



# DI CHE COLORE È UN VINO ROSSO?

■ La domanda, quella del titolo, che potrebbe apparire degna di Monsieur De Lapalisse, in realtà racchiude in sé tutta una serie di informazioni e conoscenze alle quali la scienza sta dando risposte sempre più esaustive. Perché i vini rossi in realtà sono rosso porpora, rosso granato, viola, aranciati o color malva e le loro caratteristiche dipendono da una serie di fattori diversi quali la varietà, il pH, la maturità e le condizioni di macerazione delle uve, il periodo e le tecniche di affinamento e l'età dei vini, ecc.

## ANTOCIANI DELL'UVA E DEL VINO

I pigmenti dei vini rossi, presenti nei vacuoli delle cellule della buccia dell'acino e ceduti al vino nel corso della macerazione, sono le antocianine, composti fenolici del gruppo dei flavonoidi. In natura ne esistono circa venti e danno il colore a fiori e frutti di molte specie vegetali. Nella *Vitis vinifera europea* le antocianine sono cinque e sono formate da un aglicone detto antocianidina, legato con un legame glucosidico a uno zucchero (glucosio) a sua volta esterificato o acilato in vario modo con diversi acidi organici.

La combinazione delle antocianine eterosidiche e delle loro forme acilate è caratteristica di ogni cultivar tanto da essere utilizzata nell'identificazione e nella ricerca dell'origine varietale dei vini monovitigno. Per riportare soltanto alcuni esempi possiamo citare il Pinot nero nelle cui uve sono presenti solo antocianine non acilate, o il Nebbiolo nel quale prevale la peonidina 3 glucoside sulle altre antocianine di e tri ossigenate o ancora il Sangiovese dove il pigmento più presente è invece la

malvidina 3 glucoside e il contenuto in antociani acilati è molto ridotto.

L'attribuzione ad una varietà attraverso lo strumento del profilo delle antocianine è infatti un metodo ormai validato e utilizzato per quanto riguarda i vini giovani, mentre incontra maggiori difficoltà nel caso di vini per i quali dalla produzione alla messa in commercio trascorre un periodo di affinamento di diversi anni, nel corso dei quali gli antociani caratteristici delle uve modificano la loro composizione, si legano e si combinano in modo diverso.

Gli studi svolti soprattutto dai ricercatori della Fondazione Edmund Mach di San Michele all'Adige, facendo uso di strumenti sempre più sensibili e in grado di identificare la presenza di molecole in tracce con la tecnica della cromatografia liquida ad alte prestazioni con rilevazione MS-MS, ha permesso tuttavia di identificare anche nei vini invecchiati alcune molecole direttamente correlabili con pigmenti originariamente presenti nelle uve, rendendo il profilo antocianico un metodo affidabile nella valutazione della tracciabilità anche dei vini più vecchi.

Nel corso della maturazione e dell'affinamento dei vini le antocianine si combinano con altre molecole estratte dall'uva (le proantocianidine o tannini ad esempio) o derivanti dal metabolismo del lievito, per andare a formare pigmenti polimeri e derivati di varia natura e con proprietà diverse. Tra le specie chimiche caratterizzate nei vini vi sono polimeri tannini-antociani di colore rosso e pigmenti tra antociani e tannini e tra antociani e antociani media-

ti dal ponte acetaldeide di colore malva, ma sono presenti anche complessi tra antociani e flavonoli, antociani polimeri, piranoantociani di colore arancio come la vitisina, addotti derivanti dalla reazione tra antocianine e acido caftarico e prodotti incolore di degradazione degli antociani (Cheyne et al., 2006).

Mentre le antocianine libere sono presenti al pH del vino nella loro forma colorata di ione flavilio, soltanto per una percentuale che varia tra il 5 e il 25 %, in equilibrio con la forma di emichetale incolore e con la base chinonica blu, presenti ai pH più elevati, i pigmenti polimerici e in modo particolare i complessi antocianitannini mediati dall'acetaldeide e i piranoantociani, presentano una maggiore stabilità, sia alle variazioni di pH sia alla decolorazione con l'anidride solforosa. Nel corso dell'affinamento di conseguenza il colore passa ad una colorazione più stabile le cui caratteristiche, di intensità e di qualità del colore (con tonalità tendenti all'aranciato piuttosto che al blu-malva) dipendono dalle molecole estratte e dalle condizioni nelle quali esse andranno a combinarsi tra loro.

Non sono tuttavia solo i processi di trasformazione e di polimerizzazione degli antociani a determinare la stabilità e l'intensità del colore dei vini: il fenomeno della copigmentazione, dovuto all'interazione degli antociani con specie chimiche diverse che, in virtù della loro struttura planare, si dispongono in modo tale da impedire la trasformazione dei primi, porta a un incremento dell'intensità colorante (effetto ipercromo) e a uno spostamento del picco di massima assorbimento verso lunghezze d'onda maggiori (effetto batocromo).

## IN CANTINA ESTRARRE E STABILIZZARE

Gli antociani sono contenuti nel vacuolo delle cellule della buccia dell'acino delle varietà di uva a bacca rossa. Per estrarre il colore è necessario quindi rompere la parete e la membrana cellulare e fare in modo che queste molecole, solubili in acqua, passino in soluzione nel mosto nel corso delle fasi di macerazione, prima o durante la fermentazione alcolica.

L'azione meccanica di rottura dell'acino che avviene con la pigiatura, la disgregazione della struttura polisaccaridica di parete e membrana cellulare dovuta all'azione degli enzimi pectolitici, l'azione dell'anidride solforosa e quella della temperatura, insieme alle diverse operazioni di lisciviazione sono i fattori che combinati in modo diverso determinano il risultato più adatto per favorire questo passaggio.

Essendo solubili in acqua e presenti in soluzione nel succo vacuolare delle cellule, gli antociani sono i primi composti delle cellule della buccia ad essere estratti a differenza di quanto avviene invece per i tannini, legati più strettamente alla membrana cellulare nel caso di quelli contenuti nella buccia e di più difficile accesso a causa dei tessuti lignificati di protezione per quelli del vinacciolo.

Nella cinetica di estrazione dei composti dell'acino pertanto il picco di massima estrazione degli antociani si osserva già nei primi giorni ed è seguito da una loro riduzione a causa dei fenomeni di adsorbimento sulle parti solide (le pareti cellulari dei lieviti ad esempio) e l'avvio dei processi di polimerizzazione e degradazione. I tannini al contrario crescono più gradualmente grazie anche all'azione estraente dell'alcol che si sviluppa nel corso della fermentazione.

Il "motore" che regola il passaggio al vino dei composti contenuti nelle parti solide e la loro cinetica di estrazione è rappresentato dalla presenza di un gradiente di concentrazione ed è il motivo per cui,

con le operazioni di lisciviazione e rimescolamento del cappello, siano essi rimontaggi, follature o *dèlestage*, il liquido a contatto con le bucce deve essere rinnovato periodicamente.

Anche alcune tecnologie più recenti come l'uso di vinificatori isobarici, o le tecniche che sfruttano una sequenza di bolle d'aria o di azoto dal basso del serbatoio per rompere il cappello, hanno lo scopo di mantenere il cappello bagnato e favorire il ricambio del liquido che lo attraversa.

I pigmenti e i tannini estratti nella macerazione, il cui rapporto ottimale secondo quanto riportato in letteratura sarebbe di 1:4, rappresenteranno a partire dal momento della svinatura il potenziale da stabilizzare con le tecniche di maturazione e affinamento.

L'obiettivo per una corretta stabilizzazione del colore è quello di permettere il più precocemente possibile la formazione dei pigmenti polimeri stabili dei quali abbiamo parlato, facendo in modo che, né le variazioni di pH che interverranno successivamente alla fermentazione malolattica ad esempio o alla precipitazione dei tartrati, né eventuali altri fenomeni, possano portare alla degradazione, all'adsorbimento o alla precipitazione degli antociani estratti.

L'ossigeno, somministrato in modo da non eccedere nella quantità quello che viene utilizzato nei meccanismi di ossidazione accoppiata, con la tecnica della macro o microossigenazione o attraverso la porosità del legno o di altri materiali porosi (come il cemento non vetrificato ad esempio), regola la formazione di acetaldeide e dei legami più stabili tra antociani e tannini.

## COME SI MISURA IL COLORE DEI VINI ROSSI?

L'occhio umano è molto sensibile e percepisce differenze anche minime di colore e di sfumature diverse; perché quindi è necessario affiancare al controllo organolettico dell'uomo un'analisi strumen-

tale nel controllo di processo in cantina? Il motivo sta nel fatto che l'occhio percepisce ma non misura e non memorizza: di fronte a due vini l'osservatore è sì in grado di dire se siano o meno diversi, ma non potrà né dire di quanto lo siano, né tantomeno se gli stessi vini osservati due mesi dopo siano o meno cambiati nel loro colore, informazioni fondamentali nella gestione dei processi di vinificazione. Il metodo più conosciuto di misura del colore dei vini è quello di Sudraud del 1958, che consiste nell'espressione dei due indici di intensità e tonalità ottenuti sommando o rapportando le assorbanze misurate a tre lunghezze d'onda tipiche di 420, 520 e 620 nm, corrispondenti rispettivamente all'assorbimento nei punti dello spettro della radiazione visibile caratteristici per il giallo, il rosso e il blu.

L'osservazione e la comparazione dello spettro di assorbanza del vino misurato in un'unica scansione nell'intera gamma delle lunghezze d'onda del visibile, fornisce informazioni aggiuntive a quelle date dalle sole misure effettuate alle tre lunghezze d'onda caratteristiche (Fig.1).

In realtà, nonostante essi siano utili e utilizzabili a livello tecnologico, tra gli indici ottenuti con questi metodi e il colore percepito dall'occhio umano non esiste una buona correlazione.

Per questo motivo più recentemente anche nel settore enologico è stato adottato il metodo di misura internazionale cosiddetto tristimolo sviluppato dalla Commission International de l'Eclairage e adottato nel controllo del colore di molti prodotti industriali, dai cibi alle vernici o ai tessuti e valido sia per le superfici opache sia per i liquidi trasparenti.

Il metodo CIELab, riconosciuto come metodo ufficiale dall'OIV e per il quale esistono oggi anche strumenti portatili che ne consentono una misura rapida e semplice, si basa sull'espressione del colore di un vino attraverso tre grandezze che permettono di collocare



un colore all'interno di uno spazio tridimensionale, L la luminosità,  $a^*$  (un vettore misurato su un asse che va dal rosso al verde) e  $b^*$  (il vettore sull'asse tra il giallo e il blu). Altre grandezze derivate sono C che definisce la saturazione del colore e h che ne esprime la tonalità espressa in gradi. (Fig.2)

Il contenuto in antociani può essere determinato nei laboratori di ricerca con il dosaggio di ogni singola antocianina via HPLC, e caratterizzando i pigmenti monomeri o polimeri e i loro derivati con l'uso di tecniche di separazione e colonne specifiche, oltre che di rilevazione, sempre più sensibili. I metodi più precisi nella quantificazione e nella separazione dei singoli picchi sono quelli che associano alla separazione della cromatografia liquida la rilevazione con spettrometria di massa (HPLC MS o HPLC MS-MS nel caso di rilevatori di massa accoppiati).

Nel controllo di processo per la cantina o il laboratorio enologico sono diffusi invece i metodi spettrofotometrici, che esprimono attraverso degli indici basati sulle

proprietà dei diversi gruppi di pigmenti (la decolorazione con anidride solforosa, l'adsorbimento su polimeri specifici, la precipitazione in determinate condizioni o altro), una misura di concentrazione determinata attraverso la costruzione di una retta di taratura di quelli presenti in forma libera o di quelli polimerizzati. Tra questi i più utilizzati sono gli indici di scomposizione del colore di Glories sviluppati ormai più di trent'anni fa da Yves Glorie a Bordeaux che permettono attribuire la colorazione rossa di un vino a tre frazioni di pigmenti: gli antociani liberi (dAl), i complessi Antociani-Tannini (dAT) decolorabili dalla solforosa e i complessi Antociani tannini (dTAT) non decolorabili dalla solforosa. Nel corso della maturazione dei vini l'evoluzione più corretta è di una graduale diminuzione dei primi e di incremento degli ultimi che rappresentano i pigmenti più stabili.

Altri indici messi a punto per descrivere lo stato di polimerizzazione degli antociani e di stabilizzazione del colore sono quelli di Boulton in California, che frazionano simil-

mente gli antociani totali in antocianine libere, antociani coinvolti nei fenomeni di copigmentazione e pigmenti polimeri stabili.

### Bibliografia

Sudraud P. (1958) *Interprétation des courbes d'absorption des vins rouges*. *Annales de Technol. Agric.*, 7, 203-208.

Glories, Y., 1978 - *Recherches sur la matière colorante des vins rouges* - Glories, Y., 1984 - *La couleur des vins rouges, 1<sup>a</sup> partie. Les équilibres des antocyanes et des tannins* - *Connaissance Vigne Vin*, 18, O.I.V. (1990) *Caractéristiques chromatiques. Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des mouts*, 31-32

Roger Boulton, *The Copigmentation of Anthocyanins and Its Role in the Color of Red Wine: A Critical Review*. *Am J Enol Vitic.* January 2001 52: 67-87.

Véronique Cheynier, Montserrat Dueñas-Paton, Erika Salas, Chantal Maury, Jean-Marc Souquet, Pascale Sarni-Manchado, Hélène Fulcrand, *Structure and Properties of Wine Pig-*

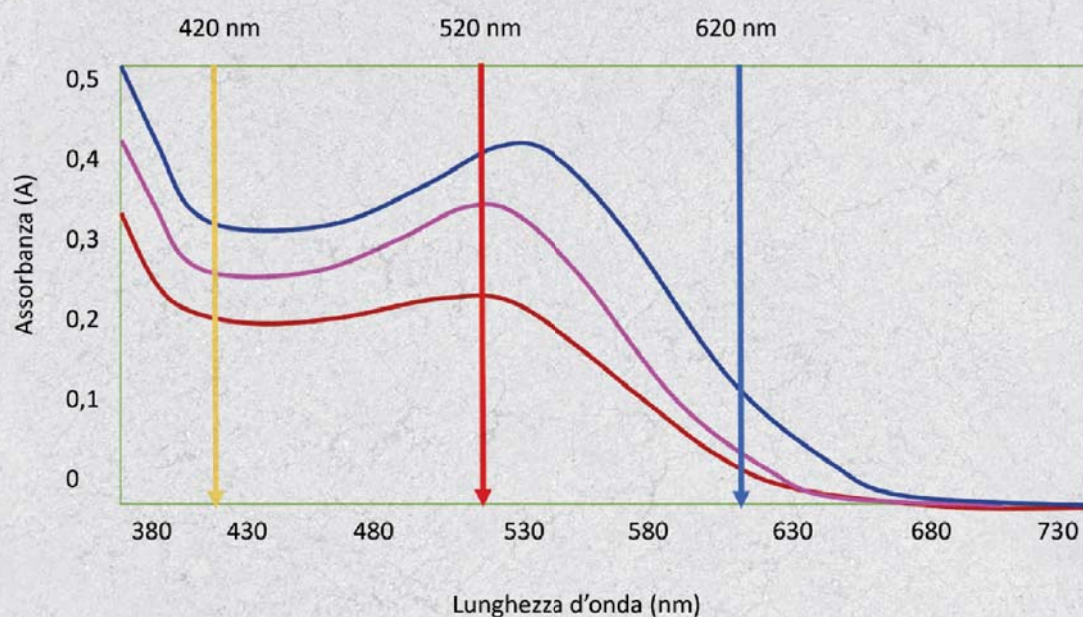


FIGURA 1. IL CONFRONTO E L'OSSERVAZIONE DI TUTTO LO SPETTRO DI ASSORBIMENTO ALLE LUNGHEZZE D'ONDA DEL VISIBILE FORNISCE MAGGIORI INFORMAZIONI RISPETTO AGLI INDICI CROMATICI. NEL VINO DELLA LINEA BLU AD ESEMPIO IL PICCO DI MASSIMO ASSORBIMENTO NON CORRISPONDE ALL'ASSORBENZA A 520 NM MA È SPOSTATO SU LUNGHEZZE D'ONDA MAGGIORI: LA SOLA MISURA COLORIMETRICA DELL'IC PORTERÀ A SOTTOSTIMARE IL COLORE DI QUESTO VINO.

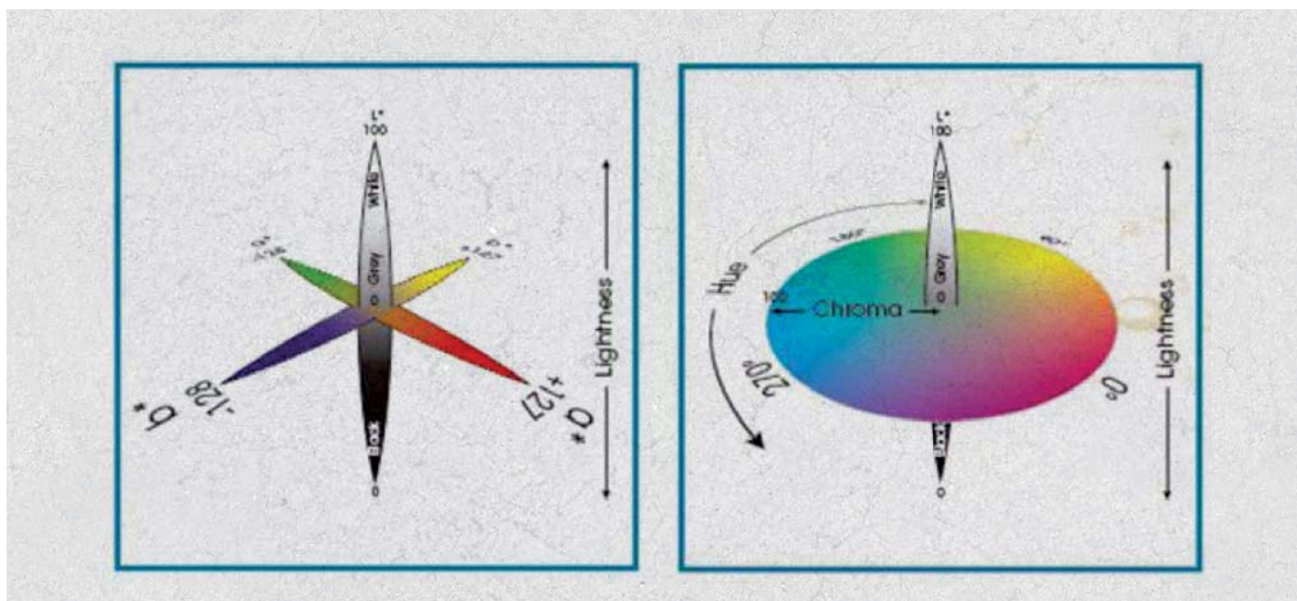


FIGURA 2. LE COORDINATE CIELAB COLLOCANO UN CAMPIONE ALL'INTERNO DI UNO SPAZIO CROMATICO TRIDIMENSIONALE DESCRITTO DALLE COORDINATE L\* A\* E B\* E DALLE GRANDEZZE DI TINTA H E SATURAZIONE C. FONTE: WINE QUALITY SOLUTIONS BY NOMASENSE

*ments and Tannins. Am J Enol Vitic. September 2006 57: 298-305.*

*Dora Marchi, Giacomo Mazza, Patrizia Cascio, Luigi Dagna. Fattori che influenzano gli antociani nelle uve Nebbiolo e Sangiovese. Vitenda 2013.*

*Daniel Granes, Jaques Rousseau, Lucille Blateyron, Caroline Bonnfond. Colour extraction from red wines.*

*www.infowine.com n. 6, 2008.*

*Daniel Granes, Jaques Rousseau, Lucille Blateyron, Caroline Bonnfond. Stabilizzare il colore dei vini rossi. www.infowine.com n. 11/1 2007.*

*Arapitsas P, Perenzoni D, Nicolini G, Mattivi F. Study of Sangiovese Wines Pigment Profile by UHPLC-MS/MS. J Agric Food Chem. 2012 Oct 24;60(42):10461-71.*

*Federico Casassa, Flavonoid Phenolics in Red Winemaking chapter 6 in "Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications", book edited by Marcos Soto-Hernandez, Mariana Palma-Tenango and Maria del Rosario Garcia-Mateos, ISBN 978-953-51-2958-5, marzo 2017.*

## PIÙ DI MILLE A ENOFORUM

Buon successo di pubblico per la decima edizione di Enoforum, il più importante congresso tecnico europeo per i tecnici del settore vitivinicolo, che si è tenuto alla fiera di Vicenza dal 16 al 18 maggio. Sempre efficiente l'organizzazione di SIVE e VINIDEA, a cui per la prima volta si è affiancata quest'anno Assoenologi con tutto il peso della sua forte compagine sociale e della sua autorevolezza. Più di mille i partecipanti da tutta Italia e dall'estero, che hanno affollato gli stand dei fornitori della filiera presenti e soprattutto le due sale convegni, quella italiana e quella internazionale, provvista di un ottimo servizio di traduzione simultanea. Ricercatori da tutto il mondo hanno affrontato tutti i temi di maggiore attualità nel campo viticolo ed enologico.

Presentati anche i lavori candidati ai premi per la ricerca italiana (intestato a Giuseppe Versini) e internazionale patrocinati da SIVE e da OENOPPIA, che saranno assegnati prossimamente dal comitato scientifico, valutando anche il "voto" dei tecnici partecipanti ai convegni.

Alcuni lavori presentati a Enoforum saranno ripresi nei prossimi numeri di MilleVigne, che è stato media partner della manifestazione.

