

La maturazione fenolica ed aromatica: i polifenoli ed i precursori d'aroma

Fulvio Mattivi



fondazione banfi

SANGUIS JOVIS
ALTA SCUOLA DEL SANGIOVESE

Niente è per sempre?

In general, one can divide the expected climatic changes during the grape-ripening period into two scenarios: **warmer and dryer** and **warmer and moister**, with **different responses for red and white grape varieties**

Journal of Wine Economics, Volume 11, Number 1, 2016, Pages 181–200
doi:10.1017/jwe.2015.31

Global Climate Change, Sustainability, and Some Challenges for Grape and Wine Production*

Hans R. Schultz^a

Climate change might be threatening our wines

- ✓ There's a number of ways through which warmer temperatures affect vineyards.
- ✓ The entire life cycle of the plants is shifted — they ripen faster and also wither quicker.
- ✓ Higher temperatures also favor pests and pathogens, making it much harder for the farmers to get rid of them.
- ✓ Climate change also brings more unpredictable weather and extreme events. A severe downpour or a hailstorm can ruin an entire year's harvest in mere hours, and this is starting to happen more and more.

<https://www.zmescience.com/science/climate-change-wine-31072017/>

Climate Change Might Not Get Our Wine



Daniel Kish, Negev

<https://www.greenprophet.com/2012/03/climate-change-wine/>

Climate change might make your favorite wine disappear

Wine quality is **only an indicator of future risk** and **we are only in the early stages of a massive ecological shift** that will require a different type of thinking about our environment.

<https://www.businessinsider.com/climate-change-might-make-your-favorite-wine-disappear-2015-7?IR=T>

To improve is to change; to be perfect is to change often
(attributed to Winston Churchill)

***In Italy's Drought-Hit Vineyards,
the Harvest of a Changing Climate***

By Jason Horowitz, Aug. 22, 2017

“Nebbiolo means ‘the wine of the fog’ because you picked the grapes in November,” Michele Reverdito said. “Now we pick in September! The world is changing.”



<https://www.nytimes.com/2017/08/22/world/europe/barolo-italy-wine-climate-change.html>

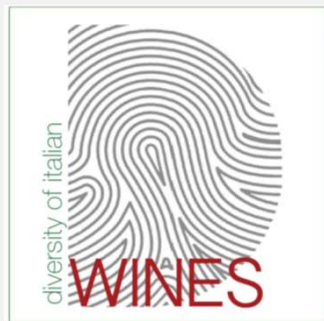
Per cambiare ed
essere pronti ad
interpretare i
cambiamenti,
occorre conoscersi



foto di: Andrea Della Giovampaola

<https://www.touringclub.it/i-paesaggi-del-cibo/prospettiva-di-sangiovese>

Dove si colloca dal punto di vista della composizione il Sangiovese rispetto ad altri vini Italiani?



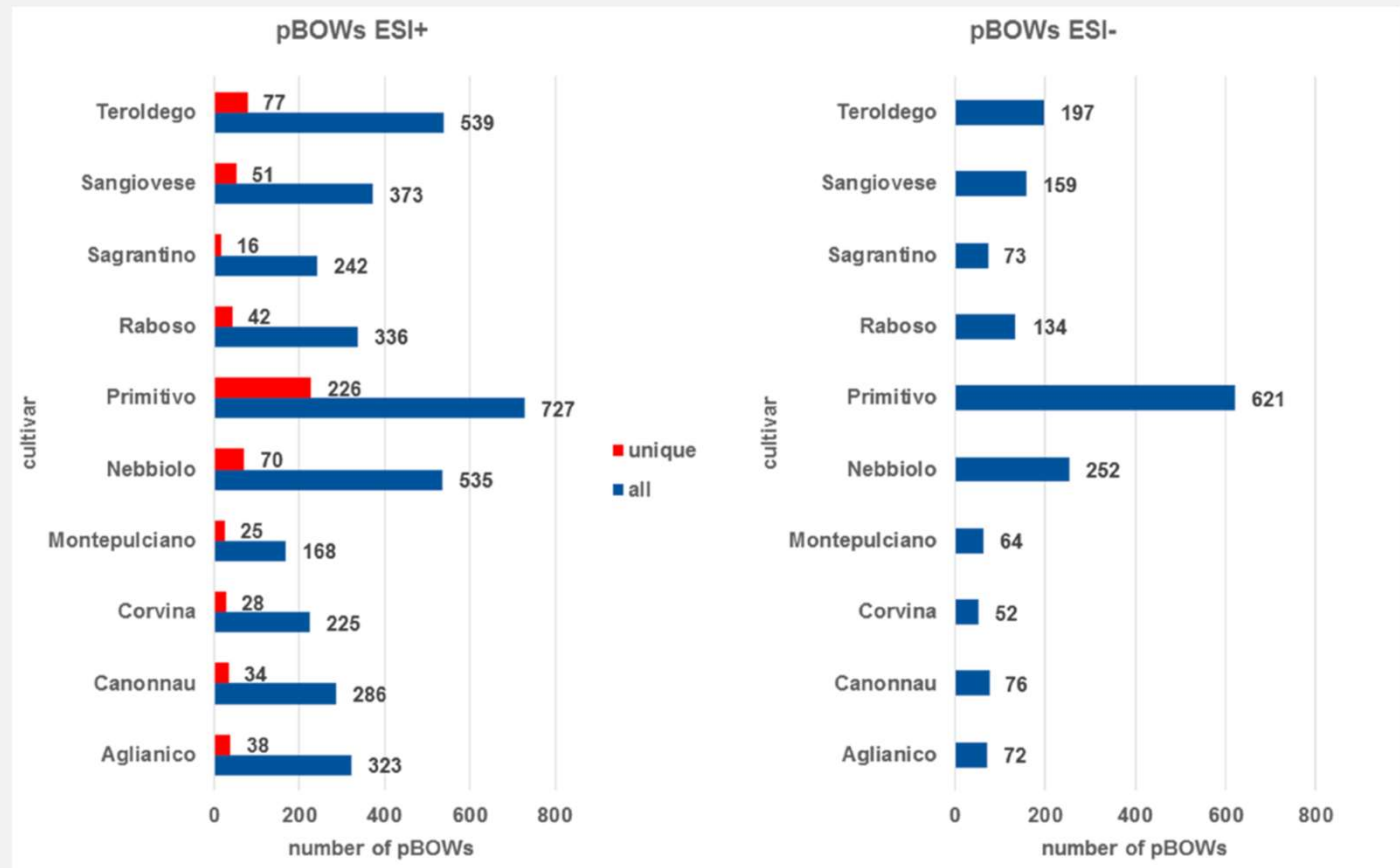
Comparazione su vini giovani della vendemmia 2016, partite aziendali campionate e imbottigliate a primavera 2017 (senza il contributo della botte)



Ogni vitigno italiano presenta una impronta compositiva distintiva!

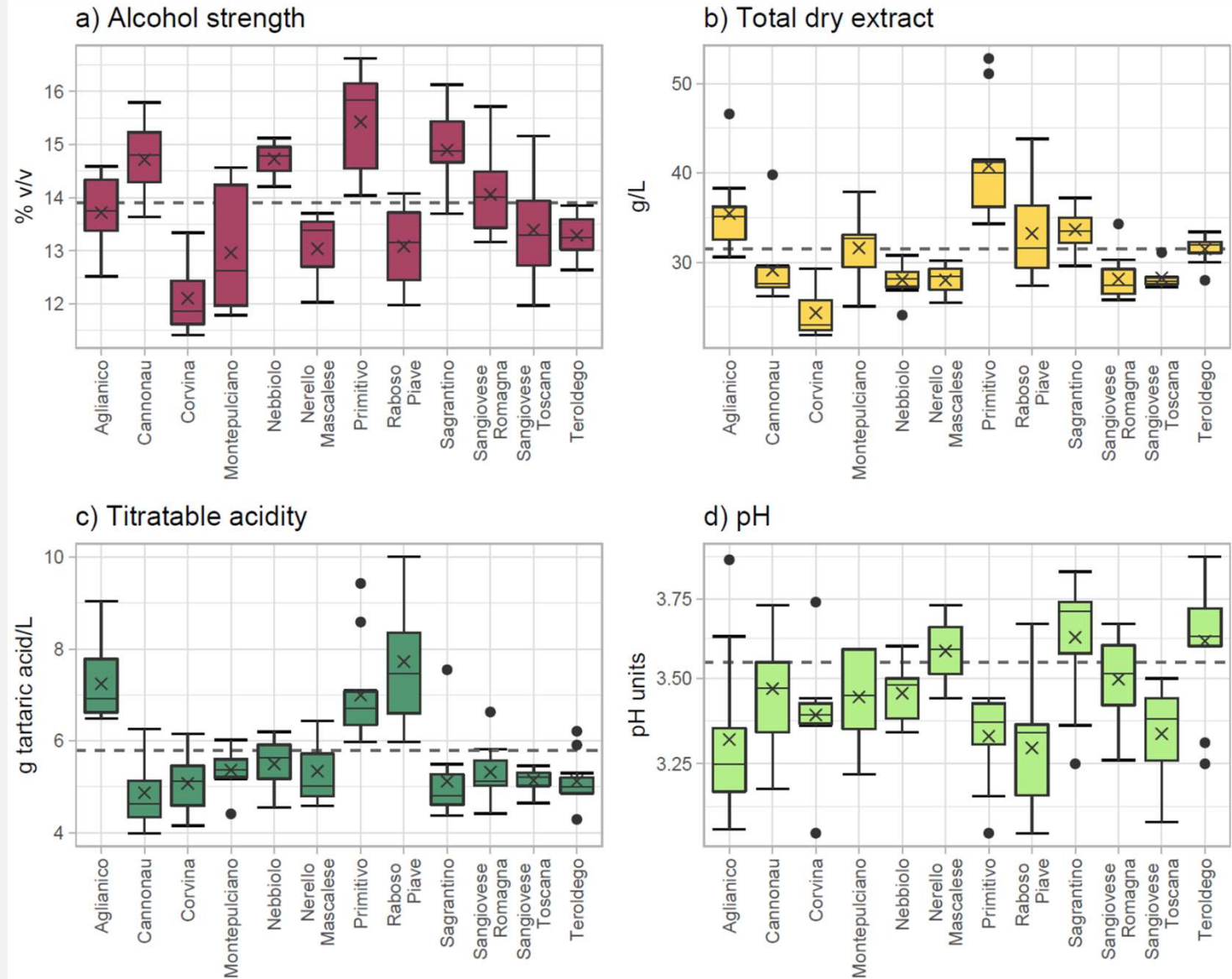
Analisi metabolomica untargeted su 110 vini varietali da 11 varietà, rappresentativi di 12 regioni italiane, alla ricerca dei composti che siano possibili marcatori dei “vini di origine”. Putative biomarkers of origin wines, **pBOWs**

- ✓ Sono riportati in rosso i composti capaci di distinguere un gruppo da tutti gli altri (in ESI+).
- ✓ Il Sangiovese ha una composizione prossima a Nebbiolo, Corvina, Raboso (in ESI+) ed a Nebbiolo e Nerello (in ESI-).
- ✓ E' emersa una forte somiglianza tra vini Sangiovese prodotti in Toscana e Romagna.
- ✓ Il vitigno con il metaboloma più prossimo al **Sangiovese** è il **Nebbiolo**



Composizione generale

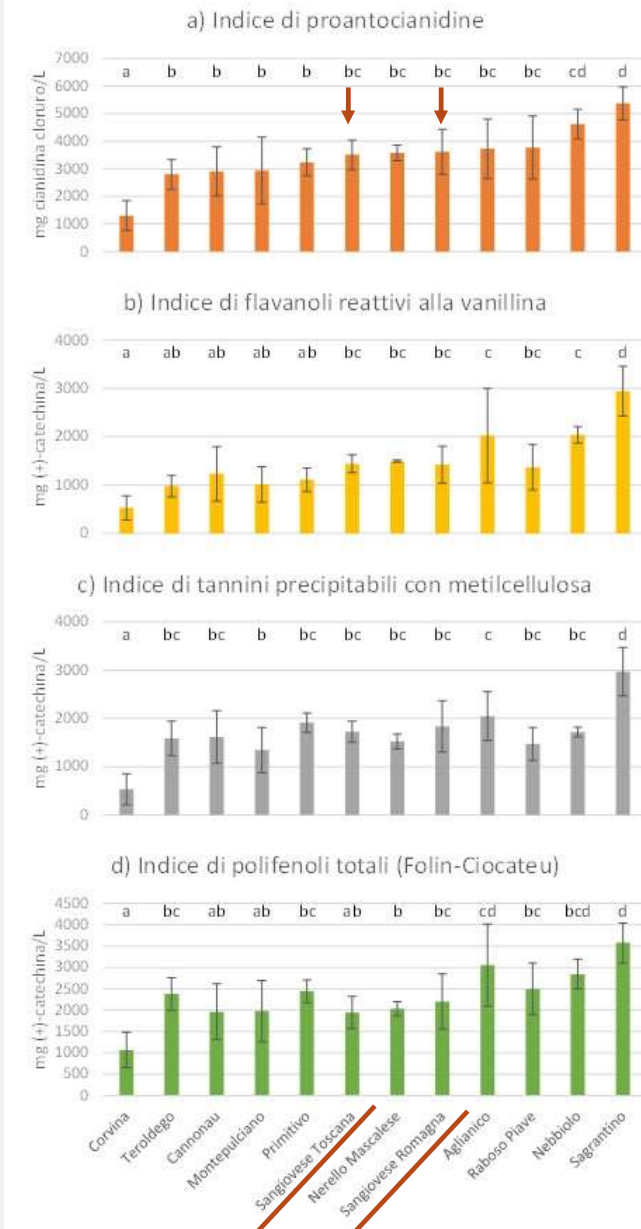
Variabilità dei principali parametri compositivi di base raggruppati per vino



Proantocianidine & polifenoli totali

- ✓ Comparazione dei vari indici dei tannini (proantocianidine, indice di vanillina, indice di metilcellulosa) e del contenuto in polifenoli totali.
- ✓ Dati ordinati per valore crescente di **proantocianidine**

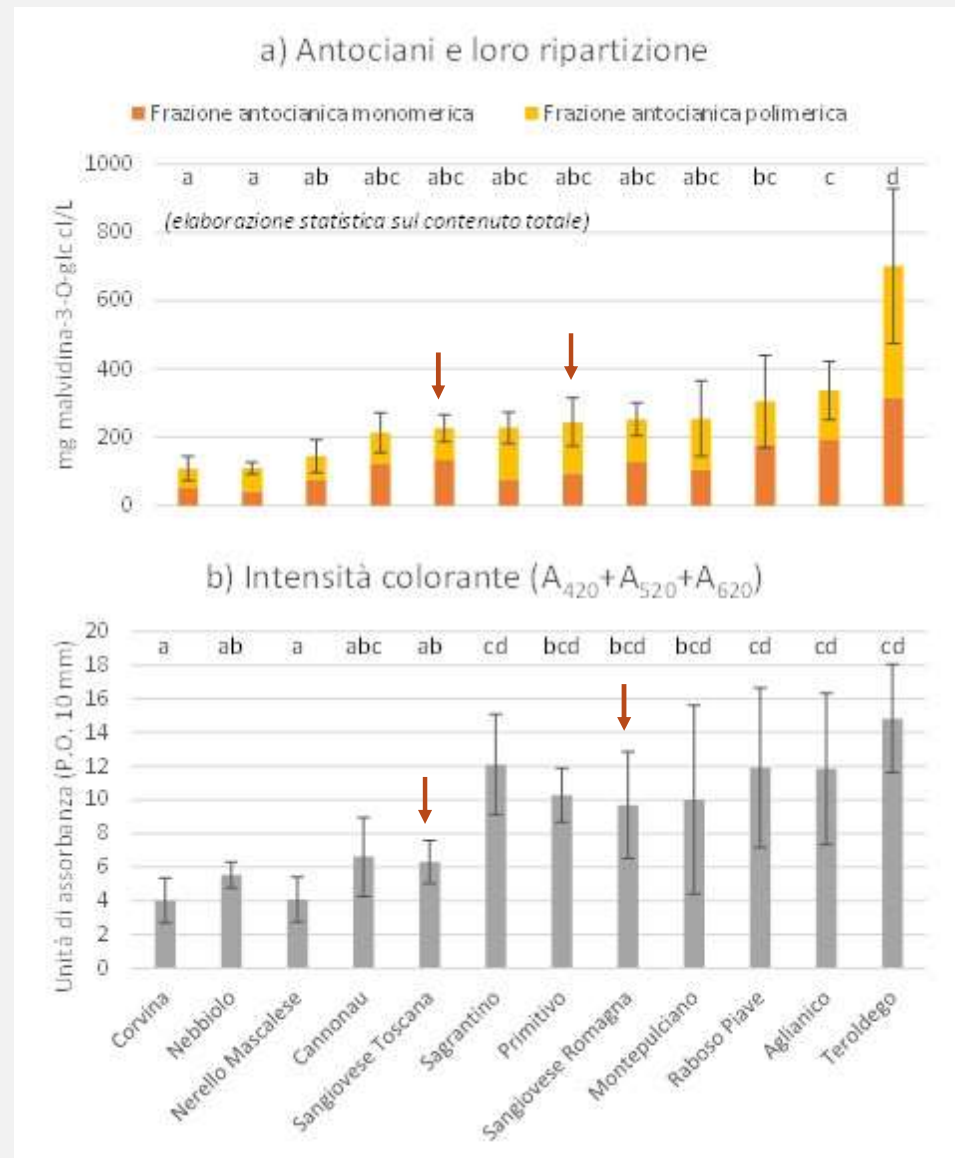
Giacosa S. et al, OICCE TIMES, 88, autunno 2021, in stampa



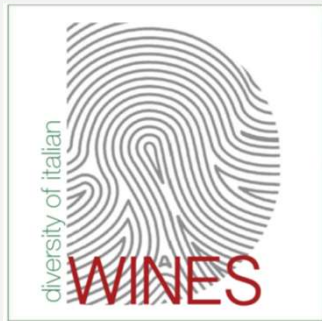
Antociani

- ✓ Comparazione dei contenuti in antociani (monomeri e combinati) e della intensità colorante.
- ✓ Dati ordinati per valore crescente della concentrazione di **antociani**

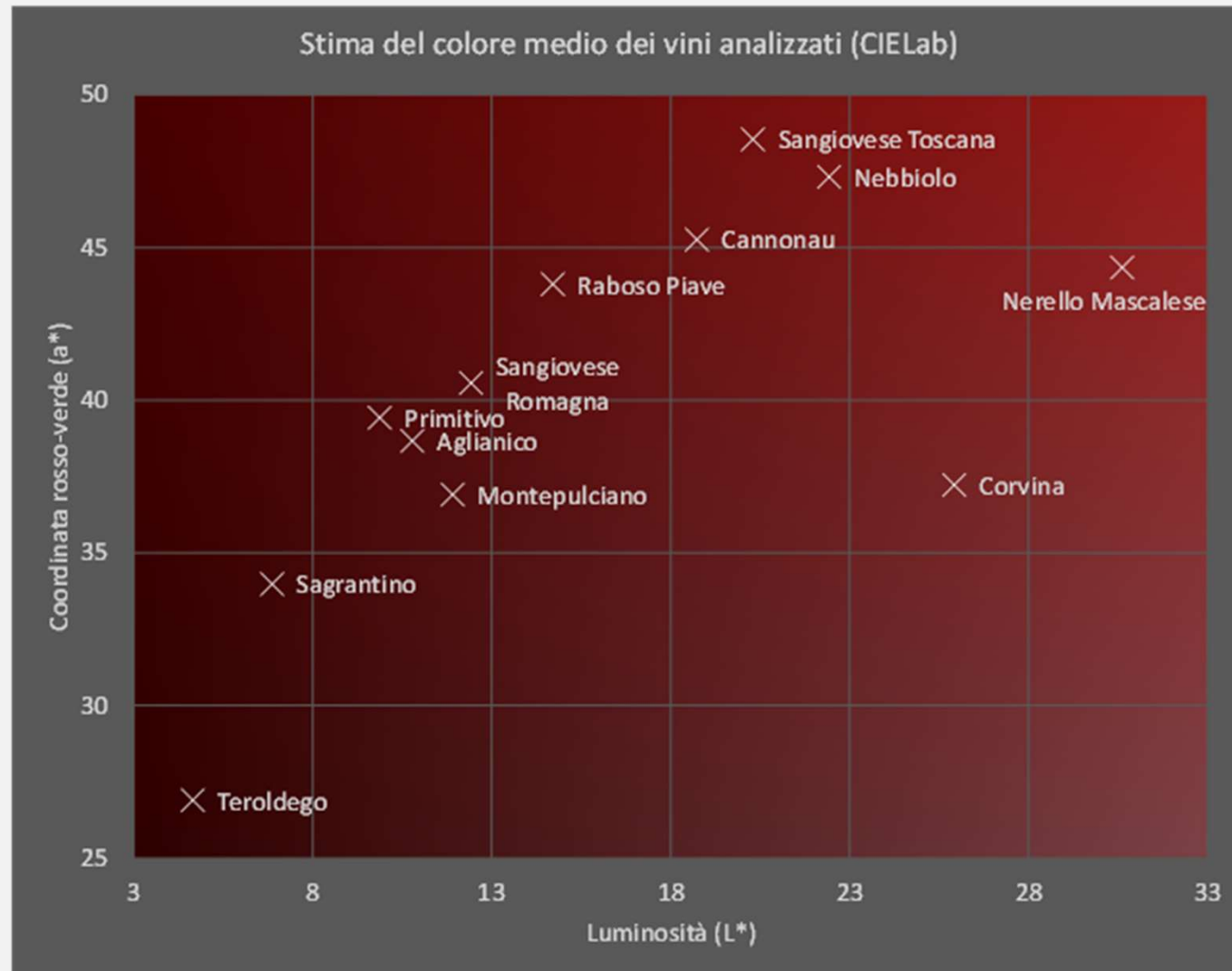
Giacosa S. et al, OICCE TIMES, 88, autunno 2021, in stampa



Parametri CIELab



Comparazione su vini giovani della vendemmia 2016, partite aziendali campionate a primavera 2017 (senza il contributo della botte)



Giacosa S. et al, OICCE TIMES, 88, autunno 2021, in stampa

Definizioni di astringenza e delle sue sub-qualità

Questi risultati sono stati la base per sviluppare una rappresentazione grafica delle caratteristiche di astringenza medie per ciascuna varietà.

Per ogni serie di vini mono-varietali la sub-qualità di astringenza con il valore medio più alto, è stata considerata pari a 100 e i valori delle rimanenti 5 sub-qualità sono stati normalizzati rispetto ad essa. In questo modo, così come per un tipico spettro di massa, abbiamo ottenuto un istogramma denominato “Spettro di astringenza” di un determinato vino mono-varietale, in cui le sei sub-qualità rappresentano i diversi “frammenti” che compongono la sua astringenza globale.

L'importanza relativa di ciascuna sub-qualità è stata rappresentata calcolando il suo contributo relativo in comparazione alla sub-qualità più importante rilevata nei vini appartenenti a quella varietà.

In questo modo abbiamo ottenuto **profili normalizzati che consentono un confronto del contributo medio relativo di ogni sub-qualità all'astringenza tra i diversi vini mono-varietali.**

Gli “Spettri d'astringenza” sono risultati diversi l'uno dall'altro, con **8 vini dominati dall'astringenza secca (Nebbiolo, Raboso, Sangiovese Romagna e Toscana, Sagrantino, Aglianico, Montepulciano, Primitivo), 2 da quella complessa (Cannonau, Teroldego) e 1 dall'acerba (Corvina).**

“Spettri di astringenza” media sviluppati per le tipologie di vini mono-varietali indagati (nero: sub-qualità relative alle sensazioni di astringenza decisa; rosso: sub-qualità relative alle sensazioni di astringenza morbida)

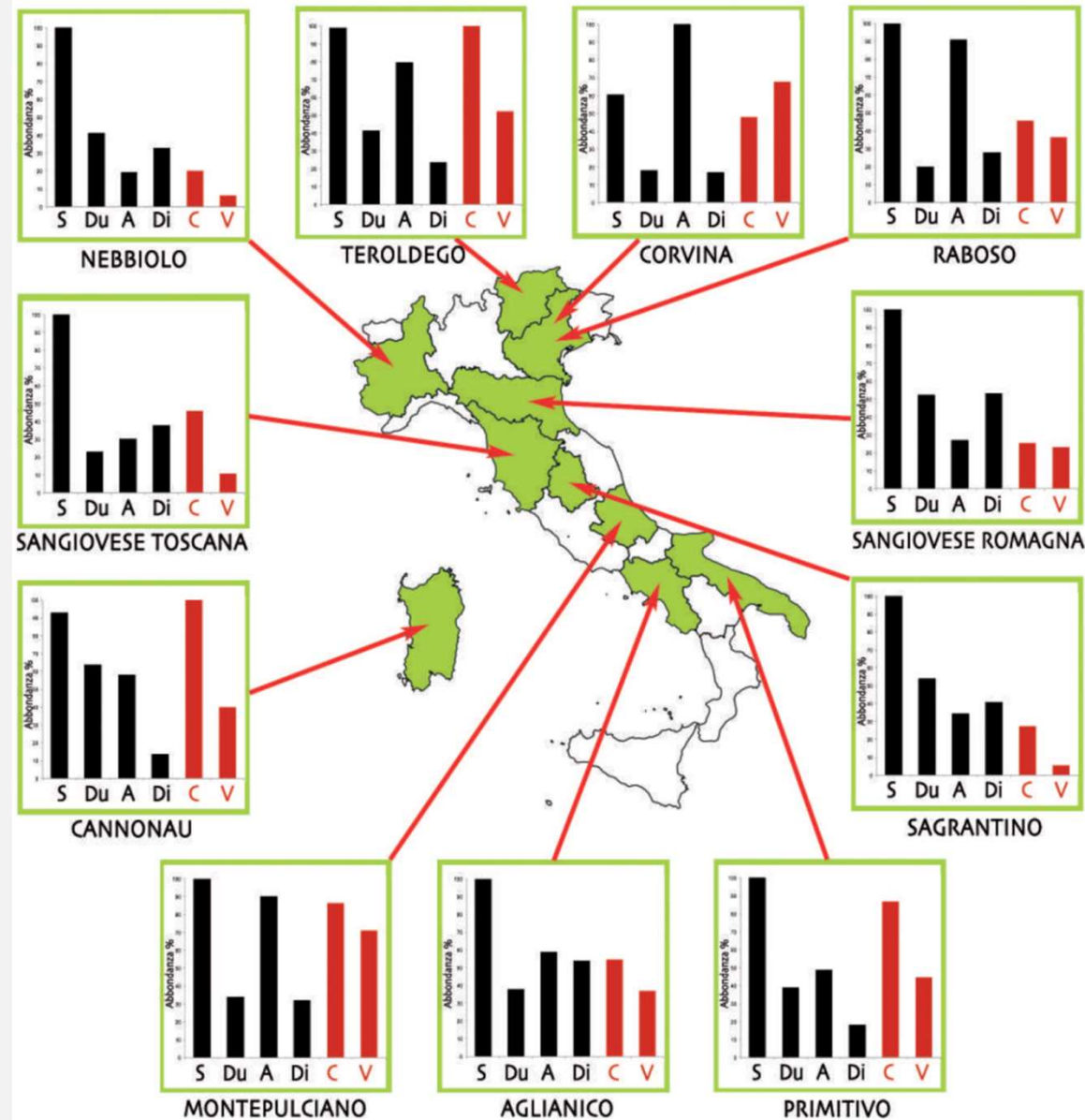
(S=Secco; Du=Duro; A=Acerbo; Di=Dinamico; C=Complesso; V=Vellutato)

- ✓ Nebbiolo, Sagrantino e Sangiovese sono distinguibili per le loro componenti di astringenza decisa ("secca", "dinamica", "dura"),
- ✓ Paragonato al Sangiovese di Romagna, lo spettro di astringenza del Sangiovese toscano è risultato diverso per il maggior contributo relativo della sub-qualità "complessa" e un impatto significativamente più basso delle componenti "duro" e "dinamico".

Piombino P. et al, OICCE TIMES, 83,XXI, estate 2020, 27-33

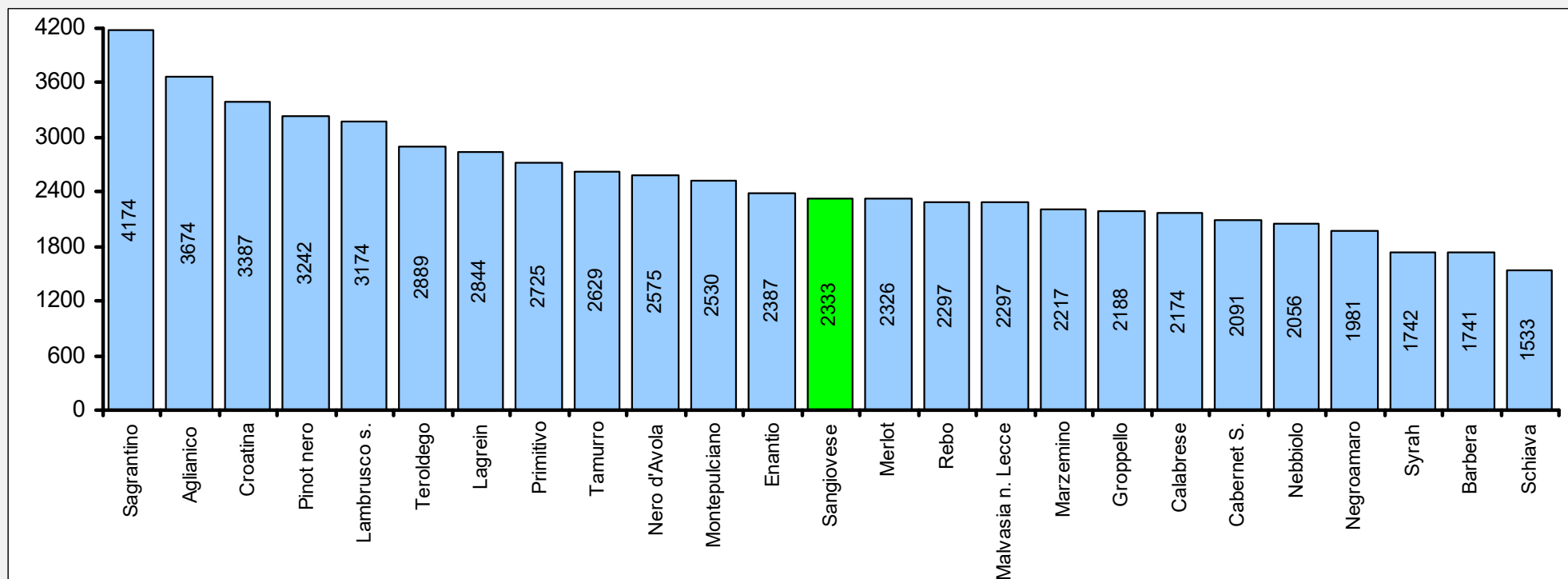
Piombino P. et al, AJGWR 2020,

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/ajgw.12431>





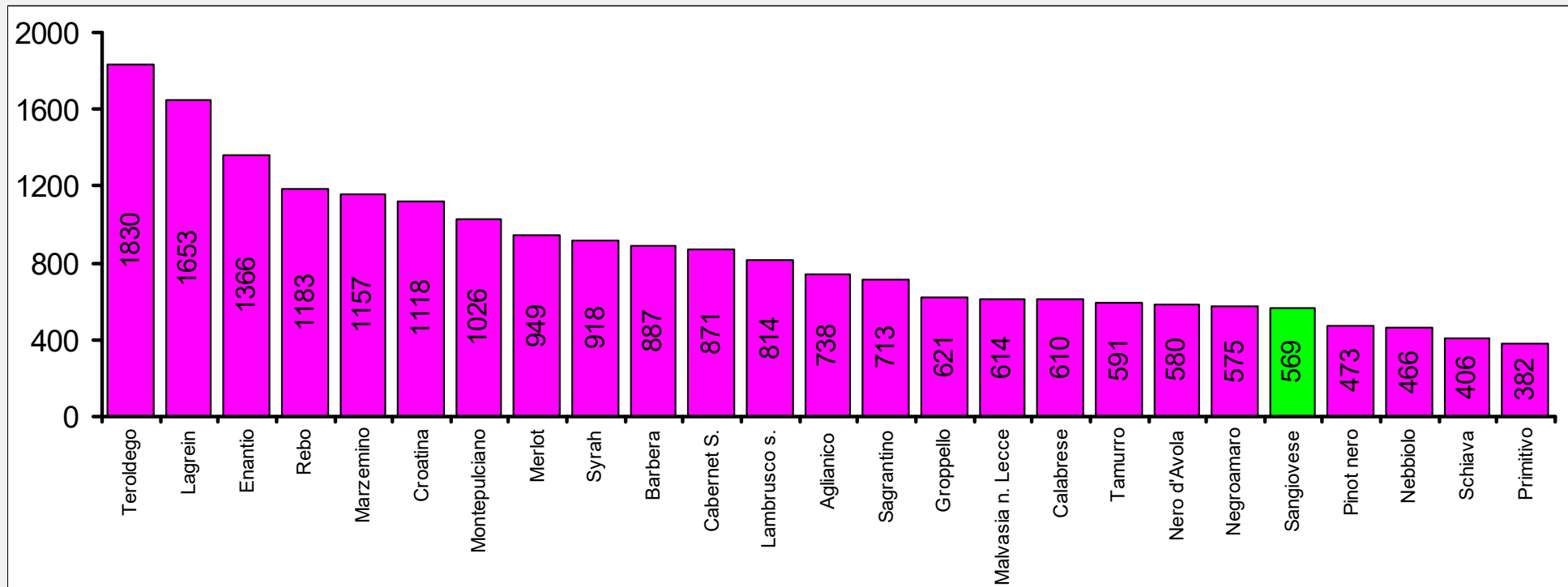
Polifenoli totali estraibili (FC) – vendemmia 2000 media per varietà, come (+)-catechin, mg/kg di uva



Mattivi et al, L'Enologo, 2003, 10, 105-114

Antociani estraibili (AT) – vendemmia 2000

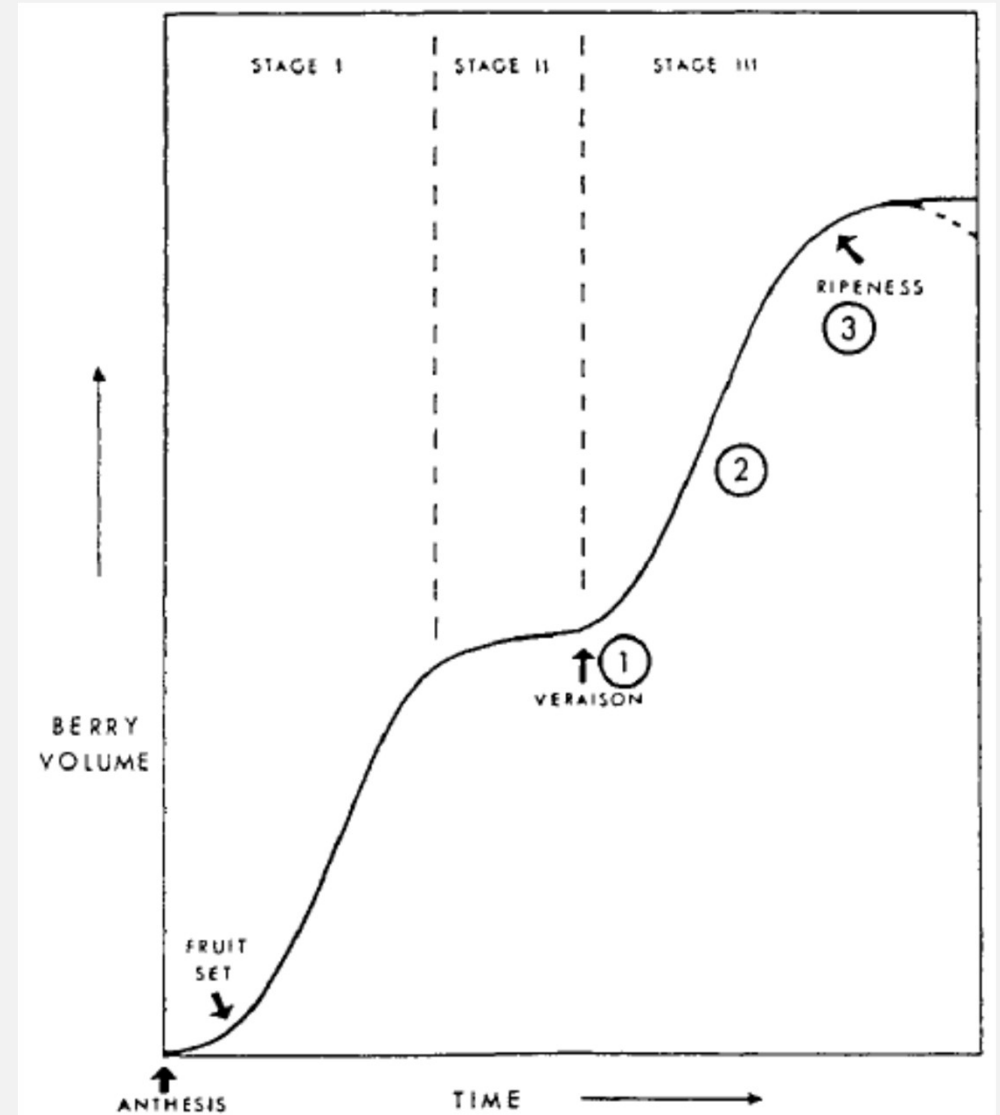
media per varietà, come equivalenti di malvidina 3-glucoside cloruro, mg/kg di uva



Mattivi et al., L'Enologo, 2003, 10, 105-114

Diagramma della curva di volume di una bacca d'uva dopo l'antesi che mostra le tre fasi di sviluppo

- ✓ Ogni bacca sembra svilupparsi indipendentemente
- ✓ Un'indipendenza che potrebbe derivare fin dall'antesi, forse prima



Variabilità di maturazione delle singole bacche

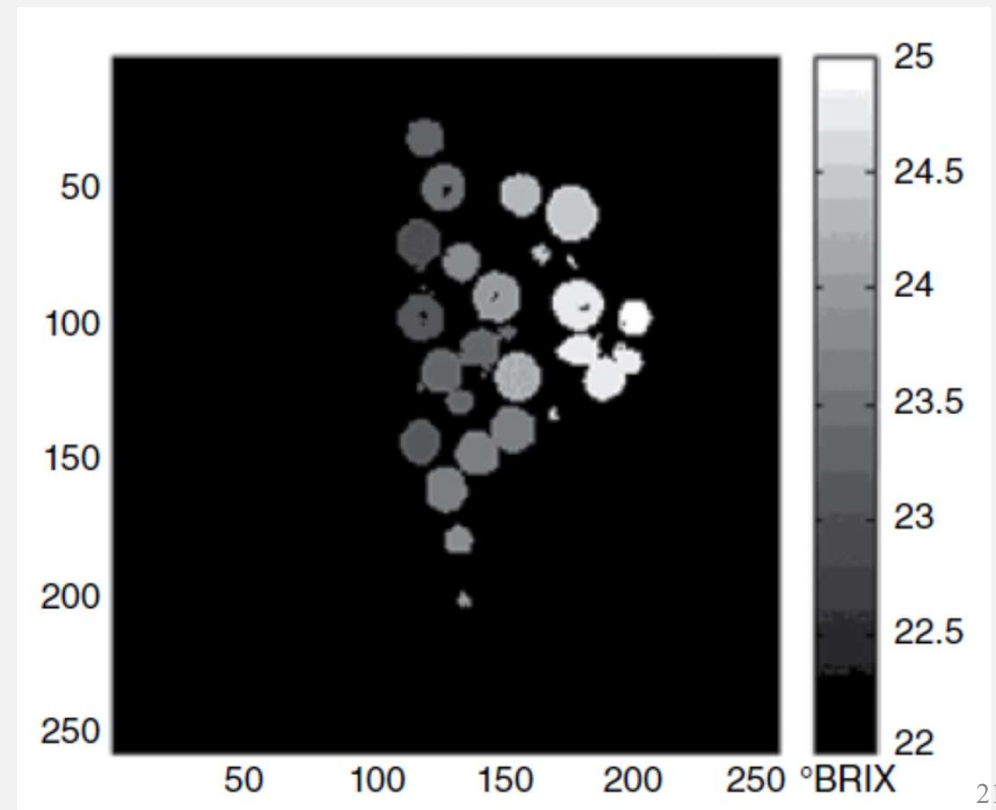
Invaiatura Nermantis, Valsugana, 22
agosto 2021.



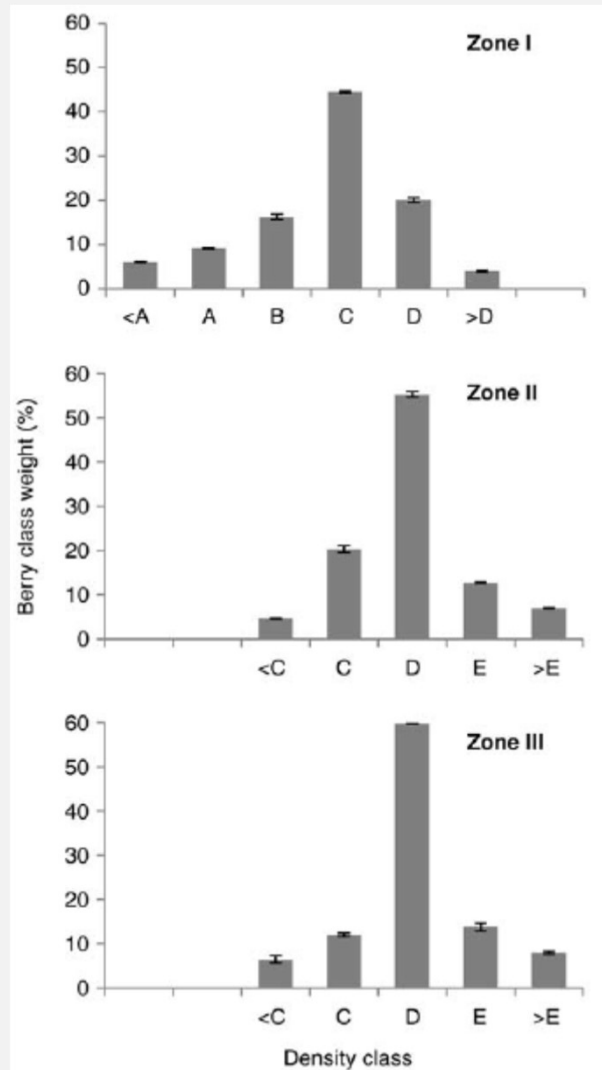
Campionamento delle uve

Il contenuto zuccherino nelle bacche è solitamente compreso tra **18-25% peso/peso**, ma la deviazione standard tra le bacche in un vigneto e persino all'interno di uno stesso grappolo è spesso $\pm 2\%$ peso/peso probabilmente dovuta a una serie di date di fioritura e successive date di allegagione variabili per bacche individuali.

Immagine ottenuta tramite risonanza magnetica nucleare (NMR) dei livelli di zucchero della bacca, ($^{\circ}$ Brix) in un grappolo d'uva. (Andaur 2004)



Campionamento delle uve



Questa variabilità del contenuto zuccherino può essere vista anche all'interno di una singola bacca. Il risultato è che non tutte le bacche hanno lo stesso grado di maturazione in qualsiasi momento. Variazioni simili sono state riportate per altri aspetti compositivi come il colore. Alcuni composti aromatici (ad esempio, il rotundone) sono soggetti a variazioni di 10 volte all'interno di un vigneto.

Predire le concentrazioni di zuccheri e altri parametri in una popolazione di bacche, cioè un blocco di vigneti, basato su un sottocampione piccolo o non rappresentativo, è quindi una sfida per i produttori di vino.

Le dimensioni dei campioni di bacca (come bacche singole o grappoli interi) per ogni particolare componente devono essere valutate per determinare se porteranno ad una precisione adeguata. Il campionamento deve essere adeguatamente rappresentativo per ottenere un'accuratezza accettabile.

Distribuzione di bacche di Nebbiolo (%) per classi di densità al momento della raccolta in tre vigne: I, Carema; II, La Morra; III, Barbaresco.

Classi di densità: A = 1088 kg m⁻³, B = 1094 kg m⁻³, C = 1100 kg m⁻³, D = 1107 kg m⁻³ ed E = 1115 kg m⁻³ (Rolle et al., AJEV 2012).

Parametri di maturità tecnologica per ciascuna classe di densità delle uve Nebbiolo provenienti da tre zone di produzione alla vendemmia

Zone ^{a/} Density ^b	Reducing sugars (g L ⁻¹)	Titrateable acidity (g L ⁻¹ tartaric acid)	pH	Tartaric acid (g L ⁻¹)	Malic acid (g L ⁻¹)
Zone I					
A	186 ± 4 ^{a*}	17.0 ± 0.3 ^o	2.88 ± 0.01 ^a	7.95 ± 0.15 ^a	7.50 ± 0.10 ^d
B	203 ± 5 ^b	13.7 ± 0.1 ^b	3.00 ± 0.01 ^b	7.55 ± 0.20 ^a	5.75 ± 0.30 ^o
C	222 ± 2 ^{o,α}	13.6 ± 0.2 ^{b,γ}	3.01 ± 0.02 ^{b,α}	7.80 ± 0.25 ^{a,α}	5.50 ± 0.05 ^{bo,γ}
D	239 ± 4 ^{d,α}	13.0 ± 0.1 ^{a,γ}	3.02 ± 0.01 ^{b,β}	7.85 ± 0.15 ^{a,α}	5.15 ± 0.10 ^{a,γ}
Zone II					
C	229 ± 2 ^{a,β}	6.30 ± 0.10 ^{a,α}	3.17 ± 0.01 ^{a,β}	7.30 ± 0.10 ^{a,α}	1.45 ± 0.15 ^{b,α}
D	250 ± 3 ^{b,β}	6.30 ± 0.15 ^{a,α}	3.22 ± 0.01 ^{a,β}	7.60 ± 0.15 ^{a,α}	1.15 ± 0.05 ^{a,α}
E	257 ± 4 ^{o,α}	6.35 ± 0.15 ^{a,α}	3.18 ± 0.01 ^{a,β}	7.70 ± 0.40 ^{a,α}	1.20 ± 0.05 ^{a,α}
Zone III					
C	232 ± 4 ^{a,β}	8.70 ± 0.10 ^{b,β}	2.97 ± 0.02 ^{a,α}	8.30 ± 0.15 ^{a,β}	2.35 ± 0.10 ^{o,β}
D	249 ± 4 ^{b,β}	8.20 ± 0.10 ^{a,β}	3.04 ± 0.01 ^{a,α}	8.60 ± 0.10 ^{a,β}	1.85 ± 0.10 ^{b,β}
E	262 ± 3 ^{o,α}	8.20 ± 0.15 ^{a,β}	3.04 ± 0.02 ^{a,α}	9.10 ± 0.20 ^{b,β}	1.40 ± 0.25 ^{a,β}

Zuccheri. Dopo l'acqua, glucosio e fruttosio sono le sostanze più abbondanti nelle uve a maturazione

- ✓ Questi si trovano in quantità **quasi equimolari** poiché derivano dall'idrolisi del disaccaride, il saccarosio, prodotto attraverso la fotosintesi delle foglie.
- ✓ Vengono anche rilevate piccole quantità di pentosi e altri zuccheri.
- ✓ Le concentrazioni di zucchero sono molto basse prima dell'invasatura, ma si accumulano rapidamente in seguito e possono raggiungere il 25% in peso o superiore alla raccolta.
- ✓ La concentrazione di zucchero è probabilmente il parametro più utilizzato per valutare la composizione e la maturazione dell'uva, in parte perché la quantità di zucchero presente determina l'eventuale concentrazione di alcol.
- ✓ All'interno di una regione, lo zucchero raggiunto durante la maturazione può essere previsto dal rapporto tra la crescita vegetativa (un proxy per l'area fogliare e l'attività fotosintetica) e la quantità di uva da maturare, e temperature più calde e stagioni di crescita più lunghe comporteranno una maggiore fotosintesi. Quindi, un **fattore limitante** nel raggiungere una adeguata maturazione zuccherina sono le **temperature** durante la stagione di crescita.

Polisaccaridi

- ✓ Sono polimeri contenenti carboidrati provenienti dal materiale delle pareti cellulari delle bacche.
- ✓ Sebbene le **pectine** e relativi polisaccaridi strutturali possano avvicinarsi all'1% in uva *V. labruscana**, sono generalmente a valori prossimi allo 0,1-0,2% nei succhi di *V. vinifera*. I trattamenti enzimatici possono idrolizzare alcuni polisaccaridi e aumentare il loro rilascio nel mosto e nel vino.
- ✓ Le pectinasi comuni producono dall'idrolisi della pectina fino a 1 g/L di **acido galatturonico**, non fermentabile, che può persistere nel vino finito.
- ✓ Oltre alle pectine, la buccia dell'uva contiene **emicellulosa e cellulosa**, una parte dei quali vengono estratti nel vino.
- ✓ La combinazione di polisaccaridi viene talvolta indicata come **fibra** ed è un costituente principale (pochi percento su peso fresco) della vinaccia.

* Nota: *Vitis × labruscana* è un sottogruppo di uve provenienti da ibridazione tra *Vitis labrusca* e altre specie, più comunemente *Vitis vinifera*. Come le uve **Concord** e **Niagara**, che comprendono quasi tutte le uve trasformate in succo o gelatina negli Stati Uniti.

Acidi organici

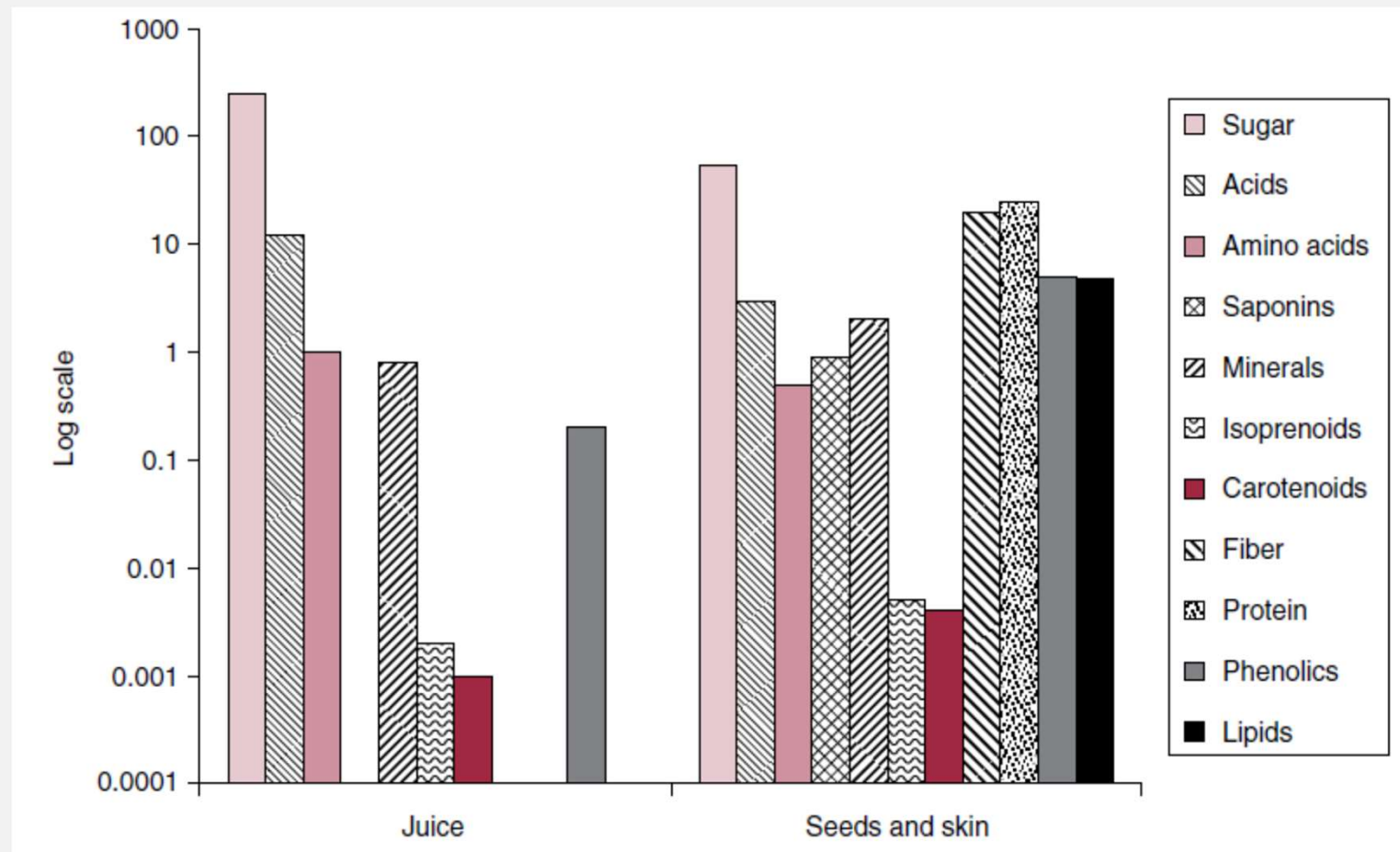
- ✓ Le uve contengono quantità sostanziali di acidi organici, **10 grammi*** o più per kg, e queste sono in gran parte trattenute nel vino. La presenza di acidi organici è essenziale per il gusto del vino e del mosto e mantiene basso il pH prevenendo molti microbi deterioranti e patogeni.
- ✓ **L'acido tartarico** è generalmente l'acido principale e un marcatore chiave per il mosto d'uva, mentre **l'acido malico** contribuirà, anche sostanzialmente, all'acidità.
- ✓ Gli acidi minori nelle uve includono **citrico** e **ascorbico**, anche se il primo sarà prodotto anche attraverso il metabolismo dei lieviti, e sono state anche documentate tracce di altri acidi.
- ✓ Sia l'acido malico che l'acido citrico possono essere metabolizzati dai batteri lattici se presenti durante la vinificazione (ad esempio, quando sono inoculati per la fermentazione malolattica).
- ✓ Si sta diffondendo la possibilità di utilizzare in fermentazione lieviti non-*Saccharomyces* capaci di sintetizzare acido lattico

* nota: da non confondere con l'acidità titolabile, di molto inferiore

Maturazione acidica

- ✓ Gli acidi malico e tartarico si accumulano nella **pre-invaiaatura**.
- ✓ La concentrazione di acido diminuisce durante la maturazione e l'accumulo di zucchero, principalmente a causa della **respirazione** e della perdita di **acido malico**, ma anche a causa **dell'espansione delle bacche** (e della diluizione di entrambi gli acidi).
- ✓ Il tasso di degradazione dell'acido malico **aumenta a temperature più elevate** - quindi le uve coltivate in climi più freschi o raccolte in date precedenti generalmente producono maggiori livelli di acidità nel mosto e nel vino.
- ✓ Questi fattori spiegano perché le aggiunte acide sono comuni nelle regioni calde, mentre i livelli di acidità sono molto più elevati quando si utilizza uva prodotta in ambienti (o annate) freddi

Componenti del
succo d'uva (g /
L) rispetto a semi
e bucce (g / kg)



Waterhouse A.L., Sacks, G.L., Jeffery, D.W. Understanding Wine Chemistry, Wiley

Amminoacidi ed ammonio

- ✓ Gli amminoacidi e i sali di ammonio sono i principali composti azotati presenti nell'uva, sebbene le loro concentrazioni possano variare considerevolmente (**300-5000 mg/L** di mosto o **40-700 mg/L di N**).
- ✓ Sono necessari per il metabolismo e la sintesi dell'azoto nel lievito (proteine e altre macromolecole, enzimi).
- ✓ Tuttavia, solo **circa la metà di questo pool sono α -aminoacidi** - che possono essere metabolizzati durante la fermentazione (azoto assimilabile ai lieviti (YAN)) - mentre il resto è **prolina** e non può essere utilizzato.
- ✓ Il profilo degli amminoacidi varia a seconda della varietà di uva e dei fattori ambientali.
- ✓ I mosti possono essere integrati con azoto, tipicamente come fosfato biammonico, e con azoto organico, se i livelli di YAN disponibili sono insufficienti per una corretta fermentazione.

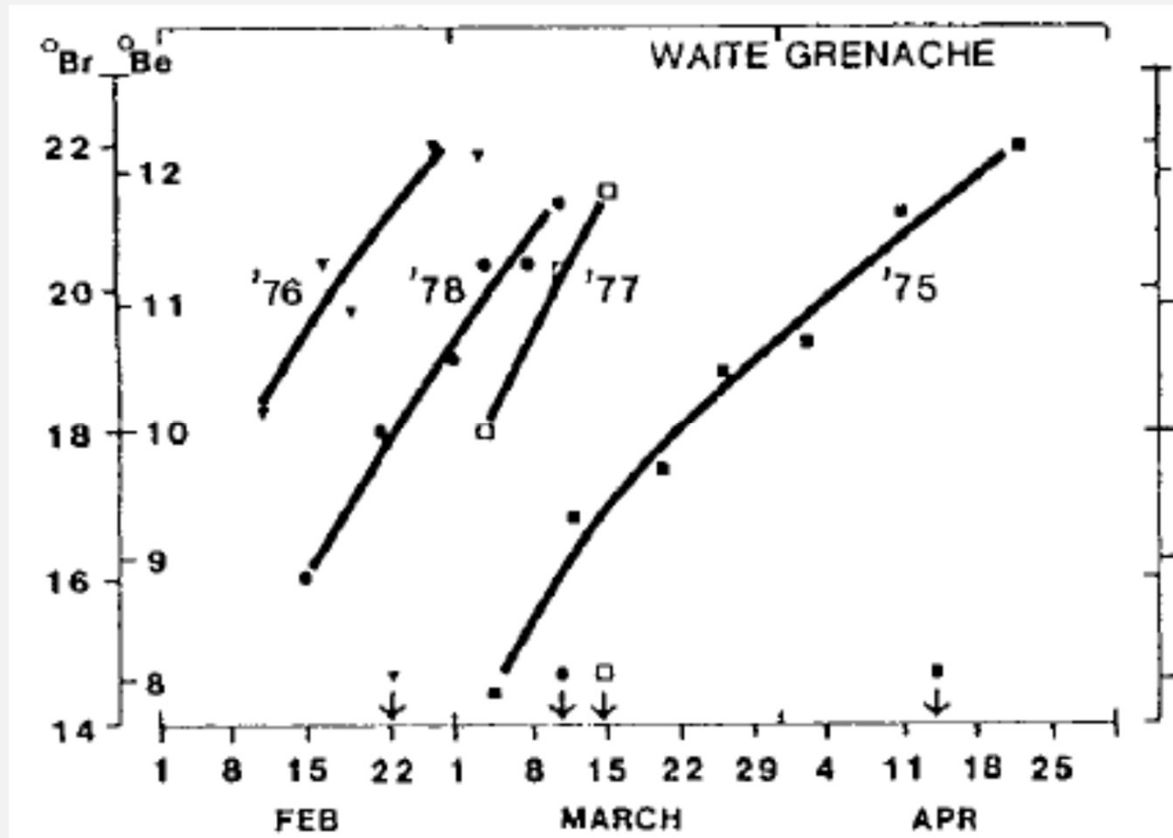
Altri composti azotati

- ✓ L'analisi proteomica delle bacche d'uva mostra molti enzimi e altre proteine, tipicamente presenti solo a basse concentrazioni (<50 mg/kg). Diverse proteine della bacca hanno attività enzimatica, comprese le ossidasi che influenzano l'imbrunimento del mosto su bacche d'uva danneggiate o in cantina dopo la pigiatura: Altri enzimi importanti: chitinasi, esterasi, glucosidasi, pectinasi e glucanasi.
- ✓ **Le proteine simili a taumatina** e le **chitinasi** sono prodotte in risposta a infezioni fungine (cioè legate alla patogenesi) e quando queste vengono indotte diventano le principali proteine presenti, con quantità che si avvicinano a **300 mg/kg** di peso fresco (FW) di bacche.
- ✓ Queste proteine possono causare intorbidamenti del vino bianco e possono anche legarsi ai tannini dell'uva e diminuire la loro estraibilità. L'uva contiene anche oligopeptidi, il più importante è il **glutathione**, antiossidante grazie al suo gruppo funzionale tiolico. Contenuti nell' uva da circa **15 a 100 mg/L**, con media di **44 mg/L**.
- ✓ Le uve contengono piccole quantità di **ammine biogene**, tra cui isopentilamina, etilamina, agmatina, diamminopropano, spermidina e spermina, a circa **3-5 mg/kg**.

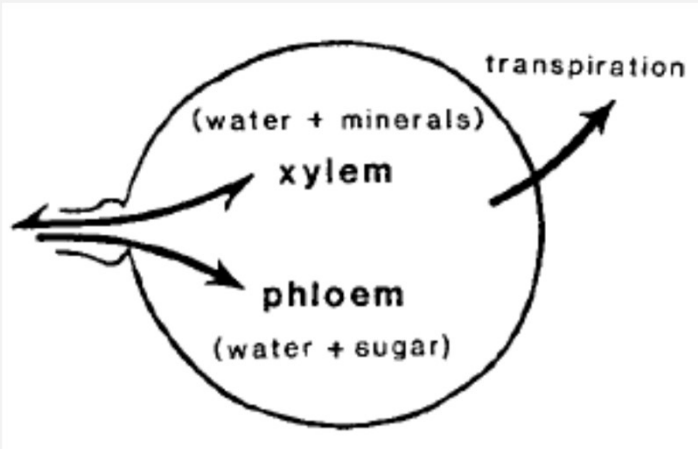
Lipidi e cere cuticolari

- ✓ I **lipidi** sono un costituente chiave dei semi d'uva, e si trovano in basse quantità nella buccia e nella polpa. I totali variano da **1,5 a 2,5 g/kg** di peso nel mosto.
- ✓ Mentre sono scarsamente estratti, gli **acidi grassi insaturi** - ad esempio, acido oleico, linolenico e linoleico - sono di particolare importanza perché (i) possono servire come substrati per la formazione di composti volatili C6, alcoli e aldeidi e (ii) sono fondamentali per la membrana cellulare del lievito e quindi per la crescita del lievito.
- ✓ L'esterno della buccia dell'uva è ricoperto da una **cuticola cerosa**, che è una barriera protettiva di diversi μm di spessore, contro il vapore acqueo.
- ✓ Composta da **triterpenoidi** (a volte chiamati saponine o fitosteroli).
- ✓ La miscela è complessa e comprende principalmente **acido oleanolico** e composti correlati come **l'acido ursolico, l'a-amirina** e altri.
- ✓ Inoltre, la cera contiene anche alcoli a catena lunga, esteri, aldeidi, idrocarburi e altre sostanze. La quantità di cera sugli acini d'uva è piuttosto alta, **1-2 g/kg** nella frutta fresca.
- ✓ A causa della loro idrofobicità questi composti sono debolmente solubili nel vino e ne vengono estratte solo basse quantità, anche nei vini rossi.

Maturazione zuccherina della frutta campionata dagli stessi vitigni (cv. Grenache, Waite Research Institute, Univ. Adelaide) in quattro annate. Le frecce mostrano le date in cui sono raggiunti 21 ° Brix (uno scarto di 51 giorni)



Accumulo di acqua nelle bacche



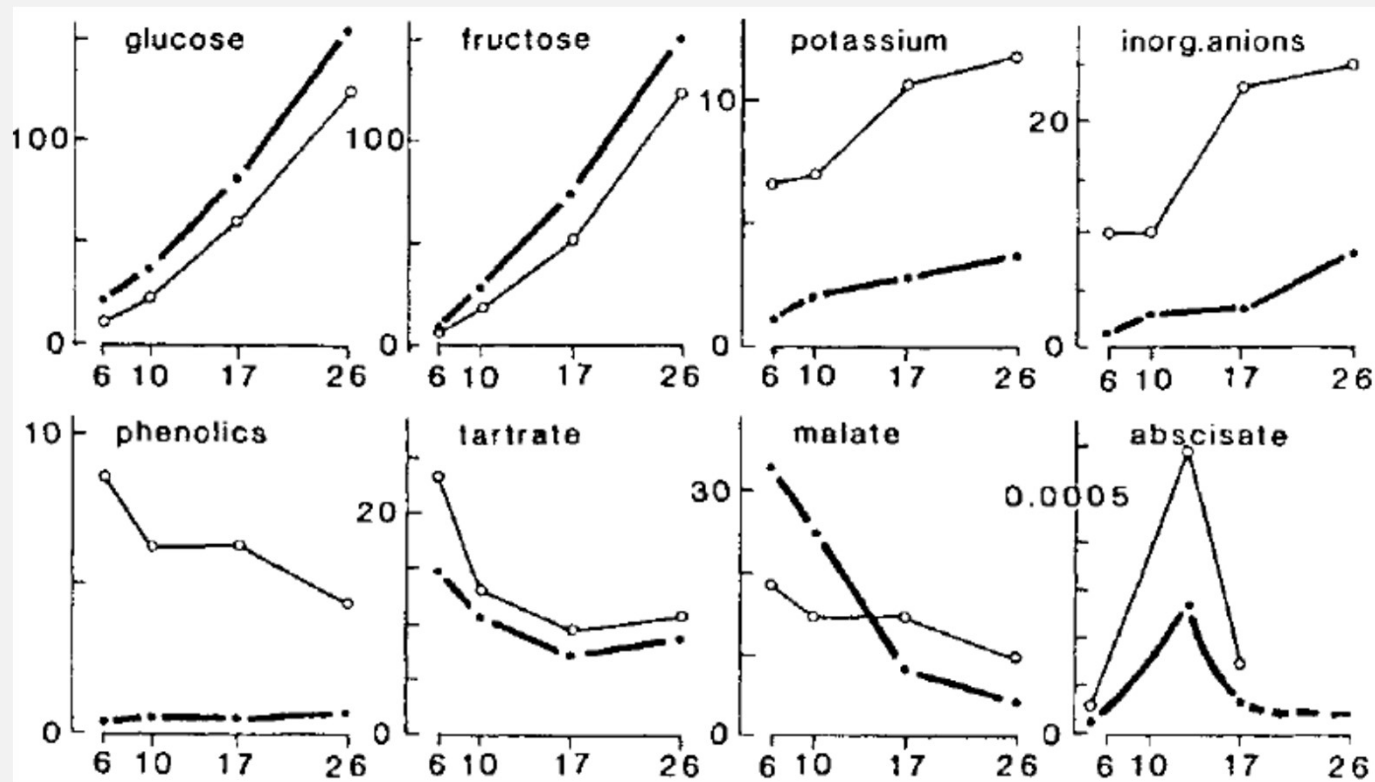
Coombe., Am. J. Enol. Vitic.,
Vol. 43, No. 1, 1992

- ✓ La piccola percentuale di sostanza secca non soluta nelle bacche d'uva suggerisce che i cambiamenti nell'acqua delle bacche sono indicati dai cambiamenti sia nel peso fresco delle bacche che nel volume delle bacche e anche nel diametro delle bacche.
- ✓ La quantità di acqua che si accumula ogni giorno è la somma dell'acqua spostata da xilema e linfa del floema e per assorbimento generale attraverso i tessuti dermici, meno il movimento fuori dalla bacca dalla perdita di traspirazione verso l'aria e il movimento inverso attraverso lo xilema.
- ✓ Dopo l'invasatura, il contributo di acqua via xilema è ridotto da **blocco mediante embolia**. Il blocco si stabilisce nel momento in cui la bacca si espande, cioè da 6 ° a 7 ° Brix e implica che, dopo questo stadio, la maggior parte dell'acqua che si accumula in una bacca deriva dalla linfa del floema. Ciò ha **importanti implicazioni per l'accumulo relativo nelle bacche di composti xilema-mobili rispetto ai solidi floematici-mobili**, specialmente minerali

Polpa vs buccia

(a) le concentrazioni nella polpa (●) eccedono quelle della buccia (○) in componenti che si accumulano massicciamente nel tessuto della polpa: malato all'inizio della maturazione e gli zuccheri dappertutto. In tutti gli altri casi, le concentrazioni nella buccia sono più alte, in particolare con il potassio e i fenoli;

(b) al crescere del °Brix, le concentrazioni di alcuni componenti aumentano (entrambi gli esosi, potassio e anioni inorganici), alcuni cambiano poco (fenolo, tartrato), alcuni diminuiscono (malato), altri aumentano e poi diminuiscono (acido abscissico).



Minerali

- ✓ I minerali trovati nel vino servono principalmente come **controioni agli acidi deprotonati**
- ✓ Il catione dominante nel mosto è il **potassio** (1-2 g/kg nell'uva), con quantità molto inferiori di **calcio** (100 mg/kg), **magnesio** (70 mg/kg), **sodio** (20 mg/kg) e **ferro** (3 mg/kg).
- ✓ I mosti d'uva contengono anche diversi anioni: **fosfato** (200 mg/L), **solfo** (260 mg/L come K_2SO_4) e **cloruro** (232 mg/L come NaCl) assieme a piccole quantità di nitrato.
- ✓ I minerali nel mosto **possono variare di oltre 10 volte** con livelli di NaCl fino a 1800 mg/L e K_2SO_4 fino a 1200 mg/L derivanti da terreni salini.

Vitamine nelle uve e nei mosti

- ✓ L'uva contiene molte **vitamine**, la maggior parte delle quali sono utilizzate dal lievito, ma vengono poi restituite al vino a livelli simili. Le quantità di vitamine riportate nell'analisi nutrizionale USDA delle uve fresche comprendono:
 - **acido ascorbico** (32 mg/kg),
 - **niacina** (1,8 mg/kg),
 - **vitamina B6** (0,86 mg/kg),
 - **riboflavina** (0,7 mg/kg),
 - **tiamina** (0,69 mg/kg),
 - **folato** (20 µg/kg)
 - **vitamina A** (30 µg/kg).
- ✓ I dati sul mosto mostrano che i livelli sono simili, con **biotina** riportata a 1-3 µg/L ed **acido pantotenico** a 0,5 mg/L.

Isoprenoidi

- ✓ I carotenoidi sono ubiquitari nella maggior parte delle piante, ma presenti a bassi livelli nelle bacche d'uva. Sono interessanti per il loro ruolo di precursori dei composti aromatici, specie dei C13-norisoprenoidi. L'uva contiene 5 carotenoidi importanti e alla maturazione i livelli totali di carotenoidi sono **compresi tra 0,4 e 2,5 mg/kg**.
- ✓ Gli isoprenoidi sono una grande classe di sostanze che includono **monoterpeni, sesquiterpeni e C13-norisoprenoidi**, e molti sono importanti aromi nel vino.
- ✓ L'accumulo di C13-norisoprenoidi nella bacca inizia poco dopo l'invasatura o poco dopo il completamento della degradazione dei carotenoidi e raggiunge il picco in poche settimane.
- ✓ L'accumulo di altri isoprenoidi inizia alcune settimane dopo l'invasatura e può continuare oltre la maturazione commerciale. Mentre molti isoprenoidi - in particolare i C13-norisoprenoidi - esistono come glicosidi non volatili, esiste una frazione di monoterpeni in forma libera, che spiega il caratteristico aroma floreale delle uve di tipo Moscato. Le quantità di queste sostanze variano ampiamente a seconda della varietà di vite per le *Vitis vinifera*. Ad esempio, le uve della famiglia dei Moscati hanno alti livelli, nel range **di 1-6 mg/kg di monoterpeni legati e liberi** a maturazione. Altre varietà, come Riesling, hanno concentrazioni di soglia (0,05-0,2 mg/kg) e la maggior parte delle varietà di *vinifera* hanno livelli troppo bassi per influenzare la percezione sensoriale «come tali».
- ✓ Attenzione che la ricerca ci sta però indicando che l'impatto sensoriale dei terpeni può essere importante anche per alcuni vini rossi da invecchiamento.

Classi di composti aromatici del vino legati come glicoconiugati in bacche d'uva. Esempi di composti volatili formati da ciascuno e dei fattori che influenzano le concentrazioni di glicosidi nelle bacche

Aglycone class	Key volatiles formed	Major factor(s) determining concentration
Monoterpenoids ^a	Linalool, geraniol	Cultivar: higher in Muscat-type grapes Maturity: accumulation commences ~4 weeks after veraison and continues through ripening
C ₁₃ -Norisoprenoids ^a	TDN, β-damascenone	Cultivar (for TDN): higher in Riesling Growing conditions (for TDN): more cluster exposure to sun, lower N and water. Maturity: accumulation commences 1–3 weeks after veraison and continues through ripening
Volatile phenols	Guaiacol, 4-methylguaiacol, vanillin, syringol	Growing conditions: exposure of grapes to smoke around veraison, or upon application of oak extracts to vines
Higher alcohols	Hexanol	Unknown

^a May also be formed by rearrangement of odorless polyols, as described below.

Compound	Average concentration (SD) (µg/L)			
	Control wines (<i>N</i> =3) ^a	Pinot Noir (<i>N</i> =9)	Cabernet Sauvignon (<i>N</i> =2)	Shiraz (<i>N</i> =3)
Guaiacol	5.0 (1.7)	18.2 (14.7)	23.5 (10.6)	32.7 (4.9)
4-Methylguaiacol	2.3 (3.2)	3.8 (2.7)	5.0 (0)	4.7 (4.0)
4-Vinylguaiacol	ND ^b	4.9 (4.6)	2.0 (2.8)	5.7 (3.1)
Syringol	9.7 (5.5)	16.9 (6.0)	19.5 (4.9)	19.3 (4.0)
4-Methylsyringol	2.0 (2.0)	5.1 (2.3)	7.5 (3.5)	6.0 (5.2)
4-Allylsyringol	8.3 (9.1)	10.7 (5.6)	4.0 (2.8)	8.7 (7.4)
Phenol	2.7 (3.1)	24.3 (15.9)	34.5 (7.8)	28.7 (13.2)
<i>o</i> -Cresol	2.7 (3.1)	10.1 (6.4)	7.5 (2.1)	5.0 (1.7)
<i>m</i> -Cresol	2.0 (1.7)	7.1 (2.9)	7.5 (0.7)	2.3 (0.6)
<i>p</i> -Cresol	0.7 (1.2)	5.0 (0.9)	3.5 (0.7)	

^a *N*, number of wines; the control wines were Pinot Noir (*N*=2) and Cabernet Sauvignon (*N*=1).

^b ND, not detected.

Concentrazione media (e deviazione standard, DS) dei fenoli volatili nei vini (non barricati) elaborati da uve esposte a fumo di incendio boschivo.



© Eden Hills Country Fire Service/Facebook

Precursori derivati da carotenoidi

- ✓ Delle varie classi di aglicone, la formazione di precursori C₁₃-norisoprenoidi merita una discussione speciale a causa della loro **genesi da precursori e intermedi multipli**.
- ✓ I principali aromi C13-norisoprenoidi derivano da precursori legati alla degradazione dei carotenoidi.
- ✓ I carotenoidi sono pigmenti presenti in natura nelle bacche mature dell'uva a concentrazioni totali intorno a **0,4-2,5 mg/kg**, principalmente come **luteina** e **β-carotene**.
- ✓ I carotenoidi hanno ruoli chiave nella fotosintesi (anche nelle bacche verdi) e le concentrazioni **nell'uva acerba sono spesso 3 volte più elevate** rispetto alla maturità.
- ✓ La degradazione del carotenoide inizierà **1 settimana prima dell'invasatura**, e i precursori dei C₁₃-norisoprenoidi inizieranno ad **accumularsi circa 1-2 settimane dopo l'invasatura**.
- ✓ Mentre la degradazione ossidativa potrebbe potenzialmente verificarsi spontaneamente, sono state identificate diverse diossigenasi di clivaggio dei carotenoidi (CCD), e almeno una (codificata da VvCCD1) ha dimostrato di produrre C13-norisoprenoidi da carotenoidi.

Precursori derivati da carotenoidi

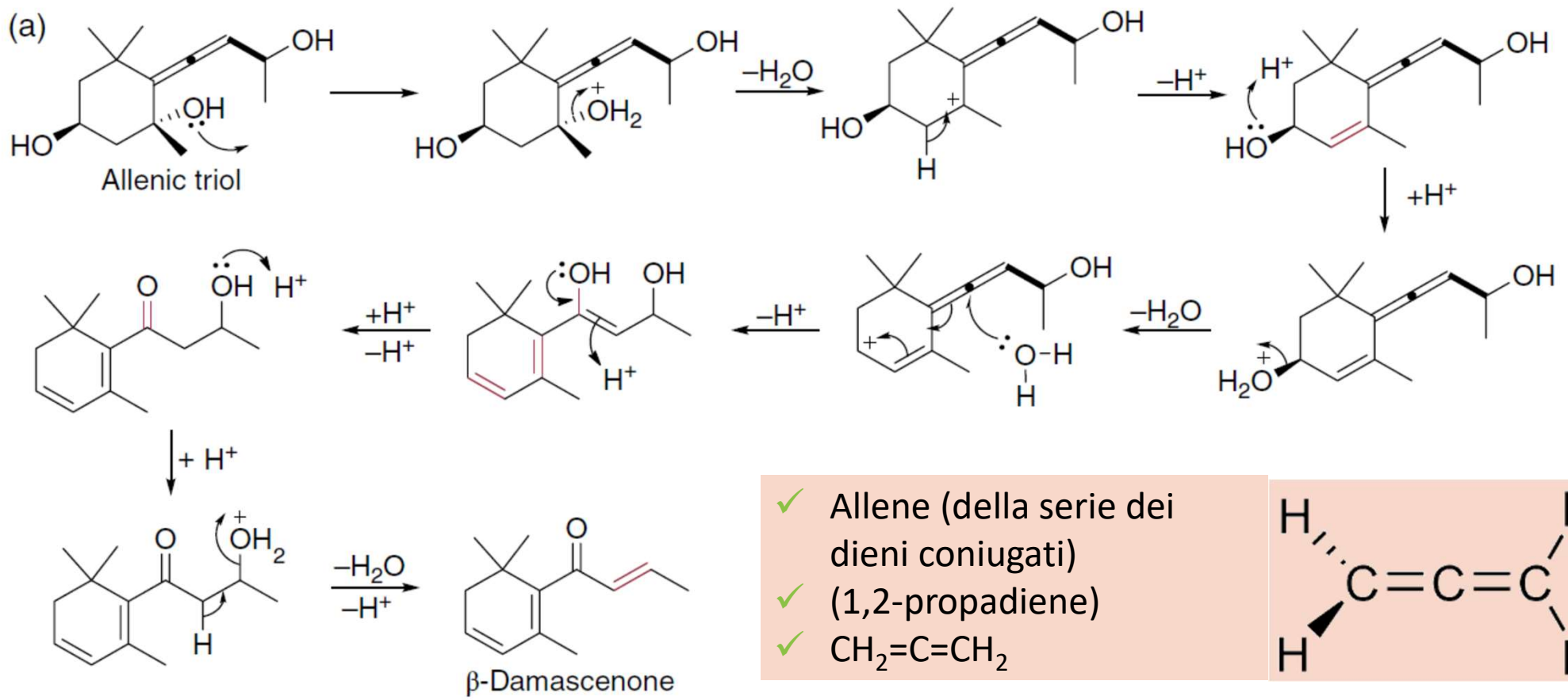
Ad esempio, le vie di formazione di due C₁₃-norisoprenoidi odorosi provenienti da due diversi carotenoidi implicano:

- 1) **Formazione diretta nell'uva** dalla scissione ossidativa dei carotenoidi, come sembra accadere con il **β-ionone**.
- 2) **Formazione via intermedi C₁₃-norisoprenoidi non odorosi**, che possono subire riarrangiamenti catalizzati da acido durante la conservazione

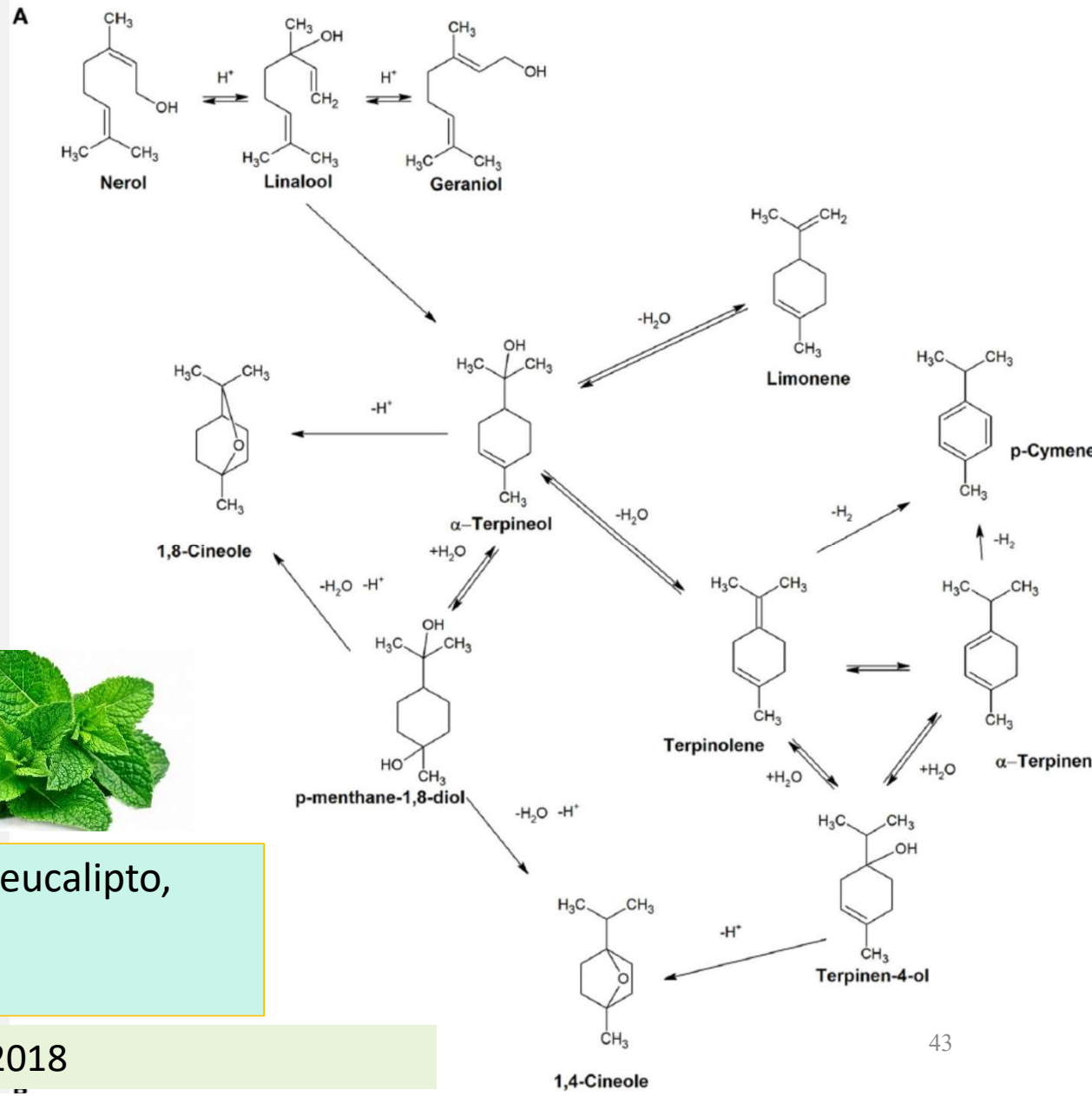
Ad esempio, il triolo allenico può servire come precursore del **β-damascenone** durante la conservazione acida (**Dia 48**). Questi intermedi spesso contengono più gruppi OH (vale a dire, sono **polioli**) e possono esistere nell'uva come glicosidi.

Questo percorso sembra verificarsi per **TDN**, **vitispirano**, **actinidoli** e alcuni precursori di **β-damascenone** e richiederà una fase iniziale di idrolisi per rilasciare il glicoside.

Riarrangiamenti catalizzati da acidi di precursori che portano a formare β -damascenone dal triolo allenico derivato dai carotenoidi (i precedenti polioli intermedi in questa sequenza di riarrangiamenti possono anche essere accumulati come precursori glicosidici nell'uva, dove il glucosio è coniugato con uno dei gruppi ossidrilici)

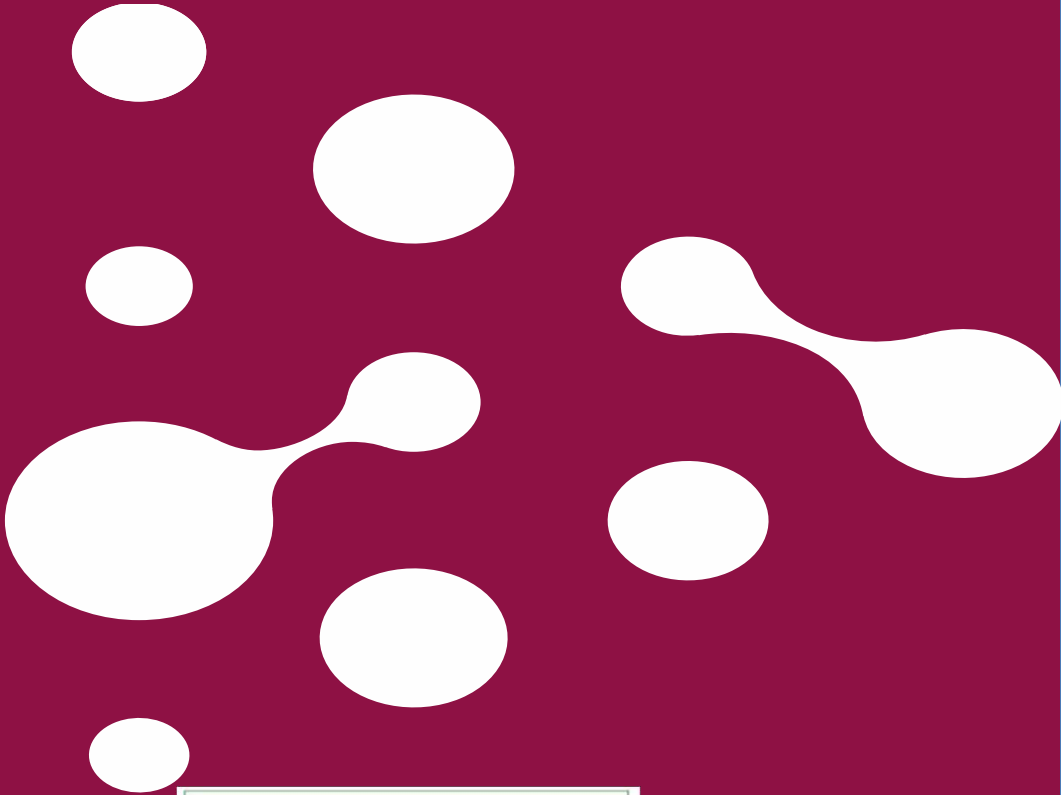


Formazione di note balsamiche durante l'invecchiamento dei vini



eucalipto, fresco,
menta
OT=2 $\mu\text{g/L}$

terpenico, pino, eucalipto,
menta, canfora
OT=2 $\mu\text{g/L}$



Grazie... domande?



fondazione banfi

SANGUIS JOVIS
ALTA SCUOLA DEL SANGIOVESE



fondazionebanfi.it