GESTIRE GLI OFF-FLAVOUR DA SOSTANZE SOLFORATE

LO SVILUPPO DI ALCUNE SOSTANZE SOLFORATE VOLATILI IN FERMENTAZIONE E CONSERVAZIONE PUÒ COMPROMETTERE GRAVEMENTE IL BOUQUET. I TEST PER RILEVARE LA PRESENZA DI TALI COMPOSTI E LE TECNICHE PER DIMINUIRE L'IMPATTO ORGANOLETTICO.

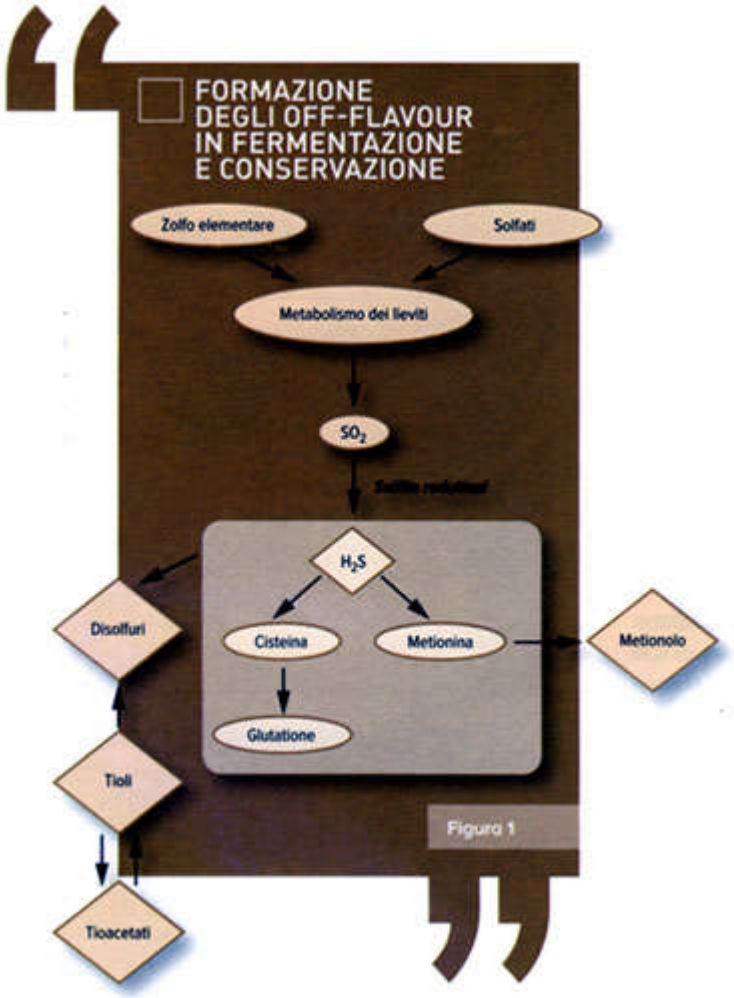
I composti solforati volatili hanno un ruolo significativo nella composizione aromatica dei vini. Alcune di queste sostanze possono generare difettosità se presenti a concentrazioni superiori alla loro soglia olfattiva (So) oppure, se presenti a basse concentrazioni (Dms), possono contribuire al bouquet del vino. I composti solforati volatili si suddividono in due categorie in relazione al loro punto di ebollizione: *leggeri* se inferiore a 90 °C, *pesanti* se superiore a 90 °C. La frazione più volatile presenta soglie olfattive basse rispetto ai composti solforati pesanti. Mentre alcune sostanze solforate sono necessarie per la qualità del vino (glutatione, 4-mercapto-4-metilpentan-2-one) altre invece sono causa di forti difetti olfattivi (idrogeno solforato, metantiolo, etantiolo). In tabella risultano elencate le sostanze solforate temibili in enologia per i sentori che esse conferiscono al vino, con relative soglie olfattive e di rilevabilità.

LE SOSTANZE SOLFORATE DEL VINO

Molecola	Soglia olfattiva (µg/L)	Limite di rilevabilità (µg/L)	Punto di ebollizione (°C)	Descrittore Olfattivo
acido solfidrico (H_2S)	0.9-1.5	0.1	-61	Uova marce
metilmercaptano (metantiolo o MeSH)	1.5-1.8	0.2	6	Cavolo marcio, putrido
etilmercaptano (etantiolo o EtSH)	1.1-1.8	0.1	35	Aglio, cipolla
dimetilsolfuro (DMS)	17.0-25.0	1.0	37	Asparago, cavolo cotto
disolfuro di carbonio (CS_2)	5.0	0.2	46	Etereo, dolciastro
dietilsolfuro (DES)	3.6-4.3	0.3	92	Aglio, gomma
metiltioacetato (MeSOAc o MTA)	10.0-40.0	0.2	98	Formaggio, vegetali marci
dimetildisolfuro (DMDS)	9.8-10.2	0.2	109	Cipolla, vegetale
etiltioacetato (EtSOAc o ETA)	10.0-30.0	1.0	116	Bruciato, sulfureo
dietildisolfuro (DEDS)	1.9-4.3	0.1	151	Gomma bruciata
2-metiltioetan-1-olo (MTE)	250	20	170	Cavolfiore
3-metiltiopropan-1-olo (metionolo o MTP)	1500-3000	500	92 (13 mmHg)	Cavolo cotto
benzotiazolo (BT)	50-350	1.0	234	Caucciù

LA FERMENTAZIONE COME STEP CRITICO

La maggior parte delle sostanze solforate volatili viene prodotta durante la fermentazione alcolica ad opera dei lieviti (figure 1 e 2) quindi, ai fini pratici, la non corretta gestione dei parametri fermentativi può incidere notevolmente sullo sviluppo dei composti indesiderati; è dunque indispensabile monitorare almeno i fattori più critici.



Ceppo di lievito

È stata ampiamente dimostrata la diversità di comportamento dei lieviti nel degradare alcuni aminoacidi e la capacità di produrre H_2S a partire dai solfati nei mosti. La carenza di azoto durante la moltiplicazione cellulare è inversamente proporzionale alla formazione di composti solforati volatili ad opera dei lieviti. Soprattutto nei vini destinati alla spumantizzazione, è opportuno utilizzare lieviti a bassa produttività di H_2S.

Tenore in anidride solforosa

L'aggiunta sconsiderata di SO_2 nel mosto porta a un maggiore sviluppo di idrogeno solforato (H_2S) in fermentazione. Tenori vicini a 50 mg/L (pari a 10 g/hL di metabisolfito) aggiunti in fase di pigiatura permettono di contenere la trasformazione, ad opera dell'enzima solfito reduttasi, dell'anidride solforosa in H_2S. A fine fermentazione i lieviti presentano ancora un'elevata attività enzimatica, per cui è preferibile attendere qualche giorno prima del solfitaggio, soprattutto se si vuole affinare il vino sulla propria feccia (*sur lies*).



Temperatura e pH

La temperatura del mosto in fermentazione incide direttamente sulla velocità fermentativa e sullo sviluppo di sostanze solforate volatili pesanti (metionolo) in quanto una veloce produzione di H_2S durante la fermentazione conduce a un'elevata sintesi di altri composti solforati volatili. Tale produzione potrebbe essere limitata utilizzando serbatoi di volume ridotto, che favoriscono l'eliminazione di parte dell'H_2S prodotto per trascinamento ad opera della CO_2. Valori elevati di pH favoriscono le attività enzimatiche e di conseguenza la sintesi dell'H_2S.

Torbidità dei mosto

La torbidità influenza la produzione di composti solforati pesanti, soprattutto metionolo, nel mosto; livelli elevati di torbidità corrispondono a un accumulo di amminoacidi tra i quali la metionina e la cisteina che, a seguito del catabolismo generato dai lieviti, liberano H_2S e composti solforati volatili maleodoranti (dimetilsolfuro, metionolo, 2-etilmercaptano). Mantenendo valori compresi tra 100 e 200 Ntu si riduce il rischio di sviluppo di sostanze solforate, mentre a 500-800 Ntu il metionolo supera abbondantemente la soglia olfattiva.

Azoto disponibile

Un corretto livello di azoto nel mosto è fondamentale per l'attività dei lieviti. L'apporto di sali ammoniacali (solfati e fosfati) riduce il rischio di produzione di H_2S ad opera del metabolismo dei lieviti. L'H_2S è un intermedio essenziale nella biosintesi di composti contenenti zolfo, come la tiamina, e in particolare degli aminoacidi cisteina e metionina. La metionina è il diretto precursore del metionolo, uno dei composti solforati pesanti maggiormente presenti nel vino. Il nutriente principale dei lieviti è l'azoto che, in forma ammoniacale, è più facilmente assimilabile rispetto alla forma amminoacidica. La carenza di azoto prontamente assimilabile comporta un maggior sviluppo di H_2S per degradazione degli aminoacidi solforati. In alcuni casi, l'aggiunta al mosto di una non sufficiente dose di azoto assimilabile corrisponde a un incremento della quantità di metantiolo (MeSH). Mantenendo un tenore di 200-250 mg/L di azoto prontamente assimilabile nel mosto in fermentazione si garantisce un ridotto sviluppo di H_2S e contemporaneamente si favorisce la produzione di aminoacidi accettori dell'H_2S derivante dall'attività della solfito reduttasi.

L'invecchiamento atipico

Molto spesso l'odore di ridotto si accompagna all'*invecchiamento atipico* (Ata) nei vini. La causa principale è la carenza di nutrienti, soprattutto azoto assimilabile, nel mosto in fermentazione e l'utilizzo di lieviti che richiedono elevate quantità di nutrienti. Spesso l'Ata viene mascherato dalla presenza di *off-flavour* derivanti da sostanze solforate. In questi casi l'Ata può essere evidenziato dopo un'aggiunta di rame.

Torbidità del vino

Negli ultimi anni si riscontra un sempre più frequente affinamento del vino sulle proprie fecce a fine fermentazione. Tale pratica comporta un maggior sviluppo di H_2S anche a causa dei continui solfitaggi e della riduzione del potenziale redox. Per limitare il rischio che l'H_2S si trasformi in mercaptani, sarà necessario controllare il livello di rame presente nel vino, arieggiarlo ed eventualmente, se il problema persiste, separarlo dalle fecce. Talvolta si possono utilizzare lisati di lievito allo scopo di adsorbire i tioli formatisi precedentemente nel vino; inoltre è opportuno sottolineare che anche in questo caso il livello di torbidità incide direttamente sullo sviluppo di composti solforati; con torbidità inferiori a 100-150 Ntu ed eliminando le fecce grossolane si riduce notevolmente il rischio dell'insorgenza di odori anomali.

Zolfo residuo

I trattamenti con prodotti fitosanitari effettuati sulla vite possono lasciare un residuo di zolfo, che potrebbe arrivare fino al mosto. I composti maggiormente utilizzati prima della vendemmia sono i ditiocarbammati e lo zolfo elementare, la cui degradazione durante la fermentazione può essere causa dello sviluppo di H_2S ad opera del metabolismo dei lieviti. Anche in questo caso, l'H_2S è il precursore per la formazione di altre sostanze solforate odoranti nel vino. Il rispetto dei tempi di carenza dei principi attivi utilizzati prima della raccolta dell'uva elimina l'insorgenza di tali difettosità.

Fotodegradazione



L'esposizione alla luce di vini bianchi crea un abbassamento del potenziale redox che, unitamente alla presenza di livelli medio-alti (100 pg/L) di riboflavina (vitamina B2), porta alla comparsa del fenomeno chiamato *gusto di luce*, spesso confuso con il *gusto di ridotto*. La cattiva interpretazione della nota olfattiva è dovuta al fatto che entrambi i fenomeni sono legati alla comparsa si sostanze solforate volatili.
L'utilizzo di bottiglie a vetro bianco non permette la protezione del vino da radiazioni comprese tra 370 e 450 nm; queste sono causa della degradazione fotochimica della metionina catalizzata dalla vitamina B2, con sviluppo di metantiolo e di dimetildisolfuro (Dmds).

Idrolisi

La comparsa di off-flavour durante lo stoccaggio in bottiglia, anche a seguito di trattamento con rame, è dovuta alla formazione di composti volatili sgradevoli a partire da precursori volatili e non, per esempio dall'idrolisi degli esteri tioacetati (So 10-20 ppb) con formazione di tioli maleodoranti (So 1-2 ppb). Questo è dovuto al fatto che lo ione rameico non è in grado di reagire con gli esteri tioacetati, ma riesce a rimuovere solo l'H_2S e i tioli. L'intensità delle sensazioni olfattive e il riconoscimento del corrispondente off-flavour dipende dalla qualità e dalla quantità delle sostanze solforate volatili presenti nel vino e tali sensazioni possono creare seri problemi economici agli imbottigliatori.

Da non trascurare

Per non farsi cogliere di sorpresa da uno sviluppo eccessivo di composti solforati indesiderati, è opportuno monitorare attentamente alcuni parametri. Fra questi, soprattutto:

- trattamenti della vite con prodotti fitosanitari solforati;
- analisi azoto prontamente assimilabile prima e durante la fermentazione;
- analisi rame prima e dopo la fermentazione (durante solo se insorgono problemi);
- torbidità di mosto e vino;
- indagine delle sostanze solforate al primo dubbio di formazione di tioli.

COME AFFRONTARE IL PROBLEMA

Sapere a quali molecole odorose è associato il difetto del vino è molto importante, ma è sicuramente da porre in primo piano il quesito: "*è possibile eliminare il difetto? In che modo?*". In sperimentazioni condotte presso il nostro laboratorio, di seguito descritte, è stato verificato analiticamente l'effetto del trattamento di un vino difettoso, ottenuto per dosaggio di diversi composti solforati volatili, con alcune sostanze a uso enologico reperibili in commercio.
In letteratura sono riportate diverse tecniche analitiche per l'individuazione delle sostanze solforate nel vino.
Le sostanze tioliche, per esempio, possono essere determinate con uno specifico elettrodo ionico per i solfuri, ma soprattutto vengono citate tecniche spettrofotometriche. I solfuri possono essere rilevati colorimetricamente mediante reagenti specifici introdotti in appositi gorgogliatori che fungono da trappola. Questa tecnica però, in alcuni casi, può sovrastimare i solfuri se nel campione sono presenti in elevata concentrazione il glutatione o la cisteina. Attualmente, grazie alle sue caratteristiche di sensibilità, specificità e robustezza, la tecnica maggiormente utilizzata è quella gascromatografica.

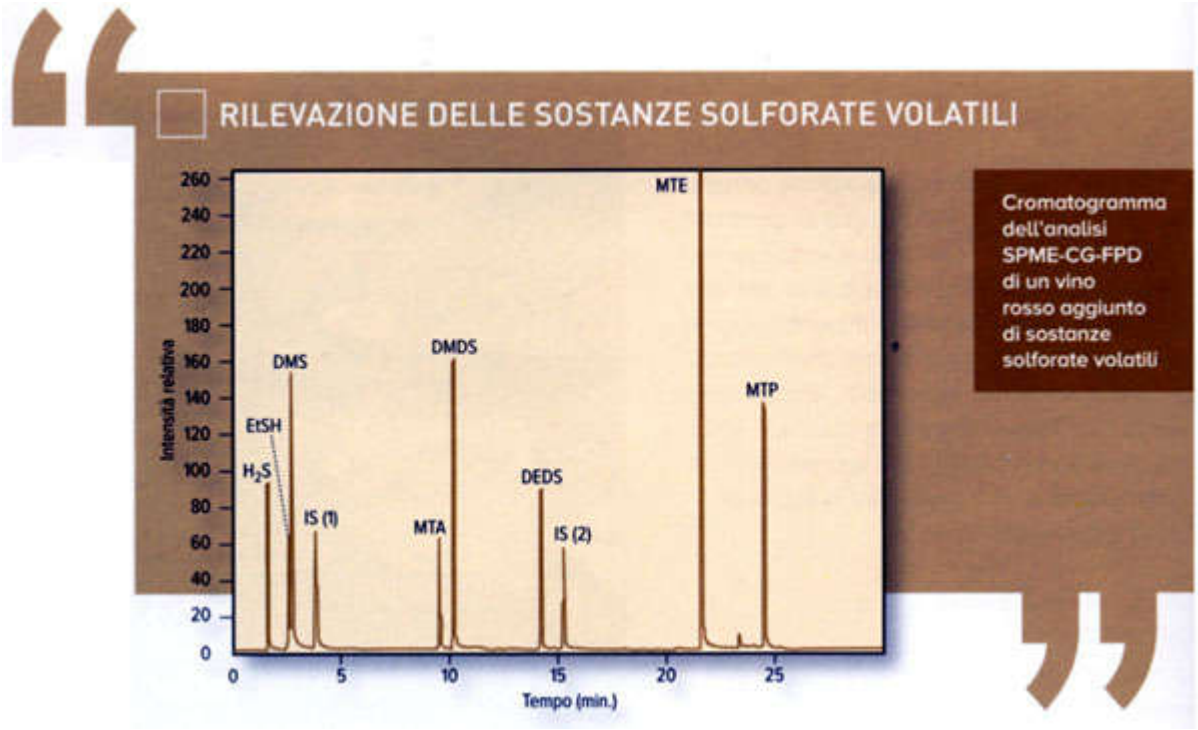
LE ANALISI PIÙ PERFORMANTI

I principali problemi che si possono incontrare nella determinazione dei composti solforati nel vino sono la complessità della matrice, la loro elevata reattività (es. da mono a disolfuri) e il basso livello di concentrazione a cui si devono determinare.



Per tali motivi risulta di estrema importanza la tecnica di estrazione e concentrazione; in bibliografia vengono citate l'estrazione liquido-liquido (LLE), lo spazio di testa statico (SHS), lo spazio di testa dinamico (DHS) e la microestrazione in fase solida (SPME). Dopo diverse sperimentazioni effettuate presso i nostri laboratori, la tecnica che ha dato i migliori risultati è stata la SPME. Essa permette sia un'elevata estrazione e preconcentrazione degli analiti di interesse sulla fibra polimerica, sia di rispettare quanto previsto dalla normativa vigente in materia di riduzione dell'impatto ambientale, in quanto l'SPME non prevede l'utilizzo di solventi.
L'utilizzo di un gascromatografo munito di rivelatore specifico per i composti solforati (GC-FPD) abbinato alla estrazione SPME permette di determinare alcune molecole (es. H_2S e MeSH) difficili nella loro individuazione con il rivelatore a spettrometria di massa (GC-MS). Nel grafico si riporta un

esempio di cromatogramma derivante da analisi SPME-CG-FPD di un vino rosso aggiunto di sostanze solforate volatili.



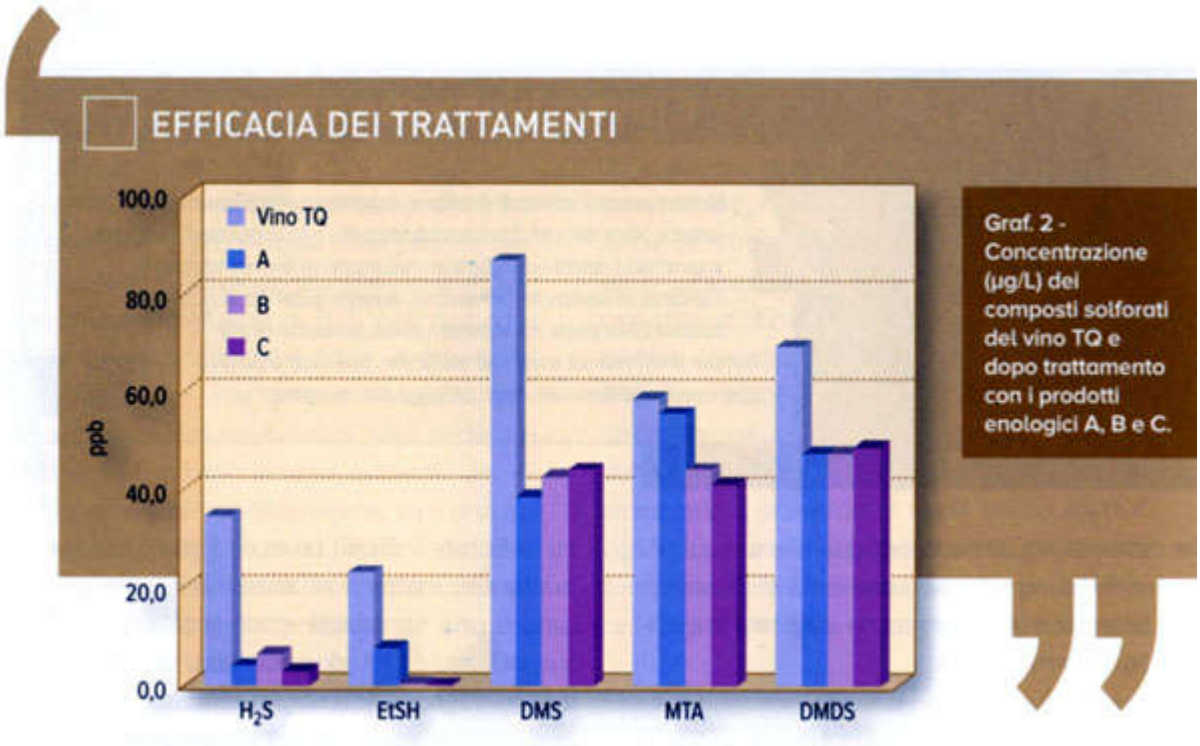
Lo scopo della messa a punto del metodo di analisi è quello di ottenere una sensibilità strumentale, per ogni singola molecola determinata, significativamente inferiore alla soglia olfattiva. L'ottimizzazione dei parametri critici legati alla fase estrattiva e delle condizioni strumentali permette di ottenere un limite di rilevabilità inferiore a 1/10 rispetto alla soglia olfattiva per la maggior parte delle molecole. Ciò consente di poter capire se il difetto riscontrato è correlabile a un singolo composto presente a un livello superiore alla So oppure alla sinergia di più sostanze solforate volatili, anche se presenti a concentrazioni inferiori alla So. L'utilizzo del metodo SPME-GC-FPD sopra citato soddisfa le necessità in termini di specificità, basso limite di rilevabilità degli analiti e tempi di risposta.

IL CAMPIONAMENTO

I test effettuati individuano nella temperatura e nell'esposizione all'aria i fattori critici da tenere in considerazione per una corretta gestione del prelievo e del trasporto del campione al laboratorio. Il metodo migliore per eliminare le interferenze date dalle variabili sopra individuate, ad es. l'ossidazione dei composti solforati, è quello di riempire in maniera preventiva le bottiglie da adibire all'analisi con gas inerte (azoto o CO_2), facilmente reperibile negli stabilimenti enologici, e successivamente introdurre il vino prelevandolo dal fondo del serbatoio. Inoltre, mantenendo la temperatura di trasporto a valori inferiori a 10 °C, si riducono quasi completamente le trasformazioni ad opera di enzimi e le perdite dei composti solforati maggiormente volatili.

I RIMEDI

È stato utilizzato vino rosso (TQ) addizionato di acido solfidrico, etilmercaptano, dimetilsolfuro, metiltioacetato e dimetildisolfuro a diverse concentrazioni, comunque molto superiori alla soglia olfattiva, allo scopo di verificare l'efficacia di alcuni prodotti commerciali (A, B, C) nel ridurre la concentrazione dei composti solforati aggiunti. Come evidenziato nel grafico 2, si nota una netta diminuzione di tutti i composti solforati presenti nel vino TQ a seconda del tipo di sostanza commerciale utilizzata per il trattamento.
Si sono riscontrate una buona attività di tutti i prodotti nei confronti dei monosolfuri (H_2S, EtSH e DMS) e una minore capacità di reazione con MTA e DMDS.



NUOVE OPPORTUNITÀ

Il presente lavoro ha permesso di evidenziare che è possibile individuare analiticamente l'origine del difetto e che esistono prodotti in grado di eliminare (test B e C nei confronti dell'EtSH) o ridurre l'off-flavour del vino generato da sostanze solforate maleodoranti.

Dal punto di vista applicativo, il metodo di analisi proposto risulta uno strumento altamente efficace e un valido aiuto per la scelta delle pratiche enologiche più adatte per prevenire gli off-flavour o curare il vino in caso di presenza di composti solforati volatili (sempre più frequenti), potendo così porre una particolare attenzione al mantenimento del profilo aromatico del vino stesso.

LUCA LORENZI

Enocentro di Vassanelli C.&C. Srl - Bussolengo (VR)

VQ n°2 - marzo 2008 - pagg. 46-50

Vai inizio

Chiudi