giro di 15 giorni.

La quantità di ossigeno apportata tramite filtrazione, centrifugazione, pompaggio può risultare molto alta; se non vengono attuate alcune accortezze, spiegate in seguito, le perazioni suddette provocano la saturazione del vino in ossigeno e la possibilità di innescare processi ossidativi indesiderati, portando così un aumento rapido del potenziale redox di 50-150 mV.

Durante l'affinamento in botte, l'ossigeno viene apportato tramite gli spazi fra le doghe, il foro di cocchiere e attraverso la colmatatura. Gli scambi di ossigeno dal cocchiere sono principalmente legati alla composizione del tappo, in funzione della sua posizione e della sua composizione (possono essere in legno o in silicone, appoggiato o battuto, dritto o di lato). Infatti, un tappo in silicone battuto può creare la comparsa di una depressione tale da poter aumentare la solubilizzazione dell'ossigeno. In media penetrano circa 0,5 mg/L di O_2 e ne risente specialmente il primo strato di 20 cm di vino, raggiungendo un potenziale di 20-30 mV. La colmatatura invece interessa sempre lo stesso strato di vino, introducendo circa 1mg/L di O_2 , potendo anche causare reazioni di ossidazione.

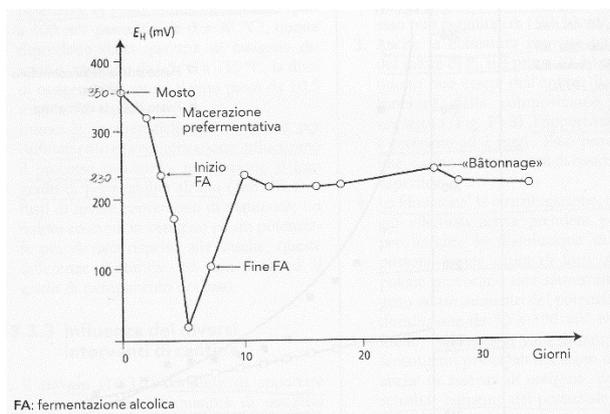


Figura 1. Variazione potenziale redox durante vinificazione in bianco

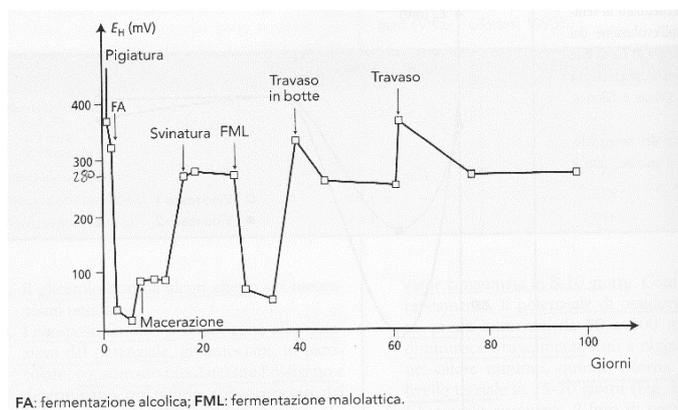


Figura 2. Variazione potenziale redox durante vinificazione in rosso

3.0 Il consumo di ossigeno

L'ossigeno che viene disciolto nel vino si consuma mediamente nel giro di qualche settimana. La diminuzione della quantità di ossigeno varia in funzione di molti fattori: il tipo di vino (un vino rosso avrà un consumo maggiore di un vino bianco); temperatura (il consumo è maggiore ad alte temperature); cinetica di ossidazione (il consumo è maggiore in seguito ad ossidazioni enzimatiche che per processi chimici); sanità delle uve (le uve bottrizzate presentano una elevata quantità di enzimi ossidasici. In sintesi, il vino consumerà ossigeno in funzione della sua composizione e dell'ambiente circostante.

L'ossigeno molecolare in sé non ha un elevato potere ossidante. L'ossidazione avviene attraverso alcuni cationi metallici (principalmente Cu, Fe), che sono in grado di attivare la molecola di ossigeno trasformandola in perossidi. Questi sono molto più reattivi della molecola di ossigeno e sono loro i principali responsabili delle reazioni di ossidazione.

Il consumo di ossigeno può essere suddiviso principalmente in tre vie, in funzione del mediatore del processo:

- Vie di consumo microbiologico.
- Vie di consumo enzimatico.
- Vie di consumo chimico.

Queste tre vie possono prevalere una sull'altra in base alla velocità delle reazioni in un determinato momento. In alcune condizioni particolari, come l'affinamento "sur lies", le tre vie possono coesistere insieme.

| | Ossigeno consumato/fornito (ppm/h) |
|--|------------------------------------|
| Mosto da uve sane (n=45) | 10-30 |
| Mosto da uve bottrizzate (n=16) | 30 ed oltre |
| Lieviti (20-30 · 10 ⁶ UFC/mL) | 1-1,5 |
| Vino rosso giovane (18°C) | 0,001-0,094 (0,036) |
| Vino rosso di 2 anni (18°C) | 0,001-0,042 (0,018) |
| Vino bianco (18°C) | 0,001-0,011 (0,005) |
| "Sur lies" (0-4 mesi) | 0,140/0,014-0,070/0,007 |
| Micro Ossigenazione (3 mL/L mese) | 0,006 |
| Barrique | 0,002-0,007 |

Tab 1

Tabella 2. Consumo di ossigeno medio

3.1 Vie di consumo microbiologico

Anche se gli attuali processi di vinificazione tendono a essere inertizzati, per evitare le ossidazioni pericolose, si deve comunque considerare che una quota d'ossigeno deve essere presente per facilitare la cinetica della fermentazione. In base al tipo di microrganismo presente, l'ossigeno viene utilizzato con finalità differenti.

3.1.1 Lieviti

I lieviti necessitano di una piccola quota di ossigeno. Si deve innanzitutto ricordare che una cellula di lievito, nelle condizioni del mosto, non sarà mai in grado di respirare perché, per l'effetto delle elevate concentrazioni zuccherine, la respirazione viene inibita (effetto Crab tree). Mediamente per il consumo di 200 g/L di zuccheri riduttori sono necessari 10 mg/L di ossigeno. Questa piccola quantità non verrà utilizzata per ricavare energia ma viene utilizzata principalmente per altre funzioni vitali, prevalentemente per la membrana cellulare.

La membrana cellulare di un lievito è costituita da fosfolipidi e steroli (principalmente ergosterolo), oltre a costituenti proteici (associati prevalentemente a enzimi di membrana). È necessario che la cellula mantenga un buon equilibrio fra rigidità ed elasticità della membrana, dovuta alla presenza rispettivamente di acidi grassi insaturi e di acidi grassi saturi e di steroli. La membrana del lievito ha un compito molto importante, essendo una barriera semipermeabile fra il mezzo interno (citoplasma), in cui le condizioni devono essere mantenute le più stabili possibili, e il mezzo esterno (mosto/vino), e ha funzione di selezionare ciò che entra ed esce dalla cellula; se questa viene alterata, il rischio che gli H⁺ esterni entrino, e quindi acidifichino il citoplasma, inibendo le funzioni enzimatiche, è molto elevato. Inoltre ad ogni moltiplicazione parte del corredo fosfolipidico della cellula madre viene dato alle cellule figlie e avrà dunque meno membrana di quanto lo aveva inizialmente. Da questo si può capire l'importanza della sintesi dei lipidi ha sulla funzionalità della cellula, oltre al mantenimento di un equilibrio fra acidi grassi saturi e insaturi.

Il lievito ha la capacità di sintetizzare gli acidi grassi a lui indispensabili, oltre a poterli recuperare dal mezzo. La sintesi dei lipidi comporta la produzione di soli acidi grassi saturi. Per poter cederli, la cellula deve avere a disposizione una molecola di FAD. Questo coenzima catalizza le reazioni di ossidoriduzione interne alla catena carboniosa, ovvero può formare doppi legami fra due carboni, riducendosi a FADH₂. La riossidazione di questo coenzima necessita di ossigeno atmosferico. Anche la formazione degli steroli comporta

l'insaturazione della catena carboniosa e conseguentemente anche questo processo è mediato dalla presenza del FADH₂, che, come detto per gli acidi grassi, per poter essere riossidato necessita di ossigeno atmosferico. In carenza di ossigeno la mancanza di FAD bloccherebbe la sintesi degli acidi grassi e provocherebbe un feedback alla produzione di acidi grassi, prima bloccando l'insaturazione delle catene, poi con la riduzione della catena (formazione di acidi grassi a C6-C12 che sono tossici per loro), fino alla produzione di acido acetico.

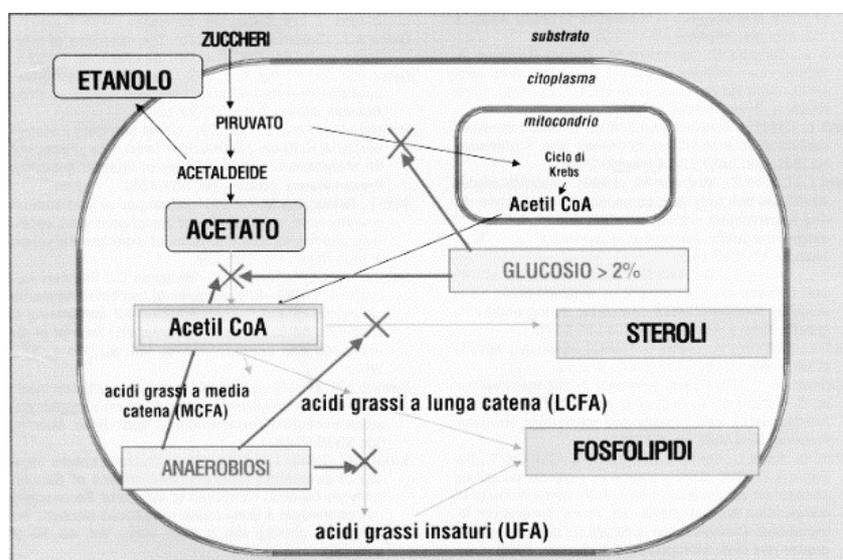


Figura 3. Utilizzo dell'ossigeno da parte dei lieviti

Le cellule di lievito non più vitali comportano anche esse un consumo di ossigeno, probabilmente per processi ossidativi derivanti dall'autolisi delle cellule. Infatti, è stato dimostrato che l'affinamento su fecce dei vini comporti un modesto consumo di ossigeno (circa 3-11 µg/L). L'ossigeno verrà dunque consumato dalle fecce, rischiando così che il vino in affinamento possa andare in riduzione. Vari studi nel passato hanno sempre attribuito questo consumo all'autolisi della cellula, specialmente ad una relativa diminuzione della concentrazione di ergosterolo. Si è dimostrato che più un lievito consumerà ossigeno durante la fermentazione, minore sarà il consumo dovuto alle fecce.

Si deve ricordare che i lieviti producono una quota di acetaldeide a loro necessaria per proteggersi dagli effetti della SO₂. La produzione massima di etanale si ha a circa 1/4 della fermentazione alcolica, momento in cui si verifica anche il maggior consumo di ossigeno.

Anche i lieviti di alterazione, quali Dekkera/Brettanomyces sono microorganismi in grado di consumare ossigeno. Questi si sviluppano maggiormente nelle botti vuote o scolme, in cui ci sono grandi quantità di ossigeno. Contrariamente agli altri lieviti, questi sono favoriti dalla presenza di aria. Questo comportamento è detto "effetto Custer".

3.1.2 Batteri lattici

I batteri lattici non hanno necessità di ossigeno, poiché sono anaerobi o anaerobi facoltativi, anzi in dosi elevate possono perfino essere inibiti. Esistono però alcuni ceppi di batteri lattici in grado di usare piccole quantità di ossigeno, chiamati microaerofili, che traggono vantaggio dalla presenza di pochi milligrammi disciolti nel mezzo. In generale viene affermato che un'aerazione controllata del mezzo a seguito di svinature o travasi è benefica per questi batteri e può aiutare l'avvio della fermentazione malo-lattica. L'ossigeno entra attivamente nel metabolismo dell'acido citrico: l'ossidazione dell' α -acetolattato, derivante dall'acido piruvico, o dell'acetoino provoca la formazione di diacetile, molecola aromatica responsabile dell'odore di burro.

3.1.3 Batteri acetici

I batteri acetici necessitano di grandi quantità di ossigeno per svilupparsi. L'attività di questi batteri in un mosto o vino porta sempre a malattie che compromettono la qualità del prodotto, di conseguenza si deve evitare che l'ossigeno presente venga consumato da questi microorganismi. I batteri acetici si sviluppano in presenza di aria (come nelle vasche scolme) e porta all'acescenza. Non si è ancora dimostrato se l'apporto di ossigeno per micro-ossigenazione possa influenzare la carica batterica. I batteri acetici sono in grado di ossidare l'alcol etilico prima in etanale e poi in acido acetico, mediati da due enzimi: l'alcol deidrogenasi e l'acetaldeide deidrogenasi. Il passaggio fra una molecola e l'altra è un'ossidazione, dunque avviene in presenza di ossigeno, perché gli enzimi implicati in questo processo sono dipendenti dal NAD, che, riducendosi, necessita di essere riossidato sull'ossigeno molecolare. Questi batteri ricavano energia dall'ossidazione incompleta degli zuccheri, in loro presenza, attraverso l'ossidazione della molecola di glucosio in acido gluconico e successivamente nei suoi chetoacidi corrispondenti, oppure anche a partire dal fruttosio, galattosio o mannosio producendo i loro rispettivi acidi e chetoacidi. Queste reazioni sono catalizzate dal FAD, che si riduce. Questo, riossidandosi, permette la produzione di energia, e ha come accettore finale l'ossigeno atmosferico.

3.2 Vie di consumo enzimatico

Sono molti gli enzimi presenti naturalmente nell'uva o prodotti da microrganismi che consumano quote di ossigeno. La maggior parte di questi provoca difetti organolettici. I processi di ossidazione avvengono subito dopo la pigiatura delle uve o anche prima dell'arrivo in cantina, in caso di danneggiamento dell'acino. I principali enzimi che utilizzano l'ossigeno sono le ossidasi, le ossigenasi e le perossidasi (queste ultime hanno attività molto limitata a causa del diossido di zolfo).

Le ossidasi, dette comunemente polifenolossidasi (PPO) sono principalmente due: tirosinasi e laccasi. Mentre la tirosinasi è un enzima sempre presente nelle uve, ma poco pericoloso (basti pensare che 50 mg/L di SO₂ possono inibire questo enzima), la laccasi è un'ossidasi che viene prodotta dalla *Botrytis cinerea* ed è difficilmente eliminabile, tranne tramite trattamento ad alte temperature, superiori a 50°C. Le ossidasi trovano come substrato le molecole che presentano un gruppo endiolico, come acidi fenolici e antociani. Le PPO usano una molecola di ossigeno per ossidare il gruppo endiolico della molecola in ortoquinone. La trasformazione di questi substrati in chinoni li rende instabili e quindi possono facilmente reagire con altre molecole simili, propagando questa reazione a catena, finché non incontra, se disponibile, una molecola fortemente riducente, come il glutatione. La combinazione con questa può bloccare la catena di ossidazioni, dando origine ad una molecola detta GRP ("grape reaction product"). Il GRP è facilmente ossidabile dalla laccasi o per la presenza di grandi quantità di ossigeno, seguendo una reazione molto più lenta.

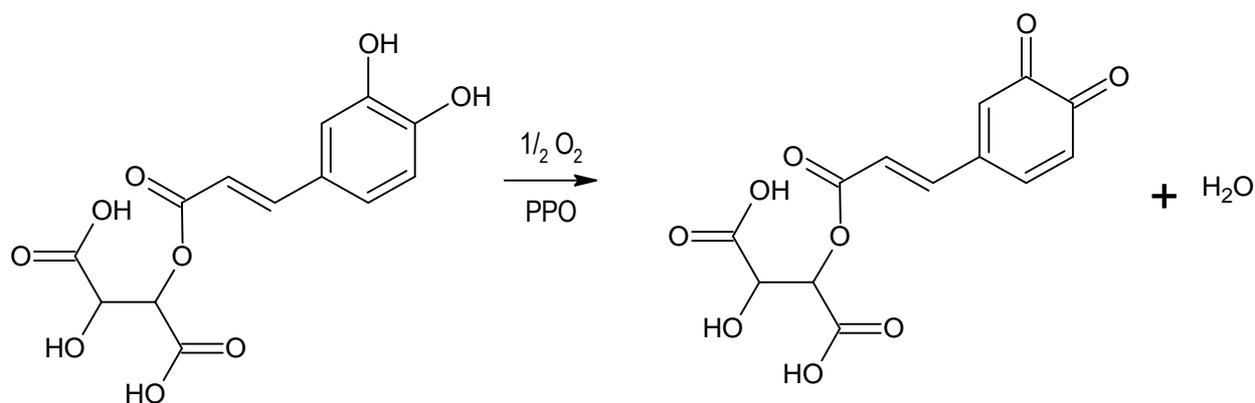


Figura 4. Azione della polifenolossidasi

Le ossigenasi, invece, sono degli enzimi che provocano l'odore di "foglia verde". Questi enzimi fissano una molecola di ossigeno sugli acidi grassi insaturi, formando dei perossidi. Successivamente la molecola viene scissa a formare dapprima un'aldeide a 6C e parte di questa viene ridotta ad alcoli, responsabili di questa nota erbacea.

3.3 Vie di consumo chimico

Le principali vie di consumo chimico sono quelle in cui l'ossigeno viene usato in alcune reazioni dai polifenoli, dal diossido di zolfo, dall'acido ascorbico e dal ferro. In genere questo tipo di reazioni sono molto lente. Le ossidazioni si intensificano quando il pH è più elevato.

I tannini sono di natura riducente e facilmente possono reagire con l'ossigeno legandosi stabilmente ad altre molecole tra cui gli antociani. Nella combinazione fra tannino-antociano, il C8 del flavano, che presenta una leggera carica negativa, reagisce con il C4 dell'antociano. La reazione comporta la perdita di due H⁺, per riduzione della molecola. Senza la perdita del secondo H⁺ il complesso così formato non avrebbe la carica positiva necessaria per conferirne il colore. Dunque è necessaria una leggera ossidazione da parte dell'ossigeno atmosferico perché perda l'idrogenione e riacquisti la carica necessaria.

Anche la condensazione fra tannino a antociano tramite ponte etanale necessita, se pur indirettamente, di un'ossidazione effettuata dall'ossigeno atmosferico. Infatti, l'acetaldeide necessaria per la formazione di questo legame si crea attraverso un'ossidazione di composti aventi gruppi endiolici. La sua origine arriva dal fatto che l'ossigeno reagisca con composti aventi questo gruppo, formando dei perossidi. Questi, se non trovano l'anidride solforosa come substrato per potersi ridurre ad acqua, reagiscono con l'etanolo: questo

si ossida in etanale, fornendo così il ponte necessario per la reazione di condensazione fra tannino e antociano.

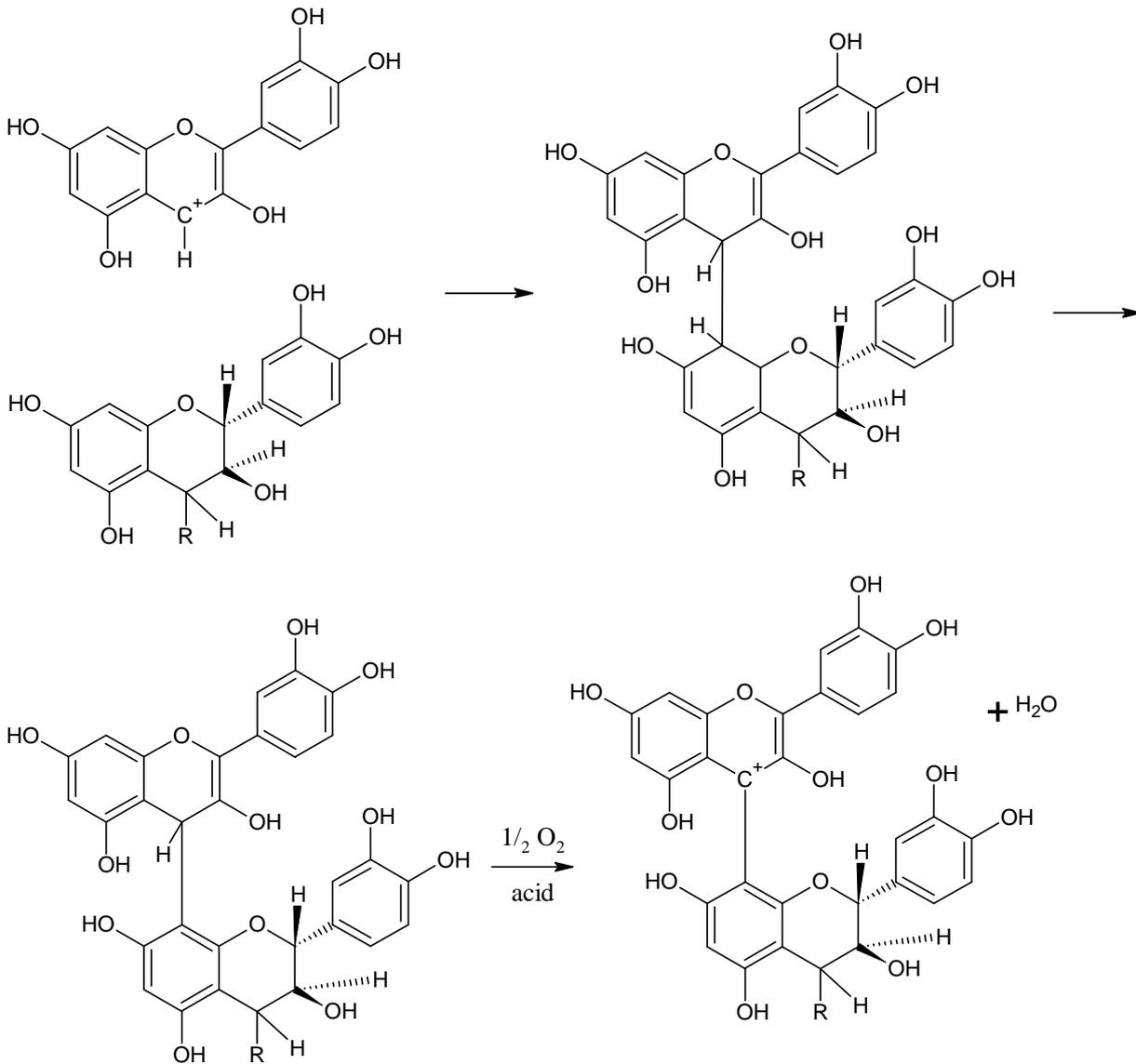


Figura 7. Condensazione tannino-antociano

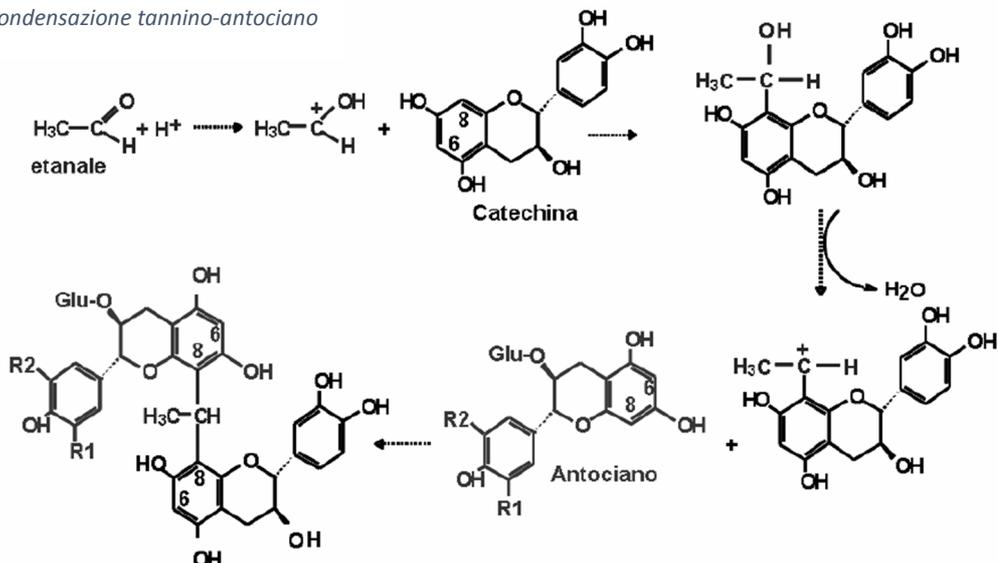
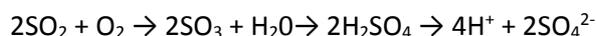


Figura 6. Condensazione tannino-antociano per ponte etanale

La SO_2 viene largamente usata come molecola riducente, per evitare le ossidazioni. Questa semplice molecola è quindi una delle maggior responsabili del consumo di ossigeno nel vino. La SO_2 , infatti, ha una grande affinità con la molecola di ossigeno. L'anidride solforosa, reagendo con una molecola di O_2 , si ossida in acido solforico, secondo la seguente reazione:



Da questa reazione si può calcolare che 1 mg di O_2 è in grado di ossidare 4 mg di SO_2 .

Anche l'acido ascorbico ha la stessa funzione antiossidante della SO_2 , ma ha meccanismi di reazione diversi da quelli del diossido di zolfo. Infatti, l'acido ascorbico, come i polifenoli, presenta un gruppo endiolico. Proprio questo, in presenza di ossigeno, libera due H^+ e reagisce con la molecola di ossigeno formando perossido di idrogeno e

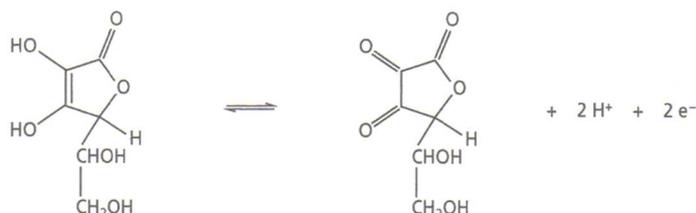
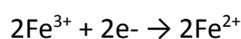


Figura 8. Ossidazione dell'acido ascorbico

liberando due elettroni, trasformandosi infine in acido deidroascorbico. I prodotti, sia l'acido deidroascorbico, che il perossido, subiscono dei mutamenti: il primo, instabile, viene degradato; il secondo, per il suo elevato potere ossidante è in grado di ossidare ulteriori sostanze. In presenza di anidride solforosa il processo si blocca immediatamente, perché la SO_2 è una molecola molto reattiva con il perossido, dando seguente reazione, ed eliminando subito il perossido.



La liberazione di due elettroni invece subisce un'altra strada: vengono catturati da due ioni ferrici per essere ridotti a ioni ferrosi. Indirettamente agiscono come protezione contro la casse ferrica.



Anche la casse ferrica ha fra i suoi fattori predisponenti la presenza di ossigeno. Questo processo è dovuto all'ossidazione dello ione ferroso (Fe^{2+}) in ione ferrico (Fe^{3+}). A seguito di questo, lo ione ferrico può a sua volta reagire o con gli anioni fosfati precipitando insieme alle proteine causando la "casse bianca", in particolare nei bianchi, oppure legandosi con i composti fenolici dei vini rossi che, flocculando, darà la "casse blu".

4.0 L'apporto di ossigeno

L'ossigeno è stato negli ultimi anni mal visto dalla maggior parte degli enologi, perché a questa molecola è attribuita la maggior parte delle ossidazioni, causa di molti difetti del vino, portando così a condurre la vinificazione in totale riduzione. Si è però visto che leggere ossidazioni non causano danni, possono al contrario portare ad un miglioramento qualitativo del vino, sia nell'aromaticità che nel colore. L'apporto controllato e dosato dell'ossigeno è la scelta migliore per poter esaltare al massimo le qualità del prodotto finale. È solo negli ultimi anni che i benefici di questa tecnica ha attratto l'attenzione di alcuni enologi, dando il via a un grande sviluppo di questo settore.

L'apporto di ossigeno può essere accidentale, durante le lavorazioni (di difficile controllo portando a deviazioni dall'obiettivo prefissato) oppure può essere razionalizzato attraverso aggiunte volontarie e controllate di ossigeno usando la tecnica detta "micro-ossigenazione". Il principio base su cui si basa la determinazione della quantità di ossigeno da aggiungere è quella di non superare mai la capacità massima di consumo dei costituenti del vino.

4.1 Dissoluzione dell'ossigeno nel vino

Qualunque lavorazione effettuata in cantina può mettere a contatto il vino con l'aria circostante. Se le macchine non vengono inertizzate, ogni processo causa l'apporto di una piccola quantità di ossigeno, anche involontariamente. In una vinificazione si evita comunque che la massa sia a contatto con una grande superficie d'aria, comportando non un vantaggio al prodotto, ma uno svantaggio, a causa dell'ossidazione molto elevata. L'apporto di ossigeno deve essere fatto in maniera controllata o comunque prevedere il quantitativo medio di ossigeno che ogni lavorazione apporterà, per evitare che il prodotto non sia protetto da adeguate quantità di SO₂.

| Origine | Operazioni | Ossigeno disciolto |
|---------------|---|--------------------|
| Trasferimenti | Pompaggio | 2 mg/L |
| | Travasato da vasca a <i>barrique</i> | 6 mg/L |
| | Travasato dal basso da vasca a vasca | 4 mg/L |
| | Travasato dall'alto da vasca a vasca | 6 mg/L |
| Trattamenti | Filtrazione su terra | 7 mg/L |
| | Filtrazione | 4 mg/L |
| | Centrifugazione | 8 mg/L |
| | Imbottigliamento | 3 mg/L |
| Interventi | Travasato con arieggiamento | 5 mg/L |
| | Travasato senza arieggiamento | 3 mg/L |
| | Colmatura delle <i>barrique</i> | 0,25 mg/L |
| Legno | <i>Barrique</i> Limousin nuove | 20 mg/L · anno |
| | <i>Barrique</i> Centre* nuove con tappo in legno appoggiato | 28 mg/L · anno |
| | <i>Barrique</i> Centre nuove con tappo in legno di lato | 36 mg/L · anno |
| | <i>Barrique</i> Centre nuove con tappo in silicone | 45 mg/L · anno |
| | <i>Barrique</i> usate (5 vini) | 10 mg/L · anno |

Tabella 3. Apporto di ossigeno in funzione della lavorazione

Le variabili predisponenti a una maggiore o minore dissoluzione dell'ossigeno sono numerose.

Innanzitutto la dissoluzione di ossigeno durante le lavorazioni non è costante nel tempo, ma è maggiore sia all'inizio della movimentazione della massa, che alla fine: le tubazioni all'inizio vuote presentano aria al loro interno, che viene catturato dall'inizio della massa; anche la coda, rimanendo senza un'adeguata protezione, viene saturata di ossigeno, poiché gli spazi vuoti della tubazione vengono riempiti dall'aria. Per esempio, la filtrazione apporta un quantitativo di ossigeno che varia da 0,1 a 2,2 mg/L. Se non vengono attuate delle protezioni quali l'inertizzazione (limitando gli apporti a qualche centinaio di microlitri), la quantità elevata di ossigeno può causare ossidazioni eccessive. I processi di ossidazione avranno più intensità su piccoli volumi e con macchinari sovradimensionati.

Anche l'altezza della lavorazione può causare una maggior dissoluzione: un travasato effettuato con l'uscita della tubazione a pochi centimetri dal fondo vasca apporterà meno ossigeno della stessa lavorazione effettuata dalla cima.

L'agitazione all'aria della massa provoca una più rapida solubilizzazione e una maggiore persistenza dell'ossigeno rispetto alla stessa lavorazione effettuata su una massa di sola acqua, perché l'alcol crea un'emulsione persistente. Quindi un vino contenente più alcol potrà incamerare al suo interno per più tempo un quantitativo maggiore di aria.

La presenza della CO₂ può creare un ostacolo alla dissoluzione dell'ossigeno. I vini, anche quelli fermi, contengono sempre qualche mg/L di anidride carbonica, in quantità però insufficienti per avere un'azione rilevante. Se un vino contiene una concentrazione elevata di questo gas la pressione esercitata da questo farà sì che l'ossigeno abbia maggiore difficoltà a solubilizzarsi fino ad avere l'arresto nella solubilizzazione.

Anche il controllo dell'ossigeno durante l'imbottigliamento è importante: in mancanza di inertizzazione si può creare nel tempo la cosiddetta "malattia della bottiglia", ovvero l'ossidazione dei composti aromatici

del prodotto imbottigliato. Questa è causata dalla presenza di ossigeno durante l'imbottigliamento. Infatti, durante questo processo sia che il vino venga versato lungo le pareti o direttamente sul fondo si ossigenerà di una quantità variabile di gas fra 0,2 e 1,5 mL_{O₂}/L.

4.2 La somministrazione controllata di ossigeno

Questa tecnica è caratterizzata dalla somministrazione in modo continuo di una dose definita di ossigeno in un arco di tempo più o meno lungo. L'apporto può anche essere in dose singola, anche se gli effetti che si avranno saranno più simili a quelli dati da un rimontaggio o da un travaso.

Questa tecnica viene comunemente chiamata "micro-ossigenazione", ma di per sé questa denominazione è errata. Questa parola descrive solo una delle due tecniche per la somministrazione dell'ossigeno. La distinzione fra queste avviene in base alla quantità data sull'unità di tempo, avremo quindi:

- La macro-ossigenazione, in cui l'apporto di ossigeno avviene in un breve arco di tempo e viene solitamente misurato in mg_{O₂}/L/giorno.
- La micro-ossigenazione definisce invece una somministrazione in piccole dosi continue di ossigeno in lungo tempo, misurato solitamente in mg_{O₂}/L/mese.

L'apporto razionale e controllato dell'ossigeno ha i seguenti obiettivi:

- Stabilizzazione e incremento del colore
- Stabilizzazione e incremento degli aromi fruttati
- Prevenzione degli odori solforati
- Gestione regolare della fermentazione alcolica
- Riduzione dell'astringenza
- Riduzione delle sensazioni vegetali
- Aumento dell'armonia sensoriale
- Apertura olfattiva su vini "chiusi"

| Fase | Durata degli apporti | Quantità di O ₂ apportata | |
|--|----------------------|--------------------------------------|------|
| | | mg/L/mese | mg/L |
| Post fermentativa - vino feccioso | 15 giorni | 86 | 43 |
| | 2 giorni | 171 | 11,5 |
| | 3 giorni | 100 | 10 |
| | 10 giorni | 86 | 29 |
| Dopo travaso prima della fermentazione malolattica | 10 giorni | 14 | 5 |
| Affinamento | 16 mesi | 2 | 32 |
| | | 5 | 80 |
| | | 7 | 112 |

Tabella 4. Quantità medie di somministrazione di ossigeno

4.2.1 La macro-ossigenazione in fermentazione alcolica

Come è stato riportato precedentemente, i lieviti necessitano di piccole dosi di ossigeno per poter mantenere una certa elasticità della membrana cellulare e poter così resistere meglio al mezzo in fermentazione e, soprattutto, all'alcol. Per evitare i rischi di blocchi fermentativi o che l'apporto venga totalmente consumato dalle polifenolossidasi, si deve individuare il miglior momento in cui i lieviti necessitano maggiormente di ossigeno, avendo così la certezza che la maggior parte venga utilizzata dai lieviti. Si è dimostrato che il momento migliore per fornirlo è a circa 1/4 della fermentazione, usando circa 5-10 mg/L, somministrandolo in più dosi attraverso una macro-ossigenazione, o tramite unica dose.

Per avere un buon risultato sarà necessario:

- considerare la reattività del mosto all'ossigeno, con un test di tenuta all'aria, per verificare eventuali rischi ossidativi;
- seguire la fermentazione ed essere certi che al momento di somministrazione la fermentazione sia attiva;
- valutare tutte le future somministrazioni, per evitare eccessi di ossigeno.

4.2.2 La macro-ossigenazione in macerazione

È noto che la macerazione, durante la quale avviene anche la fermentazione alcolica, sia una fase in cui i lieviti vengono messi in condizioni molto difficili: alte temperature, poco azoto assimilabile ed elevate concentrazioni di zuccheri. L'ossigeno avrà come obiettivo dunque di supporto all'attività dei lieviti. Allo stesso momento viene anche usato per la stabilizzazione del colore, ottenendo vini rossi con un colore più intenso e più duraturo nel tempo. La base polifenolica è in ogni caso fornita dalle uve, che dovranno essere in un buono stato sanitario e aventi una buona maturazione.

Per far sì che il vino finito mantenga o incrementi le caratteristiche di partenza si può da una parte usare quelle tecniche che portano a una maggiore estrazione dei composti desiderati durante la macerazione, dall'altra gestire e controllare i processi di stabilizzazione del potenziale polifenolico. Gli antociani sono insolubili in soluzioni idroalcoliche come il vino, dunque durante la fermentazione queste molecole cromatiche tenderanno a precipitare. Si dovrà stabilizzare questi composti prima che vengano persi. La stabilizzazione avviene principalmente per condensazione fra tannini e antociani, specialmente attraverso ponte etanale. Idealmente il rapporto antociani:tannini è pari a 1:4 così da avere la massima polimerizzazione: un rapporto a favore degli antociani causerebbe un'eccessiva ossidazione di questi.

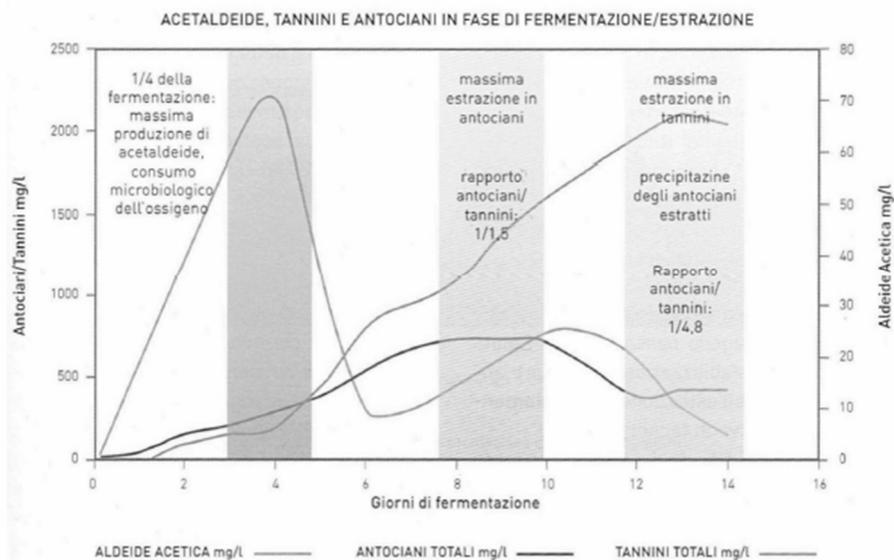


Figura 9. Relazione fra estrazione di antociani e tannini e produzione di etanale

Analizzando i periodi di massima concentrazione fra i tre composti (antociani, tannini, etanale) durante la fermentazione, si ha che inizialmente la massima produzione di etanale è nei primi giorni, il massimo di estrazione di antociani è dopo 8 giorni, e la massima estrazione di tannini dopo 12 giorni. Dunque il rapporto antociani:tannini al massimo dell'estrazione antocianica è di 1:1.5, troppo bassa perché possa avvenire efficacemente la condensazione, mentre si ottiene il giusto rapporto (circa 1:4.8) quando ormai la concentrazione di colore sta diminuendo. Si sono pensate varie soluzioni, come ritardare la fermentazione in modo tale che si mantenga più a lungo una soluzione alcolica in cui gli antociani sono solubili, oppure

aggiungendo tannini esogeni nelle prime fasi di estrazione, così da equilibrare precocemente il rapporto antociani:tannini. Questi composti stabili si formeranno tramite macro-ossigenazione soprattutto quando saranno presenti antociani e tannini reattivi, presenti specialmente durante la fermentazione. Si deve però considerare che l'ossigeno verrà usato per la polimerizzazione solamente dopo la metà della fermentazione alcolica, quando i lieviti non lo consumerà in dosi elevate per il suo metabolismo.

Si possono definire tre situazioni per definire i dosaggi di ossigeno ideali in base alla durata della macerazione e dei substrati coinvolti:

- In macerazione breve, con svinatura precoce, la dose di ossigeno verrà usata prevalentemente dai lieviti per la condensazione tannini e antociani, se il rapporto 1:4 sarà equilibrato dall'aggiunta di tannini esogeni.
- In macerazione media, l'ossigeno verrà usato prima dai lieviti, seguiti poi dalle parti solide sospese e infine da tannini e antociani per la loro polimerizzazione.
- In macerazione lunga, il consumo dovuto ai lieviti è basso, anche se da parte delle fecce e dei solidi sospesi sarà comunque elevato. I tannini e gli antociani inizieranno a condensare attraverso ponte etanale. Si ha anche il rischio di azione da parte di batteri acetici nel cappello, a seguito di un aggiunta sbagliata di ossigeno, contribuendo ad un aumento di acidità volatile.

4.2.3 La micro-ossigenazione in fase post-fermentativa

Dopo la fine della fermentazione alcolica l'obiettivo della micro-ossigenazione sarà quella di continuare a raggiungere la massima stabilità dei composti estratti nel minor tempo possibile. In questa fase la condensazione tramite ponte etanale sfrutterà sia l'etanale prodotta dall'ossidazione dell'etanolo, ma anche quella che viene prodotta dai lieviti stessi. Anche la dotazione iniziale di antociani liberi, dunque reattivi, sarà un fattore molto importante. Questa fase è più importante per la stabilizzazione rispetto a quella che avverrà dopo la fermentazione malo-lattica, perché ci saranno grandi probabilità che gli antociani liberi precipitino e l'etanale sia legato permanentemente all'anidride solforosa, quindi non più disponibile per la reazione di polimerizzazione.

Inoltre l'anidride solforosa può a sua volta bloccare la formazione di perossidi e riportare i polifenoli nella forza ridotta, impedendo così le reazioni con gli antociani. Si è dimostrato sperimentalmente che aumentando le dosi di solforosa la formazione di composti colorati stabili è minore, fino a raggiunge una dose limite (circa 200mg/L di SO₂), in cui un'ulteriore aggiunta non provocherà la diminuzione della polimerizzazione. Siccome per la stabilizzazione il periodo compreso fra la fine della fermentazione alcolica e l'inizio di quella malo-lattica è molto importante, sono stati proposti vari metodi per prolungare questo periodo di tempo senza l'uso della SO₂, come la sostituzione con il lisozima, per ritardare la fermentazione malo-lattica e riprenderla successivamente con batteri selezionati

La macro-ossigenazione è realizzata attraverso il contatto dell'ossigeno con l'aria attraverso i rimontaggi o l'aerazione ricevuta durante il riempimento delle botti.

| | Massimo | Minimo |
|-------------------------------------|---------|--------|
| Macerazione prefermentativa | 8 | 5 |
| Fermentazione alcolica (rimontaggi) | 60 | 30 |
| Macerazione postfermentativa | 4 | 1 |
| Svinatura | 6 | 4 |
| Vinificazione complessiva | 78 | 40 |

Tabella 5. Apporto di ossigeno nel corso della vinificazione.

4.2.4 La micro-ossigenazione in affinamento

L'affinamento dei vini destinati all'invecchiamento avviene tradizionalmente nelle botti in legno. A differenza delle vasche d'acciaio, questo tipo di contenitore è attivo nei confronti del legno, consentendo una maggiore stabilizzazione e miglioramento organolettico.

In questa fase, il fabbisogno in ossigeno dipende molto dal contenuto del vino in fecce in sospensione, dalla concentrazione di polifenoli, metalli e dallo stato iniziale delle uve (santità e maturazione). In questo caso non è solo necessario dosare attentamente l'ossigeno, in minor dose di quanto veniva fornito nelle fasi precedenti (somministrandone troppo poco, però, c'è il rischio di fenomeni di riduzione), ma anche il tempo in cui verrà fornito. In questa fase l'ossigeno non verrà consumato dalle fecce, perché attraverso i travasi parte di questa, la più grossolana, viene perduta. Il consumo però sarà dovuto principalmente dai polifenoli e dai polisaccaridi. La pratica migliore per omogeneizzare la massa e permettere un consumo uniforme dell'ossigeno, evitando riduzioni sul fondo, è il "batonnage".

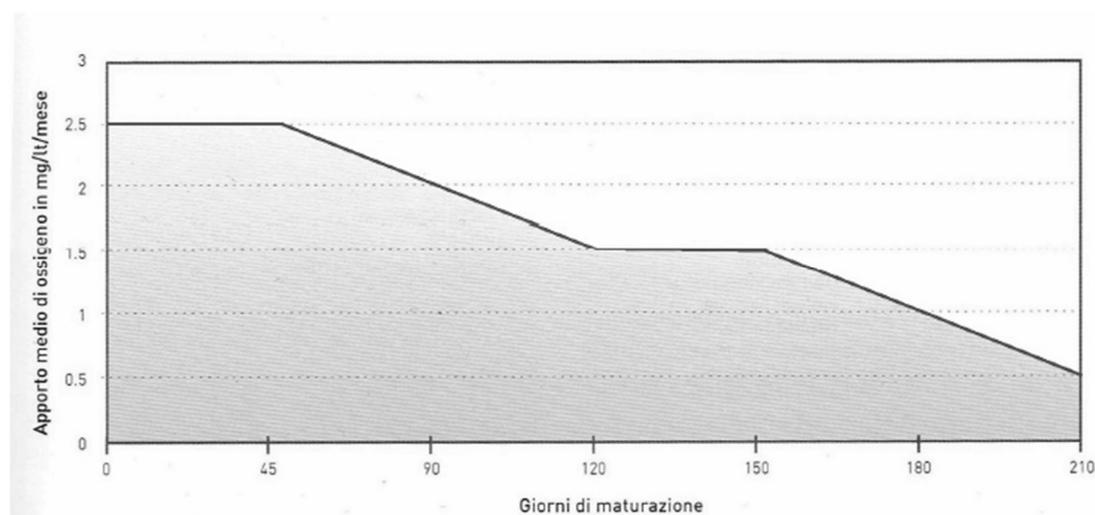


Figura 10. Consumo di ossigeno nel corso dell'affinamento.

Il tappo in sughero permette l'entrata dell'ossigeno nella bottiglia. Non è un fenomeno provocato da qualche lavorazione, ma è la conformazione naturale del sughero che permette questo scambio gassoso. Osservando la sezione di un tappo, questo presenta della porosità, per la presenza sulla cortecchia delle lenticelle, necessarie alla quercia per portare ossigeno alle cellule vive sottostanti. La chiusura in questo modo permette sì che il vino non fuoriesca, ma anche una continua evoluzione all'interno della bottiglia. Il cambiamento non incide molto sui vini giovani, ma di più in quelli da invecchiamento, specialmente rossi. Infatti, è consigliabile che un vino rosso da lungo invecchiamento non sia tappato con chiusure sintetiche (tappi in polimeri plastici o a corona), ma venga utilizzato il tappo in sughero, specialmente del tipo "monopezzo". L'ossigeno dunque penetra in piccole quantità (circa 1 mL/anno) nella porosità del tappo per l'azione "a pompa" del vino contenuto nella bottiglia: quando le temperature calano, il volume diminuisce e la sottopressione richiama ossigeno all'interno; quando le temperature aumentano, il volume incrementa e la sovrappressione tende a far fuoriuscire l'ossigeno. Le chiusure in altro materiale possono invece creare dei problemi legati alla penetrazione o no dell'ossigeno: i tappi "a vite" per la loro aderenza impediscono del tutto all'ossigeno di entrare, dunque non solo manca l'evoluzione del vino, ma può andare incontro a riduzione; il tappo in silicone permette invece un'entrata maggiore di ossigeno, quindi c'è rischio di elevate ossidazioni.

| | Fusto | Vasca |
|---------------------------------------|---|------------|
| Affinamento in fusto nuovo (16 mesi)* | da 27 a 60 | 0 |
| Affinamento in fusto usato (16 mesi) | da 15 a 20 | |
| Travasi | da 5 a 25 | da 10 a 25 |
| Colmature | da 3 a 12 | da 3 a 12 |
| Pompaggio | da 5 a 10 | da 5 a 10 |
| Trasferimento (collaggio) | 7 | 12 |
| Filtrazione | 4 | 8 |
| Imbottigliamento | 3 | 3 |
| Affinamento complessivo | Fusto usato da 42 a 81 Fusto nuovo da 54 a 121 | da 41 a 70 |

Tabella 6. Apporto di ossigeno durante l'affinamento

4.2.5 Correzione di alcuni difetti con la micro-ossigenazione

Alcuni tioli o pirazione sono caratteristici di alcune varietà, come il Sauvignon, Cabernet franc e Cabernet sauvignon, e forniscono sentori vegetali, aromi varietali in questi vitigni. Un eccessivo sentore vegetale però diventa sgradevole, anche perché spesso sono correlati ad un'elevata astringenza e amaro in bocca. I sentori sgradevoli possono essere ridotti o eliminati attraverso abbinamento del legno (sia come botte, che come "staves") con la micro-ossigenazione. I primi che verranno a essere eliminati sono gli aromi vegetali, seguiti poi dalla diminuzione dell'astringenza e del carattere amaro. In altri casi questi caratteri sono da preservare, come nel caso del Sauvignon.

Altro difetto molto comune è il "ridotto", che può avere diverse origini:

- di natura fermentativa, a causa dello stress dei lieviti;
- di natura enzimatica, per la presenza in post-fermentazione di alcuni enzimi dei lieviti ancora attivi;
- di natura chimica, quando l'ambiente diventa troppo riduttivo. Si hanno dunque la formazione di composti.

I composti con soglia di percezione minore vengono definiti "composti solforati leggeri". Tipico di questo gruppo è H_2S , con il tipico odore di uova marce. Questi composti devono essere eliminati velocemente, per evitare reazioni che porterebbero a composti peggiori organoletticamente. Queste molecole però sono facilmente eliminabili grazie a qualunque aerazione, sia tradizionale, come un rimontaggio all'aria, sia attraverso una somministrazione mirata di ossigeno (una macro-ossigenazione di 2-3 giorni è spesso più che sufficiente).

Il secondo gruppo che ha una soglia di percezione maggiore sono i "composti solforati pesanti". In questo gruppo troviamo molecole come il metionolo e alcuni mercaptani. Queste molecole non possono essere eliminate tramite la somministrazione di ossigeno o un arieggiamento. Sarà dunque necessario far sì che le condizioni dell'ambiente non siano favorevoli alla loro comparsa. Si dovrà quindi mantenere un ambiente riduttivo non troppo elevato, somministrando ossigeno in dosi tali da mantenere nelle giuste condizioni il potenziale redox ed evitare una fecciosità troppo elevata nel mosto in fermentazione.

4.2.6 Possibilità di utilizzo della micro-ossigenazione su vini bianchi

Finora si è valutato l'uso dell'ossigenazione sui vini rossi. I vini bianchi, infatti, per la minore presenza di polifenoli sono molto più soggetti alle ossidazioni e questa tecnica è sempre vista in maniera negativa applicata su questa tipologia di prodotti. Da alcuni anni però si è sviluppata l'idea di applicare l'ossigenazione anche in questi vini. Si deve però sempre ricordare che questi vini sono molto delicati verso i fenomeni ossidativi, quindi ogni aggiunta dovrà essere ben dosata, per evitare la formazione di composti ossidativi sgradevoli.

L'utilizzo dell'ossigeno è possibile fin dagli inizi della lavorazione con la tecnica dell'iperossigenazione. Questa prevede l'ossidazione spinta del mosto, in modo tale che tutti i composti potenzialmente ossidabili reagiscano con l'ossigeno e vengano asportati preventivamente, in modo tale che nei processi di vinificazione successivi si abbia un bassissimo rischio di ossidazioni per mancanza di substrati.

L'ossigeno è benefico per le cellule di lievito, che lo usano nei processi di formazione della membrana cellulare, mantenendo attivo ed efficiente il proprio metabolismo, in ogni tipo di vinificazione adottato, anche in riduzione. La somministrazione di circa 5mg/L di ossigeno a 1/4 della fermentazione, insieme a una giusta nutrizione azotata permettono sia una buona conduzione del processo fermentativo, sia un minore rischio di comparsa di solfuri.

La tecnica della micro-ossigenazione nei vini bianchi è spesso abbinata all'affinamento "sur lies". La tecnica prevede che il vino passi un periodo di tempo a contatto con le fecce fini di fermentazione, rilasciando molte sostanze, come polisaccaridi e mannoproteine, oltre a favorire il processo di autolisi delle cellule o batteri. In questa situazione il consumo di ossigeno maggiore è provocato dalla presenza delle fecce stesse. L'obiettivo sarà quello di prevenire la creazione di un ambiente fortemente ridotto, che causerebbe la formazione di composti solforati, attraverso la somministrazione di ossigeno. Si ha così l'instaurarsi di un equilibrio fra la riduzione causata dal consumo di ossigeno da parte delle fecce e l'ossidazione dovuta all'evoluzione dei composti colorati e tannici. Le fecce verranno risospese periodicamente attraverso la tecnica del "batonnage", che ha come secondo effetto quello di equilibrare il potenziale redox all'interno della botte. Il dosaggio di ossigeno sarà variabile in funzione della quantità di fecce e dall'attitudine della varietà ad essere affinata con questa tecnica: mediamente le dosi sono molto basse e variano da 0.2 a 1 mg/L/mese. Durante il periodo di affinamento il quantitativo di ossigeno necessario calerà nel tempo. Si deve anche tenere conto che la polimerizzazione dei composti fenolici è più lenta rispetto al consumo di ossigeno da parte delle fecce, rallentando il processo di maturazione del vino. Dunque si dovrà tener conto non solo della quantità di fecce, ma anche della freschezza del vino. I vini ottenuti saranno più morbidi e "grassi" con aromi più fruttati, rimediando anche a macerazioni pellicolari che hanno portato ad un aumento di tannini, quindi di astringenza. Inoltre permettono di ridurre le note amare di alcuni vini bianchi.

L'uso della micro-ossigenazione nei vini bianchi può essere anche svolta in vista della produzione di vini base per la spumantificazione. Si è valutato che l'uso della micro-ossigenazione prima della fermentazione su mosti di uve rosse vinificate in bianco, come nel caso del Pinot noir, possa ridurre la quantità di colore, senza dover ricorrere in alcuni casi all'uso del carbone decolorante. Può essere anche utilizzato prima della rifermentazione. In queste condizioni i lieviti sono presenti in un mezzo già sfavorevole al loro sviluppo e l'aggiunta di ossigeno può aiutare le cellule ad adattarsi meglio. Nelle rifermentazioni in bottiglia l'ossigeno viene fornito durante la preparazione del piede di fermentazione, in modo tale che le membrane siano già pronte allo stress che subiranno. In autoclave il problema è minore, perché è comunque possibile l'uso di micro-ossigenatori che possano contrastare la pressione interna alla vasca.

4.3 Il micro-ossigenatore

Per fornire l'ossigeno al vino, è necessario innanzitutto di un impianto adeguato di micro-ossigenazione. Non è da confondersi con l'arieggiatore: questo non fornisce ossigeno all'aria, ma, con la movimentazione della massa, permette di attuare l'iper-ossidazione.

Si può generalizzare lo schema di un impianto valutando i componenti che lo costituiscono:

- Bombola di ossigeno.
- Riduttore di pressione (la bombola ha mediamente 200 atm; l'erogazione è portata a 5-6 bar).
- Dosatore, che misuri le dosi di ossigeno da erogare.
- Diffusore poroso, che permetta l'uscita del gas nel mezzo.

L'impianto dovrà soddisfare i seguenti requisiti:

- Dosare l'ossigeno in maniera esatta e controllata.
- Disciogliere tutto l'ossigeno erogato nella massa.

Si possono classificare gli apparecchi di micro-ossigenazione come segue:

- Micro-ossigenatori con camera a volume variabile: si basano sul volume della camera di dosaggio; a condizioni di temperatura e pressione costanti, all'aumentare del volume, aumentano le moli di gas erogati.
- Micro-ossigenatori a membrana: la diffusione dell'ossigeno avviene attraverso una membrana, attraverso cui, a pressioni diverse, esce quantità differenti di gas.
- Micro-ossigenatori a flusso: la quantità da erogare è impostata attraverso un flussimetro.
- Micro-ossigenatori a volume costante: la camera di dosaggio ha sempre lo stesso volume, la quantità di gas da erogare è stabilita da un sistema di valvole.

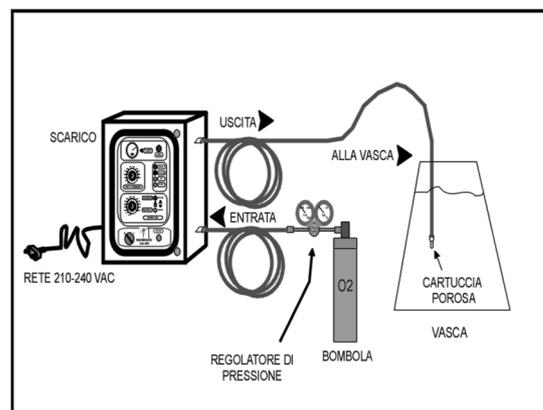


Figura 11. Schema funzionamento micro-ossigenatore

4.3.1 Funzionamento del dosatore

Il componente che ha maggior peso è il dosatore. Infatti è attraverso questo che l'ossigeno viene erogato nelle giuste dosi in un flusso continuo. È un macchinario che, attraverso un sistema elettrico, riesce a dosare l'ossigeno. La quantità erogata si basa su un calcolo che fa riferimento alla legge fondamentale dei gas:

$$PV = nRT$$

Dove:

- P è la pressione del gas
- V è il volume del gas
- n è il numero di moli
- R è la costante dei gas (8.31J/mol·K)
- T è la temperatura

Il dosatore calcola il numero di moli di ossigeno che è stato impostato di erogare, dunque le variabili sono il volume, la pressione e la temperatura. Sarà dunque necessario misurare tutte le variabili perché la dose che erogherà sia quella esatta.

4.3.2 Caratteristiche del diffusore

Il diffusore è in materiale ceramico o acciaio posto a pochi centimetri dalla vasca, in modo tale che non si intasi con le fecce, e deve produrre bollicine molto fini. Una bolla grossa raggiungerà troppo rapidamente la superficie, scoppiando. Questa bolla non dissolverà alcun gas nel vino, ma vi sarà solo una perdita. Una bolla fine, invece, sarà capace di rilasciare gas nella massa liquida. Una micro-bolla però non rimarrà piccola sempre: si può avere il caso che più bollicine si uniscano fra loro formando una macro-bolla, che, come precedentemente detto, non ha alcuna utilità. Il diffusore dovrà quindi essere in grado di creare delle piccole bolle che si combinino a formarne altre di grandi dimensioni.

La tipologia del diffusore dipende dalla grandezza della vasca e dal tipo di dosaggio scelto (micro- o macro-ossigenazione). Si possono trovare:

- Diffusori cilindrici in acciaio;
- Diffusori cilindrici in ceramica;
- Diffusori piatti in ceramica.



Figura 12. Differenti tipi di diffusori

La tipologia di materiale del diffusore viene scelta in base alle caratteristiche che conferisce all'erogazione: la ceramica permette di creare bolle molto fini, quindi è adatta alle vasche di piccole dimensioni; l'acciaio invece permette l'erogazione di bolle più grandi, quindi è adatta alle vasche di grandi dimensioni.

La forma del diffusore invece è tipicamente cilindrica, ma ha lo svantaggio che potrebbe indurre la creazione di macro-bolle. Si è provato a cambiare la forma di questi e risulta vantaggiosa la forma piatta, perché crea delle colonne di bollicine che non si combinano fra loro.

È comunque di fondamentale importanza che il diffusore venga accuratamente lavato a fine utilizzo, sia per impedire l'intasamento dei micro-pori, sia per evitare che diventi un terreno per la proliferazione di batteri o muffe.

5.0 Conclusioni

La quantità di ossigeno nel vino è molto dinamica e, come si è potuto verificare, molto difficile da misurare, perché è un dato reale, ottenuto solo effettuando un'analisi "in loco". La conoscenza della quantità di ossigeno disciolto permette di saper gestire e prevedere alcune reazioni di ossidoriduzione che avvengono nel vino. Sono molti i substrati che prendono parte a questo tipo di reazioni. L'ossidazione di alcune sostanze, come i composti aromatici, i polifenoli, la stessa SO_2 , può comportare una diminuzione della qualità per la formazione di composti organoletticamente sgradevoli o la perdita di protezione da agenti microbiologici. Per questi motivi l'ossigeno e tutti i composti ossidanti nel vino sono considerati negli ultimi decenni molto nocivi per la qualità del vino. Negli ultimi anni però si è visto che queste sostanze, se gestite in modo controllato, possono innescare delle reazioni che incrementano notevolmente la qualità dei vini. Sia un vino bianco, che un vino rosso, durante la fase di fermentazione necessitano dell'ossigeno, perché i microorganismi in essi contenuti giovano della sua presenza, evitando che la fermentazione sia stentata o si arresti, dando deviazioni fermentative con produzione di prodotti secondari sgradevoli. I vini rossi, derivanti da uve aventi bassa concentrazione di polifenoli, possono sfruttare le ossidazioni per poter permettere la formazione di complessi tannino-antociano stabili nel tempo, incrementando sia la qualità del colore, rimanendo per un periodo maggiore su tonalità rosso intenso-violaceo, sia la sua intensità, sfruttando comunque quella bassa quantità di antociani che nel tempo sarebbero precipitati, spogliando il vino in colore. Quando la dotazione polifenolica è elevata, invece, l'ossigeno permette un ottimo "stabilizzante" per le sostanze contenute, permettendo così che il vino possa mantenere inalterate le sue caratteristiche per anni. Inoltre sui vini rossi, l'ossigeno permette anche di agire sui tannini, ammorbidendoli. È questo, infatti, uno degli obiettivi che durante l'affinamento in botte, grazie alla micro-ossigenazione naturale dovuta al legno, si ottiene, ovvero quello di avere a prodotto finito un tannino più morbido e meno aggressivo, meno verde. Anche l'esaltazione degli aromi e delle componenti dei vini bianchi, molto sensibili alle ossidazioni, sono indirettamente aiutati dalla presenza di ossigeno. Infatti l'affinamento su fecce in assenza totale di ossigeno andrebbe a creare delle situazioni di riduzioni tali da favorire l'omonimo difetto, peggiorando la qualità del prodotto. L'ossigeno in questo caso, dosato in piccolissime quantità, non colpirà le componenti qualitative del vino, ma riequilibrerà il suo potenziale ossidoriduttivo durante l'affinamento, in modo tale che non avvengano effetti di ridotto. La bottiglia, se la tappatura permette il passaggio dell'aria, diventa a sua volta un contenitore attivo per l'evoluzione del suo contenuto, permettendo che il vino dopo molti anni subisca una trasformazione di alcune molecole aromatiche che possono armonizzarsi con il resto del bouquet del vino, migliorandone la qualità. L'ossigeno, dunque, non è una molecola nemica del vino, ma, nelle giuste dosi, può lasciare un segno positivo alla qualità del vino.

Bibliografia

- *“Trattato di enologia I”*, R. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu – Edagricole
- *“Trattato di enologia II”*, R. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu – Edagricole
- *“Ossigeno e vino, dal ruolo dell’ossigeno alla tecnica della micro-ossigenazione”*, A. Biondi Bartolini, F. Cavini, M. de Basquiat – Parsec Edizioni
- *“Chimica enologica”*, L. Usseglio-Tomasset – Ed. AEB Brescia
- *“La misura dell’ossigeno in cantina”*, M. Moutounet – articolo tratto da rivista tecnica