

Variazioni compositive durante l'affinamento ed invecchiamento della Vernaccia

DEL CARO ALESSANDRA, FADDA COSTANTINO, FANCELLU FRANCESCA,
MARONGIU ANTONELLA, MILELLA GIANGIACOMO *

INTRODUZIONE

Il vino Vernaccia di Oristano, prodotto in Sardegna, presenta delle caratteristiche che lo rendono simile agli sherry spagnoli. La tecnologia di vinificazione di questo vino, dalle peculiarità particolari, è effettuata nel seguente modo:

- la vendemmia, effettuata di solito dalla seconda metà di settembre fino alla prima decade di ottobre, viene eseguita rigorosamente a mano. L'uva deve avere un contenuto zuccherino almeno di 21-22 ° Babo;
- la vinificazione è una tipica vinificazione in bianco, con spremitura molto soffice; il succo così ottenuto viene inviato subito in botte, per la fermentazione;
- vengono successivamente eseguiti i travasi (almeno due) e le chiarifiche necessarie;
- il vino viene poi trasferito in botti di castagno o di rovere a doghe sottili, lasciate scollate per un decimo circa della loro capacità;
- segue il processo di affinamento biologico per opera dei lieviti filmogeni (flor);
- l'affinamento prosegue con l'invecchiamento in fase ossidativa.

Il vino va fatto invecchiare in botti di castagno o di rovere di dimensioni piccole o medie (da 1 fino ad un massimo di 7-8 hL) a doghe sottili. Nelle botti piccole il rapporto superficie/volume è maggiore, perciò risultano maggiori anche gli scambi fra il vino e l'ambiente esterno. Le doghe sottili consentono di non rallentare questi scambi, permettendo quindi una perdita di acqua per evaporazione (2-3% l'anno).

Questo fenomeno è responsabile dell'incremento del grado alcolico che si riscontra nel vino Vernaccia durante l'invecchiamento che può raggiungere l'1% (vol.) e, talvolta, anche i due gradi l'anno.

In relazione alle modalità di invecchiamento il Disciplinare di Produzione del vino Vernaccia DOC riporta che le cantine in cui viene effettuato l'invecchiamento devono essere ventilate e risentire della temperatura esterna. E' necessaria quindi una certa permeabilità al calore ed ai venti. Non è raro che nelle cantine le temperature possano superare i 30 °C,

* Dipartimento di Scienze Ambientali Agrarie e Biotecnologie Agroalimentari Facoltà di Agraria, Università di Sassari

con valori di umidità spesso non superiori al 40%.

Si può notare come queste condizioni, che, per altri vini bianchi, sarebbero precarie, se non addirittura dannose, rendano questo vino “speciale”.

L'invecchiamento del vino Vernaccia presenta degli aspetti estremamente importanti per la qualità del prodotto finale, che vale la pena indagare più nel dettaglio. L'obiettivo della presente relazione è stato quello di analizzare le variazioni compositive che si possono manifestare durante l'affinamento ed invecchiamento della Vernaccia e valutare le eventuali correlazioni tra i parametri chimici analizzati e l'anno di produzione dei vini.

Materiali e metodi

62 campioni di vernaccia, di diverse annate (1971-2007), sono stati prelevati da alcune cantine presenti nella zona dell'Oristanese.

I campioni sono stati analizzati con il WineScan (FOSS), che impiega una tecnologia FT-IR (Fourier Transform Infrared), attualmente molto utilizzata per eseguire analisi rapide e precise su campioni liquidi. Sono stati determinati i seguenti parametri:

alcol (vol.%); zuccheri riduttori (g/L); acidità totale (g/L); acidità volatile (g/l); pH; acido tartarico (g/L); acido malico (g/L); acido lattico (g/L); acido citrico (g/L); estratto totale (g/L); glicerolo (g/L); potassio (g/L); metanolo (mL/100 mL etanolo); ceneri (g/L); polifenoli totali (mg/L ac. gallico); SO₂ (mg/L); SO₄ (g/L); CO₂ (mg/L).

L'imbrunimento e la valutazione del colore sono stati determinati, previa centrifugazione dei campioni di Vernaccia a 3000 rpm per 15 min, nel seguente modo:

- tramite spettrofotometria (spettrofotometro Hewlett Packard Mod. 8453), per la valutazione della A280 (dopo diluizione del campione 1:10), indice utilizzato frequentemente come misura del totale dei composti fenolici nei vini, e della A420, che permette di valutare lo stato di ossidazione dei composti fenolici. E' stata utilizzata una cella di quarzo da 10 mm.

- tramite colorimetria tristimolo, utilizzando un Colorimetro Minolta CR300. Il colore è stato determinato in accordo alle raccomandazioni della CIE, (illuminante D65 e 10° osservatore standard) e lo spazio di colore utilizzato è stato il CIELab 1976, che prevede la valutazione dei seguenti parametri cromatici: L*, che rappresenta la luminosità (varia tra 0 e 100); a*, la prima coordinata cromatica, positiva quando il colore tende al rosso e negativa quando tende al verde; b*, la seconda coordinata cromatica, positiva quando il colore tende al giallo e negativa quando tende al blu.

Sono state anche determinate due funzioni, C* che rappresenta la saturazione, quindi l'intensità cromatica del campione, e h* che rappresenta la tinta o tonalità, calcolate dalle coordinate cromatiche a* e b*, usando le seguenti equazioni: $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$, e $h^* = \arctan(b^*/a^*)$, correlate entrambe agli attributi psicofisici del colore.

Risultati e discussione

Dei 62 campioni di vino Vernaccia analizzati, 16 di questi, le cui annate andavano dal

1976 al 1995, hanno mostrato dei valori talmente elevati, relativamente alla maggior parte dei parametri chimici analizzati, come il grado alcolico, l'acidità volatile, il pH, l'estratto totale, ecc., che hanno fatto riscontrare dei problemi di quantificazione all'analisi con il WineScan.

Le analisi relative al grado alcolico, acidità totale, volatile e pH sono state quindi effettuate anche con le metodiche di analisi ufficiali che hanno confermato valori estremamente elevati per il grado alcolico (da 22 fino a 31,5% vol.), pH (con valori fino a 4,6), acidità volatile (superiore a 2 g/L) e acidità totale (fino a 26 g/L).

Questi 16 campioni, infine, presentavano valori di A280 (totale del contenuto in composti fenolici) raddoppiati rispetto alla media dei 46 campioni rimanenti (32 contro 17), così come il valore relativo allo stato di ossidazione dei composti fenolici (A420) risultava anch'esso notevolmente elevato (0,28 contro 0,12), (Fig.1).

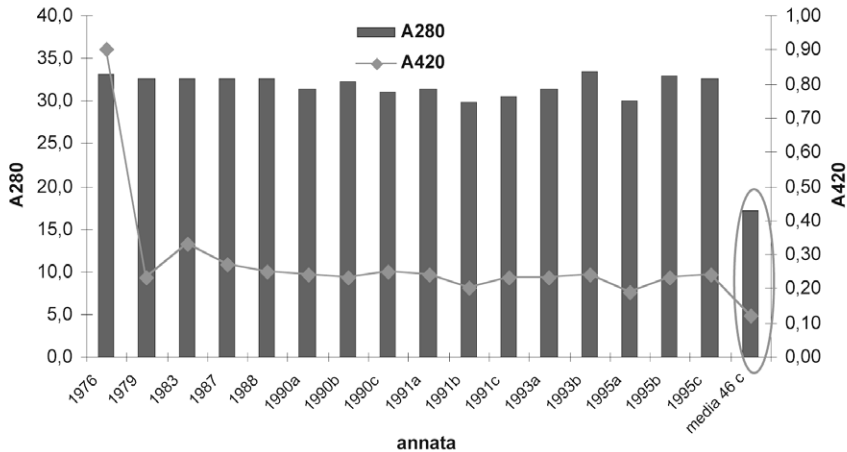


Fig. 1 Dati relativi alle assorbanze a 280 e a 420 nm dei 16 campioni di vernaccia (annate 1976-1995) comparati con la media dei valori relativi ai 46 campioni rimanenti.

I 46 campioni rimanenti (annate 1971- 2007) mostravano il seguente range di valori: alcool (vol. %): 14,79-20,10; acidità totale(g/L): 5,48-11,25; zuccheri riduttori (g/L): 0,70-3,99; acidità volatile (g/L): 0,52-1,64; acido malico (g/L): 0,00-1,04; acido tartarico (g/L): 0,63-1,64; acido lattico (g/L): 1,16-4,02; acido citrico (g/L): 0,03-0,44; pH: 3,43-4,15; estratto (g/L): 21,72-43,68; ceneri (g/L): 2,37-4,34; glicerolo (g/L): 9,77-19,25; SO₂ (mg/L): 0,00-70,11; potassio (g/L): 0,93-1,91; SO₄ (g/L): 0,49-1,68; metanolo (mL/100 mL etanolo): 0,01-0,10; CO₂ (mg/L): 0,00-176,56; polifenoli totali (mg/L): 421,78-1473,00.

Come si può notare la variabilità dei 46 campioni, relativi alle annate che vanno dal 1971 al 2007, è estremamente elevata per tutti i parametri considerati.

Per quanto riguarda il range relativo al contenuto dei polifenoli totali, si possono fare diverse ipotesi: a) valori molto elevati stanno a significare un importante effetto di con-

centrazione di tali molecole nel vino dovuto all'evaporazione dell'acqua dalle doghe della botte; b) l'aumento può essere dovuto ad estrazione dei composti fenolici dal legno, visto anche l'elevato grado alcolico delle vernacce; c) l'aumento può essere dovuto alla formazione di prodotti di ossidazione e di condensazione. Va, infatti, considerata la possibilità che i coefficienti di assorbimento dei polimeri bruni possano incrementare rispetto a quelli dei precursori monomeri, incrementando quindi i valori di assorbanza. Si ricorda che tutti i fattori sopracitati sono temperatura-dipendenti.

Le determinazioni analitiche effettuate sui vini Vernaccia al fine di studiare l'evoluzione del colore e l'imbrunimento nel tempo rappresentano uno strumento già ampiamente utilizzato negli Sherry spagnoli, per valutarne l'invecchiamento in fase ossidativa e, ultimamente per creare, attraverso questi parametri, dei modelli di regressione da utilizzare per determinare l'età effettiva di tali vini.

I dati relativi al colore dei vini Vernaccia hanno mostrato il seguente range di valori:

A280: 11,36-24,56; *L**: 16,30-78,10; *A420*: 0,05-0,16; *a**: 2,79-7,58; *b**: 5,08-9,10; *saturatione (C*)*: 6,72-10,35; *tonalità (h*)*: 41,86-70,50.

Infine i 26 parametri analizzati sono stati correlati statisticamente con l'annata dei vini esaminati. Di questi parametri, 15 sono risultati significativamente correlati ($p > 0,05$) con l'annata, cioè aumentavano con l'invecchiamento: alcool (vol.%); acidità totale(g/L); acido malico (g/L); acido citrico (g/L); estratto (g/L); ceneri (g/L); glicerolo (g/L); potassio (g/L); SO_4 (g/L); metanolo (mL/100 mL etanolo); CO_2 (mg/L); polifenoli totali (mg/L); *A280*; *tonalità (h*)*; *a**.

Si possono quindi effettuare le seguenti considerazioni:

- per quanto riguarda il grado alcolico l'aumento, durante l'invecchiamento, è legato a quanto riportato sull'evaporazione dell'acqua dalle doghe della botte e la conseguente concentrazione delle sostanze presenti nel vino;

- lo stesso discorso può essere fatto per l'acidità totale, significativamente correlata con l'acido malico, anch'esso presente in concentrazioni elevate nel vino Vernaccia, probabilmente a causa di processi di neoformazione da parte dei lieviti filmogeni. L'acidità totale non è risultata invece correlata con l'acidità volatile, che aumenta con l'annata, ma non significativamente. Di conseguenza l'aumento dell'acidità totale non è totalmente compensato da un aumento dell'acidità volatile, nonostante la diminuzione del contenuto in SO_2 durante l'invecchiamento. Ricordiamo però, che anche l'acido acetico è consumato e metabolizzato dai lieviti;

- il glicerolo aumenta significativamente con l'invecchiamento. Il valore del glicerolo, come è noto, è già elevato in partenza nel vino Vernaccia, anche se la variabilità di tale parametro, in particolar modo nei vini giovani, è estremamente elevata. La sua presenza è maggiore quando non è presente il velo. Tale parametro interferisce positivamente sulle caratteristiche sensoriali morbide e vellutate della Vernaccia;

- i solfati aumentano notevolmente nell'invecchiamento sia per il processo di evaporazione dell'acqua dalle doghe delle botti sia a causa dell'ossidazione dell'anidride solforosa;

- la concentrazione della CO_2 è invece maggiore nei vini giovani, come ci si poteva aspettare;

- i polifenoli totali aumentano durante l'invecchiamento sia per evaporazione dell'acqua sia per rilascio di sostanze fenoliche dal legno. Inoltre, durante l'invecchiamento si manifestano reazioni di ossidazione e condensazione fra composti fenolici che influenzano il colore dei vini.

Infatti, l'invecchiamento del vino in botte comporta una lenta diffusione dell'ossigeno nel vino che, in assenza del velo (flor), causa una lenta ossidazione dei composti fenolici, con conseguente imbrunimento del colore, in dipendenza ovviamente delle temperature. Tale imbrunimento è anche legato al fatto che la formazione di acetaldeide, che nel vino Vernaccia è sempre presente in quantità piuttosto elevate (formazione dovuta al particolare metabolismo ossidativo dei lieviti flor e, successivamente all'ossidazione del vino, in assenza di velo, a causa delle botti scolme), forma dei prodotti di condensazione con i flavan-3-oli, in particolare con le forme monomere e oligomere.

L'aumento del contenuto in polifenoli totali è stato anche confermato dall'incremento significativo dell'A280, che rappresenta un indice del contenuto fenolico, nei vini più vecchi. Anche negli Sherry è stato riscontrato un aumento dell'A280 con l'invecchiamento.

Infine, l'imbrunimento potrebbe anche essere dovuto, come riportato in letteratura, ad un processo di condensazione-ossidazione che coinvolge l'acido gliossilico. Tale molecola si forma nel vino per ossidazione dell'acido tartarico, catalizzata da metalli. L'acido gliossilico, una volta formato, esercita la stessa funzione dell'acetaldeide, può quindi dar luogo a reazioni di condensazione con i flavanoli. In questo caso si possono formare dei composti intermedi di reazione che possono essere ossidati a sali di xantilio, i quali, a loro volta, potrebbero evolvere in composti in grado di incrementare le tonalità rosse nei vini.

Negli Sherry, come riportato in letteratura, si riscontra una diminuzione della tonalità nel corso dell'invecchiamento. I dati da noi ottenuti, sui vini Vernaccia, hanno confermato quanto sopra riportato: la tonalità (h^*) diminuisce con l'invecchiamento, per aumento delle tonalità rosse rispetto alle gialle. Questi risultati sono indice della maturazione del vino in fase ossidativa.

Nel vino Vernaccia, tale dato è stato ulteriormente confermato dai valori della prima coordinata cromatica a^* , che aumenta significativamente con l'invecchiamento, confermando l'aumento della tonalità rossa nei vini.

Sui campioni da noi analizzati non sono state invece riscontrate correlazioni significative ($p < 0,05$) fra la saturazione (C^*) e l'annata e fra l'A420 e l'annata; anche il parametro L^* non ha mostrato correlazioni significative con l'annata (il valore sarebbe dovuto diminuire con l'invecchiamento).

Concludendo, l'analisi dei 46 campioni di Vernaccia, di diverse annate e provenienti da diverse cantine, ha evidenziato e confermato quanto già si conosce su questo vino: la difficoltà a raggiungere uno standard qualitativo del prodotto.

Riteniamo comunque che l'estrema variabilità durante l'invecchiamento in fase ossida-

tiva possa essere controllata definendo meglio la tipologia e le dimensioni delle botti utilizzate per l'affinamento, così come lo spessore delle doghe, al fine di cercare di standardizzare un affinamento in legno che, anche se non del tutto responsabile delle caratteristiche peculiari di tale vino, sicuramente concorre alle sue caratteristiche qualitative.

BIBLIOGRAFIA

- CARNACINI A., ANTONELLI A., GALLETTI G. C., NATALI N., AND FARRIS G. A. Quantitative Changes of Some Volatile Components in Vernaccia di Oristano (a Sardinian Sherry-like Wine) during Maturation. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, 45, 6, 2225-2228.
- CHAVES M., ZEA L., MOYANO L., AND MEDINA M. Changes in Color and Odorant Compounds during Oxidative Aging of Pedro Ximenez Sweet Wines. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55 (9), 3592-3598.
- CIE COLORIMETRY, 3rd ed.; International Commission on Illumination: Vienna, Austria, 2004.
- GALLETTI G. C., CARNACINI A., ANTONELLI A., AND FARRIS G.A. Volatile Composition of Vernaccia di Oristano Sherry-Like Wine as Affected by Biological Ageing. *J. Sci. Food Agric.*, 1996, 70, 44-50.
- GUILLEAN D.A., PALMA M., , NATERA R.N., ROMERO R., AND BARROSO C.G. Determination of the Age of Sherry Wines by Regression Techniques Using Routine Parameters and Phenolic and Volatile Compounds. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, 53, 2412-2417.
- MORENO V.G., AND BARROSO C.G. Comparison of the Evolution of Low Molecular Weight Phenolic Compounds in Typical Sherry Wines: Fino, Amontillado, and Oloroso. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50, 7556-7563.
- ORTEGA A. F., MAYEN M., MEDINA M. Study of colour and phenolic compounds in two models of oxidative ageing for sherry type white wines. *Food Control*, 2008, 19, 949-956.
- ORTEGA A. F., LOPEZ-TOLEDANO A., MAYEN M., MERIDA J., AND MEDINA M. *Journal of Food Science*, 2003, 68, 8, 2461-2468.
- LUCIO DESSI. Variazione dei componenti la Vernaccia di Oristano nel corso dell'invecchiamento in fase ossidativa. Tesi di laurea. Facoltà di Agraria. Università degli Studi di Sassari. Anno Accademico 1981-82.
- VITAGLIANO M. *Enologia sarda*. 1971, Ed. Fossataro, Cagliari.
- MARIO TENDAS, ENRICO MARCEDDU. *Vernaccia. L'Oro della Valle del Tirso*. 2008. Editrice S'Alvure, Oristano.