

# Considerazioni sulla composizione polifenolica ed aromatica dei vitigni della collezione del Campo Sperimentale di Marsala. Implicazioni enologiche

ROCCO DI STEFANO, MARGHERITA SQUADRITO

Centro per l'innovazione della filiera vitivinicola "Ernesto Del Giudice" di Marsala

## Polifenoli

I profili degli antociani delle uve autoctone e delle reliquie a frutto colorato coltivate nel campo sperimentale di Biesina (Marsala) evidenziano, oltre alle tendenze biosintetiche varietali, importanti proprietà che possono essere sfruttate nella programmazione degli interventi in fase prefermentativa e delle tecniche di macerazione fermentativa e di maturazione dei vini. Si possono, infatti, identificare i seguenti profili:

- a tipo *Merlot* a prevalenza di molecole triossigenate, ad alta percentuale di derivati acilati e rapporto derivati acetati/derivati p-cumarati prossimo ad 1 (*Nero d'Avola* biotipo A, *Nero d'Avola* biotipo B, *Nero d'Avola* biotipo C);
- b tipo *Syrah* a prevalenza di molecole triossigenate, ad alta percentuale di derivati acilati e rapporto derivati acetati/derivati p-cumarati sensibilmente minore di 1 (*Quattro Rappi*, *Catanese nera*, *Nerello cappuccio*, *Nocera*, *Vitrarolo*);
- c a prevalenza di molecole triossigenate, ad alta percentuale di peonidina-3-glucoside e di derivati acilati e rapporto derivati acetati/derivati p-cumarati sensibilmente minore di 1 (*Anonima 505*, *Bracau*, *Dolcetta*, questi vitigni antichi sono ancora in fase di studio);
- d a prevalenza di molecole triossigenate, ad alta percentuale di peonidina-3-glucoside e a bassa percentuale di derivati acilati (*Perricone* biotipo A e biotipo B);
- e tipo *Sangiovese* a prevalenza di malvidina-3-glucoside ma con elevate percentuali di tutte le altre antocianine e a bassa percentuale in derivati acilati (*Barbera*, *Frappato A*, *Frappato B*, *Minnella nera*, *Nerello mascalese*, *Orisi*, *Prunestra*);
- f tipi solo in parte assimilabili a *Nebbiolo*, *Gaglioppo di Cirò* in cui prevalgono o sono elevate le percentuali degli antociani diossigenati (*Carmuffino*, *Reliquia nera*). I profili degli antociani delle uve suddette e dei vini da esse derivati possono presentare sensibili differenze a

causa di due fattori fra loro indipendenti ma, di fatto, intimamente connessi: 1) ossidazione degli antociani coinvolti nelle reazioni di ossidazione catalizzate dalle polifenol ossidasi dell'uva (PPO), soprattutto in fase prefermentativa; 2) diversa velocità di diffusione dei singoli antociani e dei loro derivati acilati dalle bucce nel mosto. Gli antociani che diffondono più velocemente (la peonidina-3-glucoside ma, soprattutto, la cianidina-3-glucoside) vengono in gran parte ossidati (la malvidina-3-glucoside, pur dotata di una elevata velocità di diffusione, è risparmiata in quanto molto meno ossidabile e può dare origine a pigmenti polimeri con i prodotti di ossidazione degli altri fenoli). La delfinidina-3-glucoside e la petunidina-3-glucoside, potenzialmente più ossidabili della malvidina-3-glucoside, vengono in parte risparmiate dalle reazioni di ossidazione enzimatiche in quanto la maggior parte di esse passa nel mosto in fase fermentativa, quando l'attività delle PPO è meno sensibile (scarsa presenza di ossigeno). La loro diffusione, infatti, è ritardata per la presenza di più gruppi fenolici nell'anello laterale, potenzialmente disponibili alla formazione di legami deboli con le strutture delle membrane e delle pareti delle cellule della buccia. Questo fenomeno è ancor più accentuato per i derivati p-cumarati che diffondono più lentamente dei 3-glucosidi della delfinidina e della petunidina a causa della natura idrofobica dell'acido p-cumarico che esterifica il glucosio. La diminuzione della percentuale dei derivati p-cumarati nel vino è da imputare alla loro scarsa estraibilità in fase fermentativa piuttosto che alla loro ossidabilità, potenzialmente bassa in quanto principalmente derivati della malvidina-3-glucoside. Per questi motivi, la diminuzione percentuale dei 3-glucosidi della delfinidina e della petunidina nel passaggio da uva a vino è notevolmente più bassa della diminuzione percentuale degli antociani diossigenati e dei derivati p-cumarati. I derivati acetati (principalmente della malvidina-3-glucoside) seguono la stes-

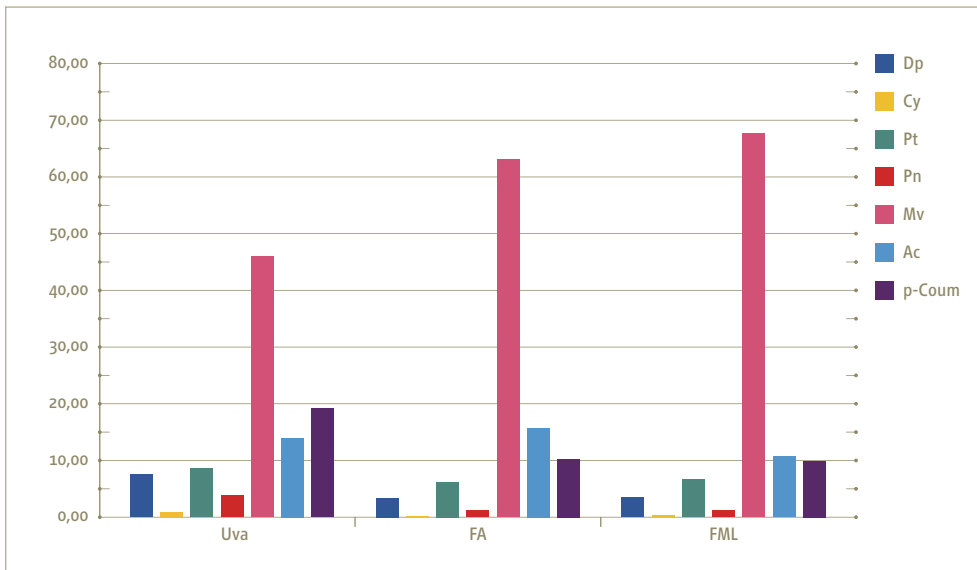


Fig. 1 Nero d'Avola 118 (gruppo a): evoluzione del profilo degli antociani dall'uva al vino.

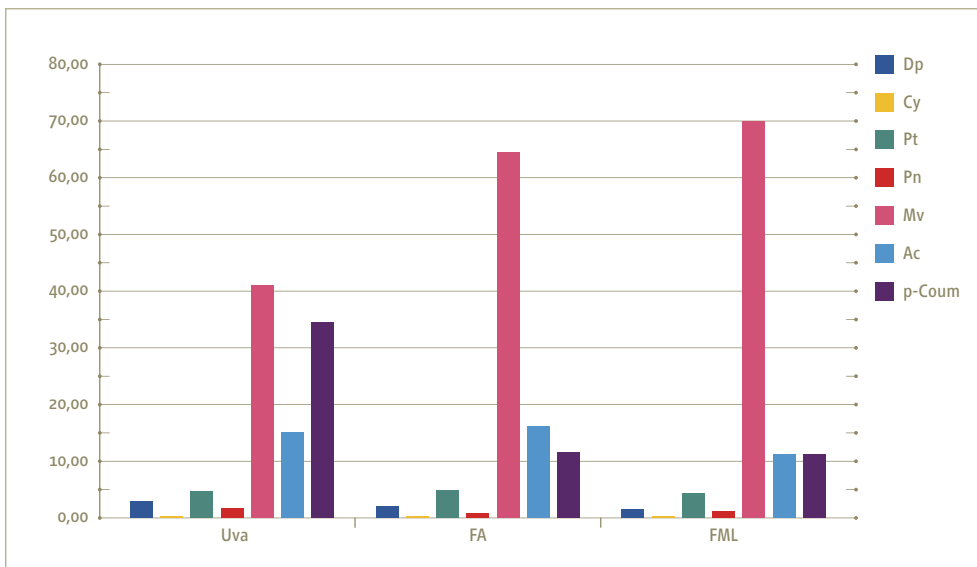


Fig. 2 Nerello cappuccio (gruppo b): evoluzione del profilo degli antociani dall'uva al vino.

sa evoluzione della malvidina-3-glucoside. Rispetto al profilo antocianico dell'uva, il profilo antocianico dei vini delle varietà del gruppo a), alla fine della fermentazione alcolica, sarà allora caratterizzato da più elevate percentuali della malvidina-3-glucoside e del suo derivato acetato e da minori percentuali dei 3-glucosidi della delphinidina e della petunidina e del derivato p-cumarato della malvidina-3-glucoside e soprattutto dei 3-glucosidi della cianidina e della peonidina. La fermentazione malolattica, inoltre, induce altre variazioni (attività esterasica) (Fig. 1). Quanto osservato per i vini da uve del gruppo a) risulta ancora più accentuato per i vini da uve dei gruppi b) e c) caratterizzati dalla prevalenza di antociani triossigenati e da elevate percentuali di derivati p-cumarati a livello di uve (a volte maggiori della percentuale della malvidina-3-glucoside) (Fig. 2). Nei vini da uve del gruppo c) si ha anche

una sensibile diminuzione della peonidina-3-glucoside. Pare evidente che la vinificazione condotta con schemi classici delle varietà del gruppo a) e, soprattutto, dei gruppi b) e c), consente il recupero di una frazione dei derivati p-cumarati (principalmente della malvidina-3-glucoside) più bassa della malvidina-3-glucoside e del suo derivato acetato che, invece, bisogna cercare di incrementare in quanto si tratta di molecole importanti per il colore del vino. La vinificazione di uve che hanno raggiunto un buon livello di maturità cellulare (miglioramento della diffusione) e l'impiego di tecniche di macerazione fermentativa che consentano di indurre l'idrolisi dei polisaccaridi parietali e dei proteo-fosfolipidi di membrana possono servire a raggiungere questo obiettivo (vinificazione con estrazione differita degli antociani). Nella vinificazione delle uve dei gruppi d), e) ed f) la rapida diffusione dalle bucce nel mosto espone gli antociani diossigenati alle reazioni di ossidazione indotte dalle PPO. Di conseguenza i profili degli antociani delle uve e dei vini possono essere tanto diversi da rendere impossibile la formulazione di ipotesi sull'origine del vino (Figg. 3-4). Il problema dell'estrazione dei derivati p-cumarati diventa secondario per le uve dei gruppi d), e) ed f) in quanto le loro percentuali, generalmente, sono tanto basse da rendere queste molecole poco importanti per il colore del vino. Per tentare di salvare almeno la peonidina-3-glucoside (per la cianidina-3-glucoside sussistono poche speranze), è necessario rendere minima l'attività delle PPO in fase prefermentativa attraverso una rapida refrigerazione delle uve o del pigiato e diminuendo il contatto con l'ossigeno dell'aria (evitare rimontaggi all'aria in fase prefermentativa e nelle prime fasi della macerazione fermentativa).

Tutte le varietà studiate (escluso Nero d'Avola e Quattro Rappi in cui la miricetina-3-glucoside è il flavonolo più rappresentato) sono caratterizzate dalla prevalenza della

quercetina-3-glucoside sugli altri flavonoli e dell'acido caffeil tartarico sul p-cumaril tartarico (escluso *Quattro Rappi*, *Barbera*, *Frappati A e B*, *Nerello cappuccio 13* e *Orisi*). L'influenza di queste due classi di polifenoli e del loro profilo sul processo di vinificazione non è da sottovalutare in quanto i flavonoli sono potenti copigmenti, che possono rallentare le reazioni di degradazione degli antociani a livello di vino, e gli acidi idrossicinnamici (soprattutto quelli della polpa che si trovano nel mosto al momento della pigiatura) sono i substrati delle PPO attraverso cui l'azione di questi enzimi si estende agli altri polifenoli dell'uva. Il loro contributo al risultato delle vinificazioni, comunque, risulta meno evidente degli antociani e dei tannini. Questa ultima classe di polifenoli andrebbe studiata più in dettaglio in futuro per la sua importanza quantitativa, qualitativa e nei processi evolutivi dei vini (determinazione del grado di polimerizzazione medio, del rapporto epigallocatechina/epicatechina, frazionamento, evoluzione durante i processi di crescita e di maturazione dell'acino). Queste conoscenze dovrebbero essere disponibili nel caso in cui si volessero mettere a punto tecniche di vinificazione varietali (tecniche di vinificazione che, appunto, tengano conto del contenuto e del profilo delle diverse classi di polifenoli dell'uva).

### Precursori d'aroma

Le varietà autoctone e le reliquie analizzate possono essere divise in due gruppi: a) aromatiche ricche di composti terpenici; b) non aromatiche povere di composti terpenici. Alcune fra queste sono a loro volta ricche o povere di norisoprenoidi e di benzenoidi. Le determinazioni non hanno riguardato i precursori degli aromi tiolici che saranno presi in considerazione in seguito, quando sarà chiarita quale frazione è presente già nell'uva non

pigiata e quale frazione ha origine al momento della pigiatura.

Possono essere incluse fra le varietà aromatiche propriamente dette *Moscato bianco* Biotipo di Noto, *Zibibbo bianco* e *nero*, *Reliquia 3*; alle varietà ricche di composti terpenici, se pure non aromatiche, *Rosato 87*, *Rucignola 512*, *Frappato* biotipo A e biotipo B, *Lievuso*, *Lucignola*, *Mal Alb*, *Muscatedda* (ricca anche di norisoprenoidi), *Nave*, *Rucignola*. A differenza dei composti fenolici (in particolare degli antociani), il cui contenuto e il cui profilo possono essere utilizzati per formulare ipotesi di carattere tassonomico e tecnologico, i contenuti e i profili dei composti terpenici liberi e sotto forma di precursori glicosilati possono essere impiegati vantaggiosamente per obiettivi tassonomici e, solo per le varietà aromatiche propriamente dette, per obiettivi tecnologici. Per formulare ipotesi di carattere tecnologico, relativamente alle uve del-

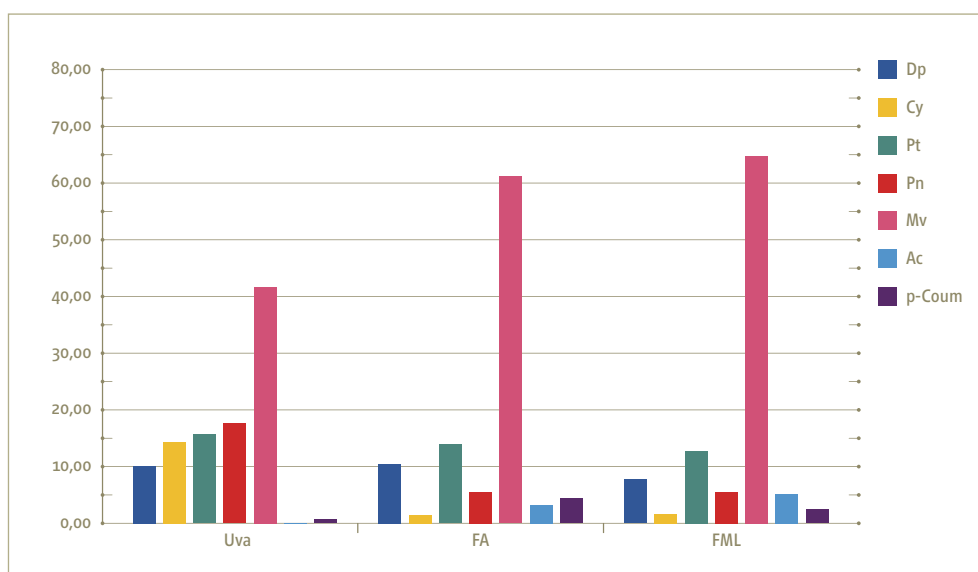


Fig. 3 *Rosata* (gruppo e): evoluzione del profilo degli antociani dall'uva al vino.

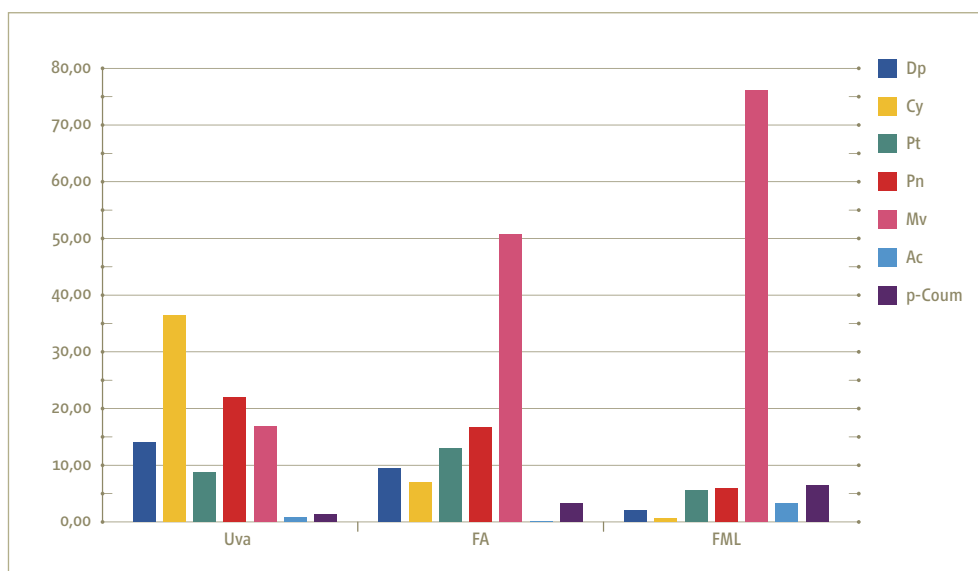


Fig. 4 *Reliquia 3* (gruppo f): evoluzione del profilo degli antociani dall'uva al vino.



Marsala (TP), il "Campo Sperimentale".

le varietà non aromatiche o debolmente aromatiche, sarebbe stato necessario disporre dei dati dei composti prodotti, soprattutto, per idrolisi chimica dei norisoprenoidi originati dall'idrolisi enzimatica dei norisoprenoidi glicosilati. Inoltre, non è possibile estendere alle varietà in esame le tecniche di vinificazione in grado di esprimere gli aromi tiolici in quanto non si conosce la loro dotazione in precursori di questa classe.

Per obiettivi tassonomici possono essere impiegati i rapporti fra isomeri terpenici (tran/cis furan linalol ossidi, trans/cis piran linalol ossidi, linalolo/ $\alpha$ -terpineolo, linalolo/geraniolo, tran/cis 8-idrossi linalolo, p-ment-1-ene-7,8-diolo), fra norisoprenoidi (3-idrossi- $\beta$ -damascone/3-oxo- $\alpha$ -ionolo), fra benzenoidi e fra altri composti di queste classi.

Riguardo alle aromatiche, la prevalenza del linalolo libero sugli altri alcoli terpenici monoidrossilati indica che la fermentazione ha scarsa influenza sul profilo terpenico varietale in quanto i lieviti non interagiscono con il linalolo. Al contrario, le uve a prevalenza di geraniolo libero fra gli alcoli terpenici monoidrossilati risentono in modo determinante dell'azione dei lieviti. Per questa ultima classe di uve è importante, se non indispensabile, l'impiego di tecniche di vinificazione che inducano l'estrazione del geraniolo glicosilato contenuto nelle cellule delle bucce per far fronte al consumo metabolico di una larga parte del geraniolo da parte dei lieviti e per incrementare la frazione di geraniolo che i lieviti potenzialmente possono trasformare in citronellolo che caratterizza l'aroma dei vini derivati dalle uve di questa classe.