

Gli aromi del vino

La progressiva evoluzione delle metodiche di analisi e delle conoscenze permette di comprendere in misura crescente le basi chimiche dell'enorme diversità sensoriale delle uve e dei vini, con prospettive molto incoraggianti per il miglioramento della qualità e la valorizzazione dei vini.

PERCHE' STUDIARE L'AROMA DEL VINO?

L'esperienza empirica che ha portato a vinificare in maniera differenziata le diverse varietà di uva ha raggiunto nel tempo una sua perfezione relativa, e certamente ci fornisce spunti di riferimento per l'appropriata descrizione dell'aroma, di cui la ricerca tenta di individuare l'origine chimica e tecnologica. Non si tratta solo di un lavoro accademico, perché esso permette di introdurre importanti elementi di conoscenza utili per ottimizzare i processi produttivi. E in un prodotto, come il vino, che è esso stesso un'espressione della cultura. Una migliore conoscenza quindi che vuole aiutare a produrlo, nella vigna e nella cantina, ad affinarlo e infine a comunicarlo e a valorizzarlo per il suo valore intrinseco, le sue particolarità e la sua diversità, che è alla base dell'esperienza sensoriale.

LA NOTA VINOSA (tab.1)

Origine
misura

etilico

acetico sottofondo

acetico

di acetato

3 esenoli

di alcoli superiori

di esteri, di glicosidi

di (s)apone se
(alte concentrazioni)



I composti volatili responsabili dell'aroma del vino possono essere classificati nelle seguenti categorie: varietali, prefermentativi, fermentativi, da affinamento, esogeni. I composti volatili di rilevanza sensoriale che si trovano a più elevata concentrazione (tabella 1) sono legati in maniera blanda alla varietà in quanto sono generati soprattutto nel processo di trasformazione, durante le fasi prefermentative e nelle fermentazioni, oppure si formano per evoluzione chimica e/o microbiologica durante l'affinamento del vino. Questi composti sono in larga parte comuni a tutti i vini, con qualche distinzione prevalentemente tra le tipologie di vino. Ad esempio con range di concentrazioni diverse nei vini bianchi rispetto ai vini rossi, come nel caso dell'alcol metilico. I composti volatili quantitativamente prevalenti nel vino conferiscono la nota vinosa di base, comune a tutti i vini, e possono essere in buona parte gestiti con le appropriate scelte di processo.

La tecnologia oggi esistente e la normativa in materia enologica permettono di gestire efficacemente la variabilità qualitativa legata a questi composti, effettuando dove opportuno i necessari interventi correttivi per prevenire l'insorgenza di aromi indesiderati o indesiderate contaminazioni esogene. Questo è alla base delle odierne tecniche di produzione, necessarie per ottenere ottimi vini di qualità mercantile, piacevoli, fruttati ed esenti da difetti. In questo però la viti-enologia spesso non si differenzia molto dagli altri settori dell'industria delle bevande (es. succhi, birra). Più complessa e specifica dell'enologia è invece la gestione dei composti che costituiscono l'aroma primario del vino (tabella 2). Si tratta dei composti che maggiormente determinano l'aroma varietale, conferendo sensazioni diversificate, che il consumatore evoluto comprende e ricerca. Caratteristiche peculiari che permettono al consumatore esperto di riconoscere un vino varietale di qualità elevata da un - pur piacevole e tecnologicamente corretto - vino da tavola. Caratteristiche qualitative legate indissolubilmente alla composizione della materia prima, dipendenti dal vitigno e dalla sua interazione con l'ambiente e le tecniche colturali, oltre che naturalmente alla corretta vinificazione. Stiamo parlando di quegli aspetti della qualità che sono governati dai due cardini su cui si basano le piramidi della qualità nella vitienologia: varietà e territorio.

QUANDO L'UVA FA LA DIFFERENZA

Gli aromi primari delle uve e dei vini possono essere ricondotti principalmente alle seguenti classi: monoterpeni, metossipirazine, composti solforati varietali, rotundone, nor-isoprenoidi, aromi primari delle varietà ibride. In questa sintesi passeremo in rassegna soprattutto le prime cinque classi, che sono tra le più rilevanti per la caratterizzazione dei vini prodotti dalla vite europea.

I monoterpeni e l'aroma floreale-moscato

Questa classe di composti caratterizza le uve e i vini definiti aromatici, come i Moscati, il Riesling e il Traminer aromatico, ai quali conferisce le tipiche note floreali. I terpeni hanno una soglia di percezione variabile in base alla struttura chimica. Quelli più determinanti per l'aroma dell'uva sono i terpeni con una funzione alcolica, in particolare linalolo, nerolo, geraniolo e in misura minore anche citronellolo, ho-trienolo ed alfa-terpineolo. Durante la maturazione della bacca questi composti vengono sintetizzati e stoccati prevalentemente nella buccia delle bacche, in forma libera o legata al glucosio (da solo o combinato a un secondo zucchero: ramnosio, apiosio, arabinosio) e a concentrazioni molto variabili, fino a qualche centinaio di $\mu\text{g}/\text{kg}$ di uva (tabella 2). Le forme legate possono in alcuni casi essere di

molto superiori alle forme libere, come nel caso del Traminer aromatico e del Goldtraminer.

Solo le forme libere dei terpeni sono odorose, ma in certe condizioni di vinificazione una parte delle forme legate possono essere rilasciate, permettendo talvolta di ottenere note floreali da uve solitamente considerate neutre. Questa classe di aromi è la più estesamente studiata e vanno segnalate alcune recenti scoperte di particolare rilievo. I terpeni derivano da una via biosintetica specifica attraverso un precursore comune generato nella condensazione tra isopentenil-difosfato e dimetil-allil-difosfato.



Doligez e collaboratori hanno studiato le basi genetiche che regolano la biosintesi dei terpeni, in particolar modo di linalolo, nerolo e geraniolo, analizzando una popolazione F1 segregante, ottenuta da un incrocio tra una varietà neutra e un Moscato d'Amburgo. Questo studio ha portato all'individuazione di tre regioni genomiche (quantitative trait loci, QTLs) coinvolte nella biosintesi dei terpeni, situate all'interno dei cromosomi 1, 5 e 7. Una ricerca recentemente conclusa presso la Fondazione Edmund Mach, sotto il coordinamento di Stella Grando, ha permesso di individuare, grazie a un approccio di genetica statistica applicata allo studio di due diverse popolazioni di incrocio, le regioni del genoma di vite maggiormente responsabili del controllo genetico del carattere moscato. Il contenuto dei monoterpeni in entrambe le popolazioni studiate appare determinato in misura elevata, fino al 90% secondo le annate, a un segmento del cromosoma 5 di vite. Ciò conferma che oltre ai fattori ambientali, è soprattutto un fattore genetico localizzato in quella regione genomica a controllare l'accumulo dei composti responsabili della sensazione aromatica. Tale effetto è legato alla codifica in questo tratto cromosomico di una forma dell'enzima 1-deoxy-D-xylulose 5-phosphate synthase (DXS) che gioca un ruolo cruciale per la traslocazione dei composti responsabili dell'aroma moscato. Grazie al successo di questo progetto sono già disponibili presso i laboratori FEM i marcatori del Dna applicabili alla selezione precoce dei semenzali in programmi di miglioramento genetico per le qualità aromatiche di varietà da vino o da tavola.

GLI AROMI PRIMARI (tab.2)

Origine
misura

Fig. 50
terpeni, pesola, mughetto, rosa,
tiglio citronella, etc

Figlioli (noto, zanzibario)

Figlioli complessi ed eteri etilici
dei monoterpeneoli
(geraniolo, nerolo,
linalolo)

Figlioli 4-metilpenta-2-one

Figlioli 5
(vino), 0.62 (uva)

Figlioli 2-isobutylpirazina,
patata-fagiolini cotti, foglia di
pomodoro

Figlioli 2-isobutylpirazina,
patata-fagiolini cotti, foglia di
pomodoro, (vino), (uva), (uva),
damascenone)

*var=varietale, fer=fermentativo, pref=prefermentativo, inv=invecchiamento, bat=batterico, tec=tecnologia

Tab. 2 - Range di concentrazione e descrittori sensoriali dei principali aromi primari dei vini

Le metossipirazine e l'odore erbaceo-vegetale

Le metossipirazine del vino sono composti eterociclici azotati, con forte sentore olfattivo da peperone verde, asparago, patata cotta, fagiolini cotti, con toni terrosi. Associabili al frutto non maturo, risultano spesso poco gradite al consumatore. La più importante è la 3-isobutil-2 metossipirazina (IBMP). Secondo alcuni autori talvolta anche la 3-isopropil-2- metossipirazina (IPMP) può essere la principale. Le metossipirazine sono presenti in quantità rilevanti in alcune varietà francesi (Sauvignon blanc, Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc, Merlot, Carmenère etc.), in tracce in altre varietà.

IBMP è contenuta a concentrazioni tra 0,5 e 50 ng/L in Sauvignon blanc e Cabernet Sauvignon, a concentrazioni ancora maggiori nel Carmenère. È inoltre presente a concentrazioni fino a 40 ng/L nel Sauvignon blanc, nel quale determina la nota vegetale varietale. È stato suggerito che la luce ne promuova la sintesi nelle bacche immature e la degradazione in quelle mature, così come è stato ipotizzato che l'esposizione diretta del grappolo ne inibisca la biosintesi durante la fase di accumulo. La concentrazione di IBMP nel Sauvignon blanc diminuisce durante la maturazione, in maniera diversa in funzione delle condizioni climatiche. Se il clima è freddo durante la maturazione, la diminuzione è minore. La possibilità di ridurre la nota erbacea, massima all'invaiaitura, fino a livelli accettabili per il vino, è quindi associata alle condizioni in cui avviene la maturazione, con un importante ruolo dell'ambiente (vini più erbacei nelle regioni fredde) e delle pratiche colturali (utili quelle volte ad accelerare la maturazione).

I composti solforati varietali e l'aroma di agrume-frutta tropicale

I tioalcoli (mercaptani) sono importanti componenti dell'aroma di diversi frutti (pompelmo, ribes nero, passiflora,

guava). Sono fondamentali per l'aroma del Sauvignon blanc e di diverse altre varietà. I mercaptani varietali conferiscono una nota fruttata gradevole, che ricorda in particolare la ginestra, il pompelmo e il frutto della passiflora. I più studiati sono il 4-mercapto-4-metil-pentan-2-one (4MMP, con nota da ginestra), 4-mercapto-4-metilpentan-2-olo (limone, pompelmo, frutto della passione), 3-mercapto-3-metil-butanolo (porro cotto), 3-mercapto-esanolo (3ME) pompelmo, frutto di passiflora, limone) e 3-mercapto-esanolo acetato (3MEA, pompelmo, frutto della passione). Il 4MMP è un aroma che in soluzione modello presenta una soglia incredibilmente bassa, inferiore a 1 ng/l. Il 4-mercapto-4-metilpentanone, il 3-mercaptoesanololo ed il 3-mercaptoesanololo acetato (quest'ultimo solo nei vini giovani) sono fondamentali per l'aroma del Sauvignon blanc. Il 4-mercapto-4-metilpentanone e il 4-mercaptoesanololo sono aromi fondamentali anche per altri vini quali il Traminer aromatico e i Moscati e Riesling alsaziani, e sono considerati importanti anche per altre varietà bianche (Petit Manseng, Grand Manseng, Arvine, Colombard, Chenin blanc, Scheurebe) e per i vini rosati e rossi prodotti con le varietà bordolesi. Sono stati segnalati anche in estratti da lieviti secchi *S. cerevisiae*. I tre composti solforati tipici del Sauvignon blanc esistono nel mosto in forma legata come tioeteri della cisteina e vengono liberati in parte con formazione dei mercaptani liberi durante la fermentazione alcolica. Il 3-mercapto-esanololo è stato suggerito essere presente nella buccia e nel mosto in forma coniugata con il glutatione, che per idrolisi enzimatica può trasformarsi nel coniugato con la cisteina. La liberazione del 4-mercapto-4-metilpentanone nel Sauvignon blanc dai suoi precursori (tioeteri) è promossa per via chimica dall'acido ascorbico. Altri fattori importanti sono la presenza di rame (deve essere inferiore a 2,5 mg/L nel mosto), il ceppo di lievito che compie la fermentazione e il grado di protezione dall'ossigeno, dato che i tioli reagiscono preferenzialmente con i chinoni generati dalla ossidazione dei polifenoli.

I precursori del 4-mercapto-4-metilpentanone nel Sauvignon sono incrementati del 30% dalla macerazione, specie se a bassa temperatura. È verosimile che essi siano in buona parte localizzati nella buccia. A causa delle difficoltà e dei costi di analisi di questi aromi altamente reattivi e presenti a concentrazioni al limite della tecnica analitica, i dati quantitativi sulla loro presenza nelle uve sono al momento limitati.

È importante notare come il diffondersi delle pratiche di vinificazione in riduzione estrema, con uso di acido ascorbico, in atmosfera inerte e con uve a basso contenuto di rame, abbia chiaramente evidenziato come questa classe di composti siano frequentemente riscontrabili nei vini, tanto da farli ritenere semi-ubiquitari nelle uve. È sempre più frequente osservare note ascrivibili a questa classe di composti nei vini delle più diverse varietà (es. Traminer aromatico, Müller-Thurgau etc). La tecnologia di vinificazione è necessaria in questo caso per esprimere nel vino un carattere intrinseco, presente nelle uve.

ANCHE LA SALIVA HA IL SUO RUOLO

È interessante osservare come le note aromatiche tipicamente determinate dai composti solforati possano essere percepite anche in presenza dei soli precursori non volatili, ad esempio assaggiando l'uva di Sauvignon Blanc: si parla in tal caso di effetto retroaromatico, che corrisponde a una percezione ritardata dell'odore per via retro nasale. La liberazione di composti altamente odorosi dai tioeteri (olfattivamente inattivi) è in effetti un fenomeno tipico di diversi vegetali: S-3-(1-esanol)-L-cisteina in 3-sulfanilesanololo nell'uva (fermentazione); S1-propil-L-cisteina in 1-propantiolo nella cipolla (enzimi della pianta); S-2-epitil-L-cisteina nel peperone in 2-epitanetiolo (microflora salivare).

Nella bocca, questi composti vengono trasformati in tioli volatili dalla microflora presente nella saliva. Il ritardo della percezione olfattiva è di 20-30 secondi, la percezione persiste per 3 minuti. La flora anaerobica (es. *Fusobacterium nucleatum*) presente nella saliva aggiunge quindi un'altra dimensione alla percezione degli odori.

Tra il pepe e il vino: il rotundone



Un singolo composto appartenente alla classe dei sesquiterpeni, denominato (-)-rotundone, è stato proposto essere il responsabile della tipica nota speziata da pepe, caratteristica in particolare della varietà Shiraz (sinonimo di Syrah, Hermitage). La sua recente scoperta ha permesso di formulare un'ipotesi plausibile per interpretare la noolfattiva sia del pepe nero che del vino Shiraz. Si tratta di un composto con una bassissima soglia olfattiva, pari a 8ng/L in acqua e a 16 ng/L nel vino rosso per il 75% dei membri del panel. È stato osservato però che il 20% degli assaggiatori non è sensibile neanche a 4 microgrammi/L.

Questa enorme variabilità individuale, con la presenza di un ampio numero di persone poco sensibili al suo aroma, fornisce un'eccellente spiegazione all'abitudine di mettere il pepe in tavola, permettendo così a ciascuno di dosarlo in funzione delle proprie preferenze... e del proprio naso, evidentemente. Lo studio di Wood e colleghi sull'aroma dello Shiraz ha permesso di verificare che il rapporto tra concentrazione e valore soglia del rotundone nel pepe è di 50.000 a 250.000. Questo dimostra che il rotundone è di gran lunga il principale aroma del pepe ed è perlomeno interessante osservare che sia stato scoperto studiando il vino Shiraz! Fino a questo lavoro recente infatti, si riteneva erroneamente che l'aroma del pepe fosse dovuto all'insieme di un largo numero di terpeni, sesquiterpeni e altri composti odorosi massicciamente presenti nella bacca. Il rotundone è diffuso in molte spezie, tra le quali in particolare nella maggiorana e nel rosmarino, oltre che nella pianta infestante *Cyperus rotundus*, nella quale era stato inizialmente scoperto.

I C13-nor-isoprenoidi e le note evolutive

I nor-isoprenoidi sono aromi che possono derivare dalla degradazione ossidativa dei caroteni (terpeni con 40 atomi di carbonio) portando alla formazione di nor-isoprenoidi con catena a 9, 10, 11 o 13 atomi di carbonio. Nel vino troviamo i C13-nor-isoprenoidi. In base alla loro struttura vengono classificati come *megastigmani* (beta-damascenone, beta-ionone) o *non megastigmani* (trimetildiidronaftalene o TDN, actinidioli, vitispirani). I C13-nor-isoprenoidi del vino sono presenti principalmente come (multipli) precursori non volatili, ossia monoglucosidi (resistenti all'idrolisi), e come carotenoidi; nel tempo i loro precursori subiscono riarrangiamenti chimici nell'ambiente acido del vino che possono produrre composti altamente aromatici, quali in particolare il β -damascenone, il TDN e i vitispirani. I C13-nor-isoprenoidi ora richiamati contribuiscono significativamente all'aroma dei vini, specie nel caso dei vini invecchiati, e per alcune varietà, quali Riesling, Semillon, Traminer aromatico, Chardonnay, Cabernet Sauvignon, Sauvignon blanc.

Molto ricchi di precursori di nor-isoprenoidi sono i vini Chardonnay base spumante. Con la loro evoluzione durante il lungo affinamento contribuiscono positivamente alle note evolutive caratteristiche da tè, fieno, legno e noce di cocco, ben presenti nelle riserve di maggior pregio.

Il TDN al contrario conferisce una nota da petrolio e cherosene che è tendenzialmente ben poco apprezzata, rilevabile in concentrazioni particolarmente elevate nel Riesling Renano. Il TDN nel Riesling Renano prodotto in Sudafrica è mediamente molto più elevato rispetto alle zone a clima freddo Italia e Germania. Il contenuto *potenziale* di TDN nel Riesling Renano prodotto in Sudafrica è più elevato nei grappoli esposti alla luce diretta rispetto a quelli naturalmente ombreggiati della stessa pianta. Lo stesso vale per i vini da essi ottenuti, mentre il betadamascenone non appare influenzato dalla disponibilità di luce diretta. In questa condizione quindi, un'esposizione eccessiva dei grappoli può

essere poco favorevole per l'espressione della qualità del vino.

Aromi varietali da uve ibride



La crescente diffusione di incroci da uve ibride, giustificata dalla maggiore resistenza rispetto alla vite europea verso patogeni gravi quali in particolare peronospora, oidio e botrite, rende sempre più attuale un'attenta valutazione degli aromi particolari, generalmente poco apprezzati dal consumatore, caratteristici di altre specie di vite o di ibridi produttori di prima generazione.

Le varietà ibride (con *V. labrusca*, *V. rotundifolia* etc.) sono caratterizzate dalla presenza in concentrazioni superiori rispetto alla *V. vinifera* di alcuni aromi molto marcanti, che conferiscono loro il tipico sentore da ibrido o *foxy*. L'antranilato di metile e i tioli (3-mercapto-propionato di etile, 2-mercapto-propionato di etile) sono tipici della varietà Concord (*V. labrusca*). Altra sostanza di impatto elevato è il 2-amino-acetofenone, che conferisce una nota da ibrido, miele e naftalina, altamente indesiderabile e associata al difetto noto come UTA (nota da invecchiamento atipico). Il furaneolo e il metilfuraneolo sono stati identificati sia nell'uva sia nel vino di specie americane (*V. labrusca*) e in ibridi interspecifici (Castor) dove era rilevabile la nota di fragola.

L'identificazione di questo aroma aveva permesso di scoprire che un genitore del Castor (Vi 5861) non era derivato da autoimpollinazione di Oberlin 595 (*V. vinifera*), ma da impollinazione incontrollata con *V. labrusca*. Con la progressiva sperimentazione e reintroduzione di varietà ibride, è bene ricordare questi problemi, perché potranno tornare di attualità.

LE PROSPETTIVE DI SVILUPPO



Sono in corso numerosi studi – come nel caso di successo sopra richiamato dei terpeni – finalizzati a comprendere il meccanismo di regolazione della biosintesi degli aromi primari, fornendo gli elementi indispensabili per progettare l'introduzione dei caratteri desiderati nei futuri incroci per uva sia da tavola sia da vino. L'evoluzione nello studio della composizione delle uve e dei vini si sta spostando verso metodiche che permettano un approccio di sistema. Si cerca di avvicinarsi quanto più possibile a un'analisi contemporanea – idealmente di tutti – i composti aromatici presenti nella matrice. Questo permette di meglio affrontare le dinamiche metaboliche, che nella maggior parte dei casi sono complesse e in parte legate a meccanismi ancora non noti, non affrontabili con le tecniche convenzionali. Si tratta di una nuova branca della scienza, denominata metabolomica, che richiede l'interazione tra alcune tecniche analitiche strumentali di frontiera, basate sull'uso di spettrometri di massa ad alta risoluzione e accuratezza, o spettrometri a risonanza magnetica nucleare (da soli o interfacciati a strumenti separativi). L'uso congiunto di queste tecniche strumentali e di particolari programmi di deconvoluzione dei dati permette di ampliare in maniera enorme il numero di metaboliti studiabili contemporaneamente, rispetto a un approccio di tipo convenzionale. Entrambe le tecniche, convenzionale e metabolomica, possono in realtà coesistere, in quanto i due approcci sono complementari piuttosto che alternativi.

Un punto a favore della metabolomica è che intrinsecamente essa punta a dare un quadro complessivo dell'insieme dei composti espressi, nella direzione di fornire un quadro il più possibile esaustivo del prodotto, e può facilitare l'individuazione dei *biomarker* legati a ogni singolo passaggio del processo di produzione, evidenziando i punti critici per il trasferimento delle conoscenze nel prodotto finito.

Autore: Tommaso Anibaldi