

**LAFFORT***l'œnologie par nature*

# INFO

NUMERO 75 - Gennaio - Febbraio 2011

## La materia colorante nei vini rossi: forme, interazioni, evoluzione e condizioni di stabilità.

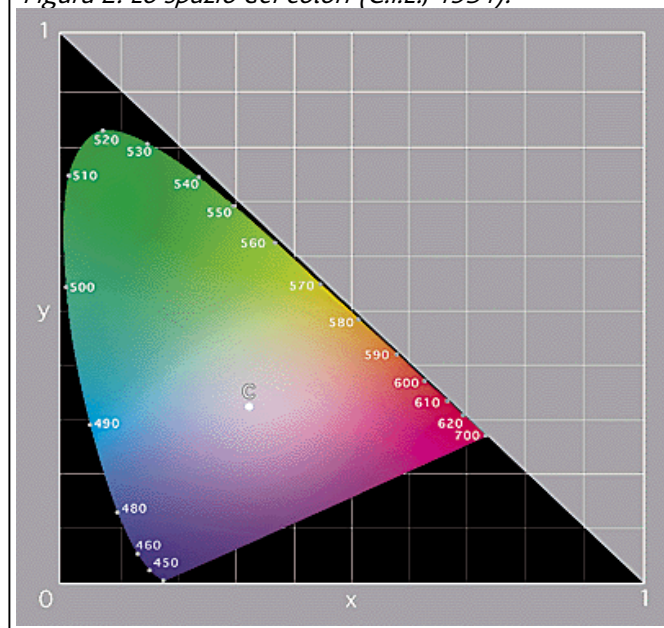
La percezione dei colori attraverso gli occhi da parte del nostro sistema nervoso è legata alla proprietà di determinate superfici o molecole di assorbire la quasi totalità dello spettro delle radiazioni luminose che le investono, restituendone solo una parte, di determinata lunghezza d'onda, che viene appunto individuata come "colore".

Questo, nel vino, come peraltro in ogni alimento, è generalmente il primo carattere ad essere percepito e valutato al momento della degustazione, determinando l'impressione iniziale sul prodotto e ponendosi così alla base dell'apprezzamento globale su di esso.

Cerchiamo allora di approfondire un poco questo importante argomento, considerando dapprima quali siano le molecole coinvolte nelle interazioni con lo spettro del visibile, e di seguito le loro caratteristiche, interazioni e comportamenti nel complesso chimico del vino.

### La luce e la visione.

La visione umana è il risultato dell'interazione tra i nostri organi di percezione, gli occhi, il sistema nervoso che ne elabora i segnali e le radiazioni luminose dell'ambiente che ci circonda, dette comunemente luce visibile. Questa viene individuata nella specifica - ed in effetti assai limitata - porzione dello spettro delle radiazioni elettromagnetiche compresa tra le lunghezze d'onda che vanno dai 700 nm (luce rossa) ai 400 nm (luce violetta). Percepite nel loro

*Figura 2: Lo spazio dei colori (C.I.E., 1931).*

insieme queste radiazioni sono associate al colore bianco, nel dettaglio è possibile individuare una serie di sensazioni, differenti per le varie lunghezze d'onda, che vengono definite "colori" (fig. 1). Le proprietà cromatiche di ciascuna molecola risultano quindi essere legate a ben precise caratteristiche strutturali (i cosiddetti "gruppi cromofori") dotati della proprietà di assorbire la totalità delle lunghezze d'onda della luce visibile salvo quelle di uno specifico intervallo, che viene riflesso e/o trasmesso e quindi percepito dai nostri organi di senso come "colore".

### Lo studio del colore.

Sono stati effettuati da più parti, a partire dai primi decenni del secolo scorso, diversi tentativi per approssimare lo studio dei colori con metodologie rigorose, basate su fondamenti di tipo scientifico. Uno dei sistemi elaborati, che si rivela nella pratica ben adatto all'applicazione nell'ambito del vino e di altri prodotti alimentari, è quello proposto dalla C.I.E. (*Commission Internationale d'Eclairage*) a partire dal 1931, e successivamente, più volte e da più parti, modificato e perfezionato. Esso si basa fondamentalmente sulla combinazione additiva di tre parametri (denominati Funzioni Tristimolo) mediante la quale è possibile indicizzare e definire con estrema precisione la quasi totalità dei colori (fig. 2).

*Figura 1: I colori dello spettro della luce visibile.*

colore	intervallo di lunghezza d'onda
rosso	~ 700–630 nm
arancione	~ 630–590 nm
giallo	~ 590–560 nm
verde	~ 560–490 nm
blu	~ 490–450 nm
viola	~ 450–400 nm



## Le molecole responsabili del colore dei vini.

Nell'ambito dei costituenti del vino la classe delle sostanze polifenoliche gioca un ruolo fondamentale sotto numerosi aspetti, in particolare essa è responsabile delle differenze che intercorrono tra vini bianchi e vini rossi, in particolare del loro colore ed in larga misura del loro sapore.

Permangono tuttavia ancora notevoli livelli di incertezza legati alla complessità e varietà strutturale dei composti e dei polimeri ai quali i polifenoli danno luogo.

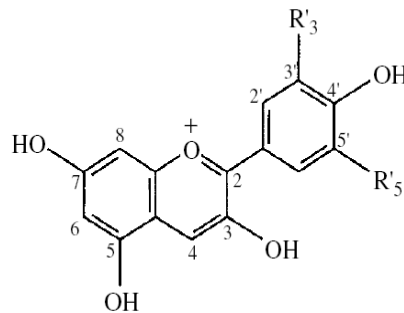
E' però noto come appartengano al gruppo delle **antocianidine** le molecole alle quali è fondamentalmente dovuto il colore nei vini rossi.

Presenti in natura nelle bucce della bacca dell'uva a maturità, ed anche nella polpa delle varietà cosiddette tintorie, si evidenziano altresì nelle foglie al termine della stagione vegetativa.

Vengono trasferite al vino insieme alla restante parte del corredo polifenolico ed aromatico nel corso del processo detto di macerazione, contatto più o meno prolungato, prima - durante - ed eventualmente anche dopo la fermentazione alcolica delle parti solide dell'uva (vinaccia) con la fase liquida (mosto).

La loro struttura di base, nota come catione flavilio, è costituita da due anelli benzenici collegati per mezzo di un gruppo eterociclico insaturo, ossigenato, caratterizzato da carica elettrica positiva (catione). Nell'uva e nel vino sono state identificate cinque differenti molecole, distinte in base ai sostituenti presenti sull'anello benzenico laterale (fig. 3).

La stabilità di queste molecole aumenta notevolmente con la glicosilazione: in questa forma sono note come **antocianine**; si ha dunque la presenza di una molecola di glucosio legata al gruppo eterociclico; è altresì possibile ritrovarle nei vini giovani anche in forma acilata con acido p-cumarico, caffeico od acetico (fig. 4).



R' <sub>3</sub>	R' <sub>5</sub>	Name of aglycone
OH	H	Cyanidin
OCH <sub>3</sub>	H	Peonidin
OH	OH	Delphinidin
OH	OCH <sub>3</sub>	Petunidin
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Malvidin

Figura 3 struttura delle antocianidine dell'uva e del vino.  
(Handbook of Enology, vol.2)

Come è possibile intuire anche solo da quanto finora accennato questi pigmenti, per i loro caratteri chimici e strutturali e la loro spiccata reattività vanno incontro ad una serie complessa e variegata di trasformazioni e reazioni che ne influenzano il colore e la stabilità nel tempo.

Con un approccio molto pragmatico e semplificato, ma che riteniamo in questa sede pratico ed efficace, possiamo cercare di distinguere, tra queste condizioni, quelle che determinano rispettivamente aumento e conservazione od invece diminuzione e degradazione del colore degli antociani; vini quindi dai colori intensi, vivi, brillanti e stabili nel tempo o scialbi, smorti e soggetti ad un celere declino.

## Il ruolo del vitigno.

Nei vini da *Vitis vinifera* le molecole acilate delle antocianine scompaiono abbastanza rapidamente; in pratica a partire da pochi mesi dopo la fine della fermentazione vi si ritrovano solamente le cinque varianti monoglucosidiche, ed in prevalenza la malvidina, in quantitativi assoluti che dipendono principalmente dal vitigno (100 mg/L per il Pinot Noir - 1500 mg/L per lo Syrah e il Cabernet Sauvignon) ed in via subordinata dai metodi più o meno intensi di macerazione. Nei vini affinati il contributo al colore fornito dalla matrice antocianica come tale è di fatto minimo: il livello di antociani liberi nei vini, dopo alcuni anni di invecchiamento si situa tra gli 0 ed i 50 mg/L.

In effetti è appurato che la maggioranza dei pigmenti antocianici che permangono nei vini affinati, sia in legno che in bottiglia, va incontro ad una condensazione con la matrice polifenolica, in particolare con alcune molecole tanniche, dando luogo a forme combinate colorate stabili nel tempo, che sono tra i costituenti fondamentali della tessitura colorante dei vini.

## Gli Antociani ed i loro equilibri in funzione di alcune variabili fondamentali in ambiente enologico.

### pH ed SO<sub>2</sub>

In estrema sintesi è possibile affermare che le proprietà chimiche degli antociani - e dei polifenoli in generale - dipendono in grandissima parte da quelle dell'anello benzenico che ne costituisce la base strutturale, fra le quali possiamo ricordare, una per tutte, il peculiare carattere della condivisione delle cariche elettriche costituenti i legami tra i 6 ato-

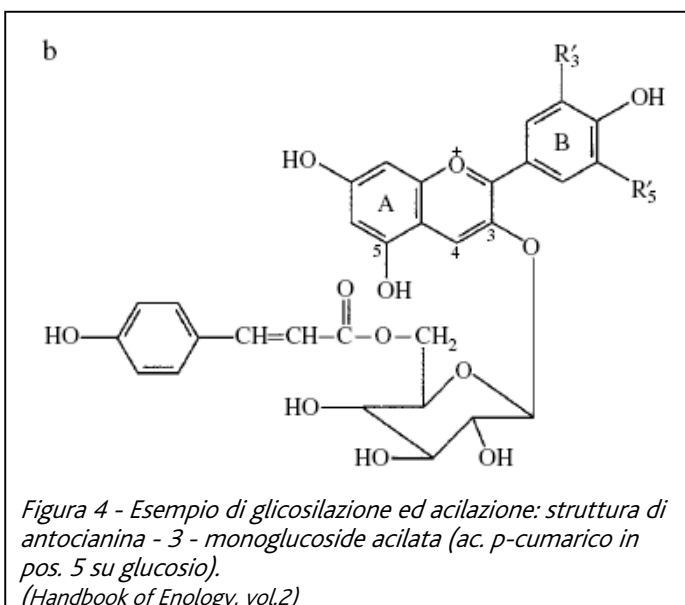


Figura 4 - Esempio di glicosilazione ed acilazione: struttura di antocianina - 3 - monoglucoside acilata (ac. p-cumarico in pos. 5 su glucosio).  
(Handbook of Enology, vol.2)

mi di carbonio dell'anello, nota come "fenomeno della risonanza" (Fig. 5).

Ne derivano tutta una serie di caratteristiche chimiche tra le quali è in questa sede interessante ricordare da un lato l'elevata stabilità dell'anello a 6 C, e la grande facilità a dare, per contro, reazioni di sostituzione sui radicali esterni: da qui l'enorme varietà di molecole, con tutte le relative forme, varianti e proprietà, originate dalla medesima struttura di base.

Peculiare della molecola antocianica è invece la presenza del già ricordato **catione flavilio**, un esempio di catione ossonio stabile, le proprietà del quale derivano da un lato dalla presenza di una carica positiva sull'atomo di ossigeno punto nodale dell'eterociclo e dalla compresenza di doppi legami in risonanza: anche in questo caso relativa stabilità dei legami e grande varietà di sostituenti.

In una soluzione acida le antocianine sono rosse; si decolorano al crescere del pH con un massimo tra pH 3,2 e 3,5; al di sopra di pH 4 prevalgono le tonalità tra il malva ed il blu che cadono verso il giallo e l'incolore in ambienti rispettivamente attorno alla neutralità ed alcalini.

### Suscettibilità all'ossidazione - Altre vie di degradazione

In ambiente idroalcolico acido, le antocianine, in presenza di ossigeno ed esposte alla luce, si decolorano in pochi giorni: ossigeno e luce fungerebbero da catalizzatori; la taxifolina (diidro quercetina) è stata rilevata nell'ambiente di reazione.

Ulteriori intermedi di reazione sono poi in grado di fungere da ossidanti o da substrati per enzimi ossidasi; si concorda sul fatto che, nella pratica, gli antociani, in ambiente acido, non sono stabili, ma tendono inesorabilmente a decadere.

Queste osservazioni mettono in risalto il ruolo ambivalente dell'ossigeno nei confronti della matrice antocianica: a seconda delle condizioni ne promuove la stabilizzazione o può determinarne la degradazione in varie sostanze, alcune solamente delle quali identificate.

Anche in presenza di azoto, SO<sub>2</sub> ed assenza di luce il colore degli antociani ingiallisce, imbrunisce e, dopo un tempo variabile in funzione di pH e temperatura, si determina un precipitato.

A pH 3,2 - ad esempio - è sufficiente una decina di mesi a 5°C, alcuni mesi a 20 °C ed 1-2 mesi a 30°C.

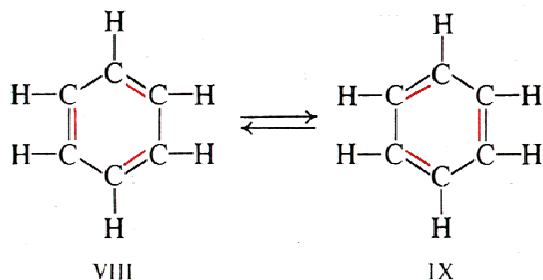


Figura 5: rappresentazione grafica del fenomeno della risonanza delle cariche tra i sei atomi di C dell'anello benzenico. Da R.T. Morrison - R.N. Boyd Chimica Organica (modif.)

### Il test di stabilità del colore.

Leggere in via preliminare con il turbidimetro la torbidità del campione tal quale; se è superiore a 2 NTU procedere ad una filtrazione del campione che lo porti al di sotto di tale valore.

Determinare la torbidità del campione iniziale a temperatura ambiente ( $trb_0$ ).

Porre il campione per 48 ore al freddo (+4 °C), trascorso tale periodo misurarne la torbidità a freddo (mantenendo la temperatura del campione a +4 °C, avendo cura che la lettura non venga influenzata dall'eventuale formazione di condensa sulla superficie della cuvetta; se il turbidimetro è portatile può essere tarato e mantenuto al freddo per il test; altrimenti prevedere un trattamento dell'esterno delle cuvette con idonei prodotti anti-appannanti reperibili presso i negozi di ottica). Questa lettura rappresenta la torbidità finale ( $trb_{48}$ ).

Determinare il **D NTU = ( $trb_{48}$ ) - ( $trb_0$ )** che ci fornisce le informazioni necessarie sull'instabilità del colore.

Se infatti:

D NTU < 2	Il colore può ritenersi stabile
D NTU > 2 - 6 <	Il colore è instabile
D NTU > 6	Il colore è fortemente instabile

Ed il calore stesso costituisce un potente agente di degradazione per queste molecole: riscaldata una soluzione di antociani si decolora rapidamente, e la malvidina-3-glicoside, relativamente resistente all'ossidazione, si rivela la più sensibile al calore (a 100 °C dopo 8 ore si rileva una perdita di colore superiore all'85%).

E' in questa sede il caso di notare come il torbido che si rileva a seguito del classico "**Test a caldo**" per la determinazione della stabilità proteica dei vini bianchi sia costituito, se la prova viene eseguita su vini rossi, non da proteine - che non sono presenti in quanto combinate nelle primissime fasi della vinificazione dalla matrice tannica (vedi a riguardo Laffort INFO n° 49), ma fondamentalmente da prodotti di degradazione della matrice colorante (acidi benzoici, acidi cinnamici, diidroflavonoli, catechine ed altre sostanze a tutt'oggi non identificabili. Non appare quindi coerente con l'attuale teoria chimica enologica effettuare tale test su vini rossi, ed interpretarne il risultato come "dose di bentonite necessaria alla stabilizzazione".

Non si tratta infatti sicuramente di un torbido di natura proteica, ed un trattamento con bentonite nelle dosi usualmente calcolate per i vini bianchi è indubbiamente spropositato, depauperando il vino oltre il ragionevolmente necessario ad ottenere la sua stabilità.

### Precipitazione della sostanza colorante: i vini giovani.

E' poi noto come un vino giovane, esposto al freddo dopo la fermentazione malolattica, tenda rapidamente ad intorbidarsi dando luogo ad un precipitato di colore rosso intenso e di aspetto opalescente e gelatinoso.

Si tratta di un insieme di colloidali instabili, tra i quali predominano le antocianine, insieme a tannini, polisaccaridi e cristalli di bitartrato di potassio.

Un **test fisico** per la determinazione della stabilità specifico per la sostanza colorante dei vini rossi può essere quello descritto nel riquadro in alto (vedi anche a riguardo il Laffort Info n° 57 - pag. 3).

Eseguito prima dei test di stabilità tartarica permette di preparare al meglio il vino ai necessari processi di finitura precedenti la messa in bottiglia: una buona stabilizzazione del

colore è da perseguire in via preliminare: non è infrequente infatti osservare (fig. 7) situazioni nelle quali, in un vino imbottigliato, l'instabilità della sostanza colorante e la sua precipitazione, modificando gli equilibri colloidali, determini una successiva precipitazione di cristalli di bitartrato.

Sia che il vino sia destinato ad un consumo precoce, sia che sia pensato per un lungo affinamento ed abbia un'aspettativa di vita di parecchi decenni è quindi importante stabilizzarne il più efficacemente possibile la sostanza colorante al fine di ridurre al minimo le perdite, ed assicurare così al prodotto il miglior profilo polifenolico possibile. Sarà pertanto strategico perseguire le opzioni in ogni situazione più idonee ad ottenere quelle reazioni che portano alla formazione di sostanza colorante stabile nel tempo.

### Strategie razionali di conservazione del colore.

Numerose sono - fortunatamente - le vie che portano alla combinazione degli antociani instabili con altre molecole con la formazione di pigmenti complessi stabili nel tempo; un esempio è riportato in fig. 8.

Se il vino deve essere commercializzato giovane il tempo a disposizione è poco ed è parte della strategia conservare il più possibile la freschezza del prodotto riducendo al minimo gli interventi: è giocoforza in questo caso ricorrere a blande metodologie sottrattive.

Possibili opzioni possono essere una moderata esposizione al freddo (2-5 °C per 5 - 10 giorni), il trattamento con scorze di lievito (**Biocell**) con dosi dell'ordine dei 20 - 30 g/hL facendo seguire una serie di rimontaggi senza arieggiamento, a giorni alterni, per 7 - 15 giorni, un leggerissimo trattamento con bentonite (**Microcol Alpha**) in dosi dell'ordine di 2 - 5 g/hL; tutte le opzioni appena descritte concorrono ad asportare in maniera rapida, efficace ed al massimo rispettosa dell'integrità del vino la quota di antociani non altrimenti stabilizzabili.

Per i vini a maggior aspettativa di vita è preferenziale mettere in atto tecniche di vinificazione ed affinamento anche complesse che, con vari mezzi, favoriscano la formazione di una matrice colorante stabile a lungo termine.

### Copigmentazione, condensazione ed altre reazioni di combinazione degli antociani.

Nel corso delle operazioni di macerazione la presenza combinata di una corretta dose di ossigeno e di tannini proantocianidinici - (**Tanin VR Color**) 20 - 40 g/hL - con-

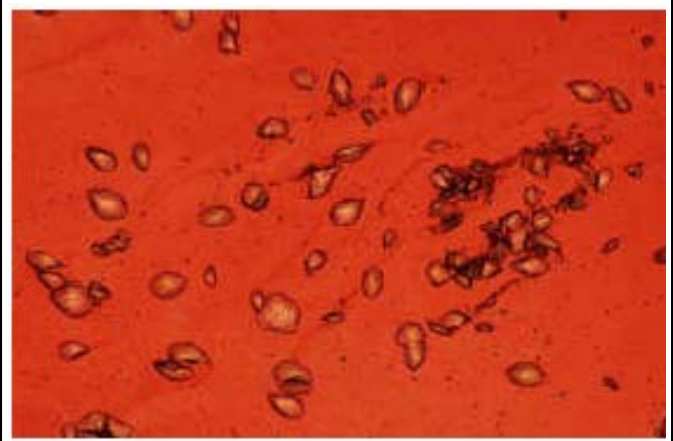
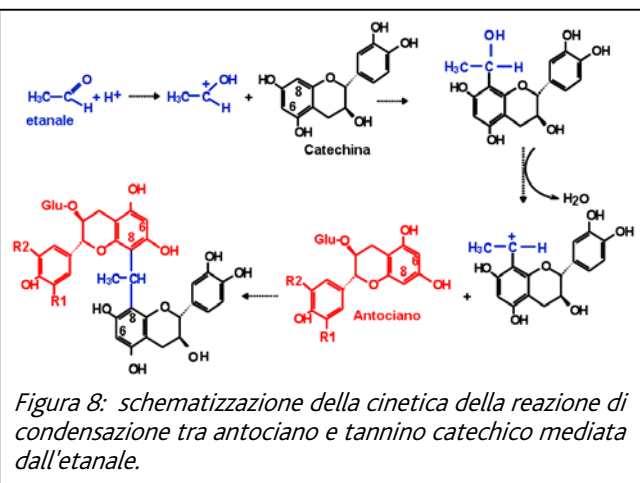


Figura 7: vino rosso, deposito rilevato in bottiglia, misto di cristalli ed aggregati amorfi di sostanza colorante osservati al microscopio ottico. (Cort. Laboratoire SARCO)

sente il tempestivo avvio delle reazioni di condensazione tra antociani e tannini essenziali, come abbiamo potuto vedere, per la sopravvivenza del colore nel tempo.

Anche durante l'affinamento, in occasione dei travasi, durante la permanenza in barrique o in abbinamento alla micro-ossigenazione è vantaggioso utilizzare il **Tanin VR Color** (10 - 30 g/hL) per fornire alla matrice antocianica un substrato di condensazione pronto ed efficiente, e volgere a vantaggio della longevità del colore nel vino la presenza dell'ossigeno altrimenti potenziale fonte di degradazione.

Altra possibilità di intervento al fine di evitare la precipitazione della materia colorante senza ricorrere a metodi sottrattivi è l'apporto di materia colloidale stabilizzante .

Tipico e tradizionale colloidale protettore in questo ambito è la gomma arabica a lunga catena, scarsamente idrolizzata e non microfiltrabile (**Stabivin**).

Il suo elevato peso molecolare e la sua struttura ramificata lo rendono il colloidale idoneo alla stabilizzazione del colore nei vini rossi di elevata qualità e grande longevità potenziale. Non essendo, come già detto, microfiltrabile, è utilizzabile su prodotti che vengono imbottigliati non adottando questo processo, oppure è possibile optare per un sistema di dosaggio automatizzato in linea (dosi nell'ordine dei 70 - 100 mL/hL).

### Le trasformazioni della sostanza colorante nel lungo periodo.

L'affinamento in bottiglia determina ulteriori trasformazioni dei polifenoli, antociani e tannini, con una decisa diminuzione dei loro livelli progressiva nel tempo.

Tale drastica diminuzione può avvenire, a seconda della tipologia del vino, in intervalli quantificabili tra pochi anni a parecchie decine (40-50 anni): il risultato finale di questo processo è la formazione di un deposito dall'aspetto di scaglie che aderisce alle pareti interne della bottiglia o si deposita sul fondo, con caduta del colore e del contenuto polifenolico complessivo.

Queste differenze di comportamento forniscono la riprova dell'esistenza di una vera e propria differenza qualitativa tra la matrice polifenolica dei vini che in questo modo si rivelano in maggiore o minor misura predisposti alla longevità in bottiglia, tradizionale sinonimo di prestigio.