



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO
FACOLTÀ DI FARMACIA

Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco
via Pietro Giuria,9 – 10125 Torino

CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN
CHIMICA E TECNOLOGIA FARMACEUTICHE

TESI DI LAUREA

*Valutazione del patrimonio polifenolico
del vitigno Barbera nelle diverse
sottozone di produzione.*

Relatore:
Chiar.mo Prof. Flavio Belliardo

Candidato:
Elisa Bianco

Anno Accademico

2004/2005

SCOPO DELLA TESI

Questo lavoro è stato svolto in collaborazione con il laboratorio "SINERGO Centro Studi Ricerche e Servizi Soc. Cop." di Nizza Monferrato.

Le ricerche condotte nella presente Tesi sperimentale riguardano una classe di molecole che rivestono una grande importanza in enologia, i composti fenolici, considerati come un'espressione del genoma della varietà .

Le risultanze organolettiche a carico dei polifenoli riguardano i molteplici aspetti della percezione, interessando la vista, il gusto e l'olfatto di un vino. Questo fa dei polifenoli un costituente fondamentale dei vini.

Partendo inoltre dalla constatazione del crescente interesse per il potenziale effetto terapeutico dei composti fenolici contenuti nel vino nonché il loro possibile utilizzo come antiossidanti alimentari in sostituzione a quelli di sintesi comunemente impiegati, il lavoro svolto si è proposto di valutare come il patrimonio polifenolico vari all'interno della zona di produzione del Barbera d'Asti DOC., considerando la suddivisione nelle tre sottozone (Nizza, Astiano, Tinella) .

Innanzitutto si è valutato e confrontato il contenuto in composti fenolici del Barbera d'Asti a quello di altri vini rossi di cui uno piemontese, il Nebbiolo (*Vitis vinifera* L. cultivar nebbiolo) della zona di produzione del Barbaresco e un importante vino toscano, il Brunello di Montalcino, con lo scopo di verificare l'importanza del patrimonio polifenolico del vino preso in considerazione nel presente studio.

Successivamente, ed è questo il principale scopo, si è stimato, con l'ausilio di comuni tecniche spettrofotometriche [forse per alcuni obsolete, *sic!*], impiegate in molti laboratori enologici, il contenuto in composti fenolici in uve e vini appartenenti alle diverse sottozone, con l'intento di valutare come, e se, la coltivazione della vite su suoli differenti avesse influito sulla composizione chimico-fisica delle uve e quindi sulle caratteristiche chimico-fisiche ed organolettiche dei vini.

I COMPOSTI FENOLICI

Sono composti che manifestano un'elevata reattività. La loro struttura basilare è l'anello benzenico in cui parte degli atomi di idrogeno sono sostituiti da gruppi ossidrilici che creano forme di risonanza tra di loro.

All'interno di questa classe le molecole vengono classificate in base alla loro struttura chimica in due grandi gruppi: i flavonoidi e i non flavonoidi.

COMPOSTI NON FLAVONOIDI

Questo gruppo comprende a sua volta gli acidi fenolici (benzoici e cinnamici) e gli idrossistilbeni.

Acidi benzoici

Derivano dall'acido benzoico (Figura 1) e presentano una struttura chimica del tipo C6-C1, in base alle sostituzioni all'anello si possono distinguere: acido vanillico, siringico, protocatechico (Tabella I). Nell'acino sono localizzati nella polpa [mesoderma] e nei vinaccioli [endoderma], si possono riscontrare in forma libera oppure combinati con zuccheri, per mezzo di un legame eterosidico, o con tannini, tramite un legame estere (Ribéreau Gayon *et al.*, 1976).



Figura 1. Struttura chimica dei derivati dell'acido benzoico

Tabella I. I radicali dell'acido benzoico

ACIDI BENZOICI	R	R ₁
Acido <i>p</i> -idrossibenzoico	H	H
Acido protocatechico	OH	H
Acido vanillico	OCH ₃	H
Acido gallico	OH	OH
Acido siringico	OCH ₃	OCH ₃
Acido salicilico	H	H
Acido gentisico	OH	H

Acidi cinnamici

Derivano dall'acido cinnamico, presentano una struttura chimica del tipo C6-C3 (Figura 2) e sono rappresentati da: acido *p*-cumarico, ferulico, caffeico (Tabella II).

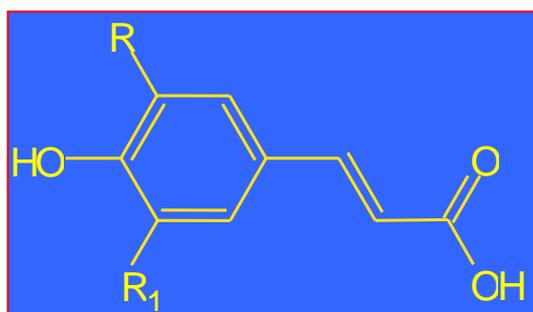


Figura 2. Struttura chimica dei derivati dell'acido cinnamico

Tabella II. I radicali dell'acido cinnamico

ACIDI CINNAMICI	R	R ₁
Acido <i>p</i> -cumarico	H	H
Acido caffeico	OH	H
Acido ferulico	H	OCH ₃

Nell'acino sono contenuti nel succo vacuolare delle cellule della polpa e della buccia, si trovano sotto forma esterificata essenzialmente con l'acido tartarico (Riberéau Gayon, 1965) o come eterosidi del glucosio.

Nei mosti gli acidi idrossicinnamiltartarici (AICT) vengono attaccati da enzimi ossidasici ed è imputabile a questo l'imbrunimento dei mosti.

Questi composti intervengono anche nella formazione degli antociani acilati attraverso l'esterificazione del glucosio eterosidico degli antociani monomeri da parte dell'acido caffeico e dell'acido *p*-cumarico.

Gli acidi fenolici danno soluzioni idroalcoliche incolori che tendono però ad ossidarsi e quindi ad ingiallire (Riberéau Gayon *et al.*, 1998).

Sotto il profilo sensoriale gli acidi cinnamici, in soluzione, non presentano sapori oppure odori particolari, ma per azione dei lieviti appartenenti al genere *Brettanomyces* possono dare origine ai fenoli volatili olfattivamente attivi.

Idrossistilbeni

Il composto più noto appartenente a questo gruppo è il resveratrolo o 3,5,4 triidrossistilbene (Figura 3), fitoalessina rilevata in diversi organi della vite compresa la bacca dove è presente a livello della buccia. Viene sintetizzato dalla vite come difesa nei confronti di funghi patogeni, infatti la si vede comparire nella pianta 24 ore dopo un attacco da parte di *Botrytis cinerea*. La sua presenza può anche essere indotta attraverso mezzi fisici (radiazioni UV) e chimici. Il crescente interesse nei confronti di questa molecola è attribuibile a due azioni terapeutiche molto importanti ad essa associate: una di prevenzione dei tumori, l'altra di protezione dalle lipoproteine a bassa densità (colesterolo LDL), svolgendo così un'azione cardioprotettiva (Rifler *et al.*, 1995).



Figura 3. Struttura chimica del resveratrolo (*trans* 3,5,4 triidrossistilbene)

COMPOSTI FLAVONOIDI

I flavonoidi comprendono un gruppo di sostanze caratterizzate dalla presenza di una struttura chimica di base costituita da 15 atomi di carbonio (C₆-C₃-C₆), riferibile al 2-fenilbenzopirano (Figura 4).

In base al grado di ossidazione dell'anello piranico e alla natura dei sostituenti dell'anello laterale i flavonoidi vengono classificati in antociani, flavani, flavonoli (Glories, 1978).

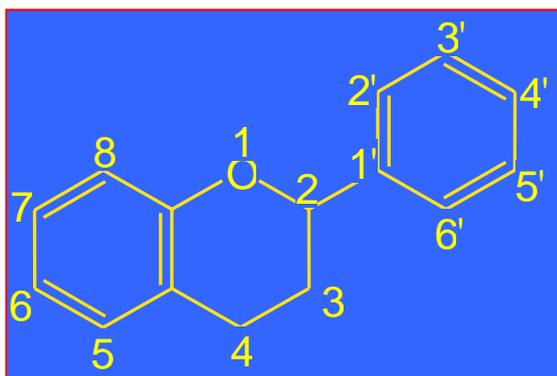


Figura 4. Struttura base dei flavonoidi

Antociani

Dal punto di vista chimico sono derivati ossidrilati e metossilati del flavilio, in funzione dei sostituenti presenti sull'anello B si distinguono cinque antocianine: cianidina, delphinidina, peonidina, petunidina, malvidina (Figura 5) (Tabella III).

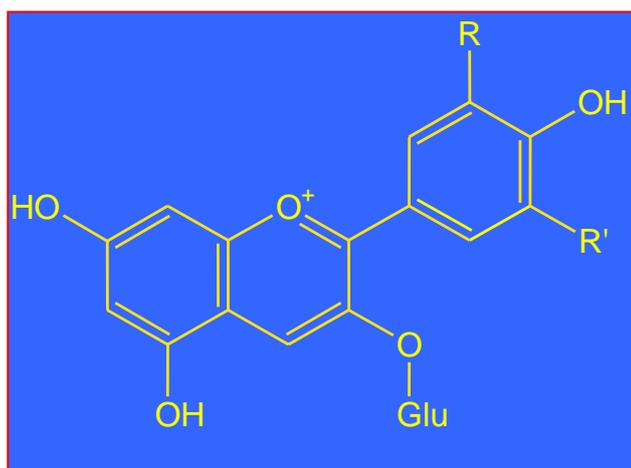


Figura 5. Struttura molecolare delle antocianidine

Tabella III. Antocianidine presenti nelle uve di *Vitis vinifera* L.

ANTOCIANIDINA	R	R'
Cianidina	OH	H
Delfinidina	OH	OH
Peonidina	OCH ₃	H
Petunidina	OCH ₃	OH
Malvidina	OCH ₃	OCH ₃

L'aumento del numero di gruppi ossidrilici e metossili sull'anello B porta ad una modificazione del colore in quanto si ha lo spostamento del massimo di assorbimento verso lunghezze d'onda maggiori, effetto batocromico (Usseglio Tomasset, 1995).

Nell'uva gli antociani sono presenti in forma di glucosidi (antocianine), monoglucosidi nella *Vitis vinifera* L. e diglucosidi nelle viti americane e nei loro ibridi. Tali forme glucosidate sono più solubili, quindi più facilmente estraibili nelle prime fasi della vinificazione.

Lo zucchero legato all'antociano può a sua volta essere esterificato, in posizione 6, con acidi cinnamici o con acido acetico, formando antocianine acilate chimicamente più stabili (Flanzy, 1998).

La quantità di antociani presenti nelle uve è molto variabile: da 0 (uve bianche) a 3.000 mg/l (uve rosse). La sintesi di queste molecole è sotto il controllo genetico; ci possono essere differenze a livello dei cloni per quel che riguarda la quantità assoluta, non il loro rapporto; riveste particolare importanza l'annata e la crescita della vite (Lanati *et al.*, 2002).

Gli antociani sono localizzati nei vacuoli delle cellule della buccia nelle varietà a bacca rossa, cui conferiscono il caratteristico colore. Sono anche presenti nei vacuoli delle cellule della polpa in quelle varietà denominate "*Teinturies*" (Di Stefano e Maggiorotto, 1995).

La distribuzione degli antociani nella buccia è caratterizzata da un gradiente di concentrazione positivo, ovvero le cellule della buccia più vicine alla polpa risultano più ricche in antociani rispetto alle cellule poste verso l'esterno (Amrani-Joutei e Glories, 1995).

Mentre nell'uva gli antociani sono in forma monomerica, nel vino, fin dalle prime fasi, assumono una struttura polimerica e nei vini con una certa "età chimica" praticamente non sono più presenti i monomeri.

Flavani

Sono flavonoidi aventi l'anello eterociclico saturo. I principali flavani dell'uva sono rappresentati da flavan-3-oli come la (+)catechina, la (-)epicatechina, la (+)gallocatechina, la (-)epigallocatechina (Figura 6) (Tabella IV) e dai loro polimeri, le proantocianidine o tannini (Castino, 1991).



Figura 6. Struttura base dei flavan-3-oli o catechine

Tabella IV. Flavan-3-oli presenti nell'uva

FLAVANOLI	R
(+) catechina	H
(+) gallocatechina	OH
(-) epicatechina	H
(-) epigallocatechina	OH

Le proantocianidine sono costituite da flavani uniti tramite legami C-C tra le posizioni 4 e 8 o tra le posizioni 4 e 6 di due unità successive di flavan-3-oli.

Le proantocianidine possono essere distinte in procianidine e prodelfinidine. Le procianidine sono polimeri di catechina ed epicatechina che in ambiente acido e a caldo liberano cianidina. Le prodelfinidine sono, invece, polimeri di gallocatechina ed epigallocatechina che in ambiente acido e a caldo liberano delfinidina (Figura7).

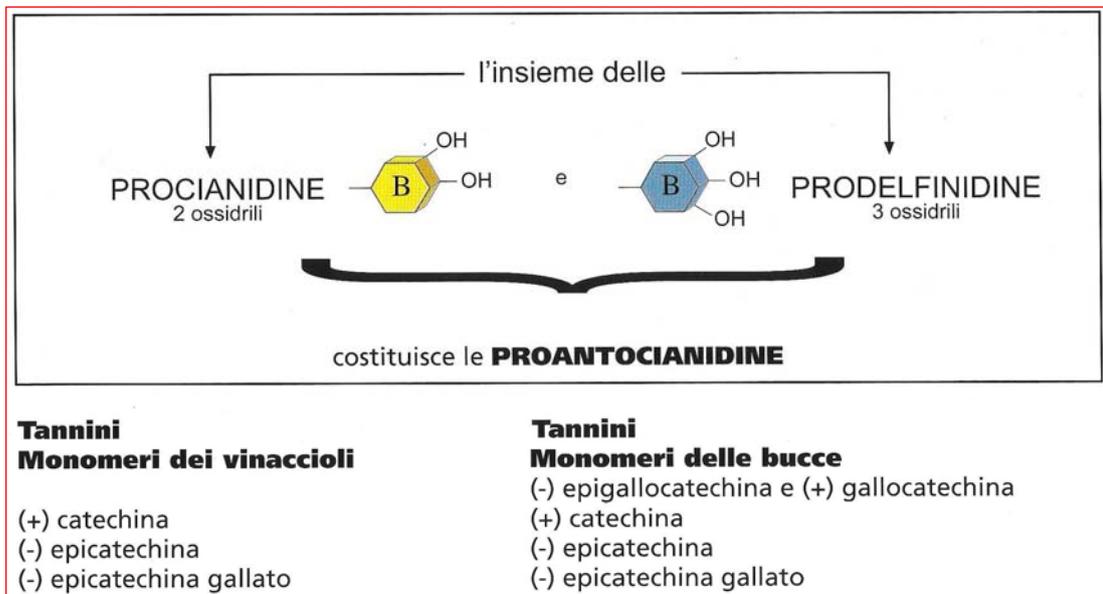


Figura 7. Distribuzione delle proantocianidine tra la buccia ed i vinaccioli (Lanati, 2003)

All'interno di questi polimeri il rapporto catechina/epicatechina risulta essere una caratteristica varietale, può quindi essere superiore o inferiore ad 1 (Cravero e Di Stefano, 1990).

Queste molecole sono localizzate principalmente nelle bucce e nei vinaccioli. In questi ultimi sono presenti significative percentuali di forme monomere o a basso grado di polimerizzazione, mentre nelle bucce prevalgono le forme ad elevata massa molecolare (Castino, 1991).

Inoltre nelle bucce si trovano sia prodelphinidine che proantocianidine, mentre nei vinaccioli si trovano solo procianidine (Castino, *l.c.*).

Dal punto di vista organolettico si può affermare che la sensazione di astringenza, della quale queste molecole sono responsabili, diminuisce con l'aumentare del grado di polimerizzazione, fino a $n = 3\div 4$, per poi restare pressoché stabile; viceversa la sensazione di amaro aumenta all'aumentare del grado di polimerizzazione.

La distribuzione dei tannini nella bacca è mediamente del 22% nel peduncolo, 56% nei vinaccioli, 21% nella buccia, 1% nella polpa (Bourziex *et al.*, 1986).

All'interno di ogni singola cellula possiamo identificare 3 tipologie di tannini (Figura 8):

- tannini liberi posti nel succo vacuolare che si presentano sotto forma di granuli le cui dimensioni aumentano passando dagli strati più interni a quelli più esterni della buccia;

- tannini legati alle membrane dei vacuoli che si presentano come un deposito continuo;
- tannini legati ai polisaccaridi costitutivi della parete cellulare, con legami di tipo β -glucosidico o β -galattosidico.

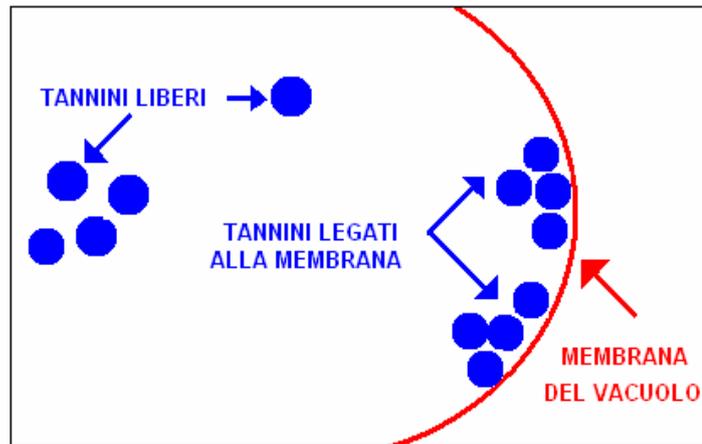


Figura 8. Schema della localizzazione dei tannini nelle cellule della buccia (modificato da :Saint Criaq *et al.*,1988).

Durante la vinificazione di uve non perfettamente mature si estraggono principalmente i tannini liberi vacuolari che hanno caratteristiche sensoriali più astringenti (Amrani-Joutei e Glories, *l.c.*).

I tannini dei vinaccioli sono localizzati al di sotto dell'epidermide e svolgono una funzione di difesa nei confronti dell'embrione, la loro diffusione verso l'esterno dipenderà dal grado di solubilizzazione della cuticola (Singleton,1994) (Figura 9).

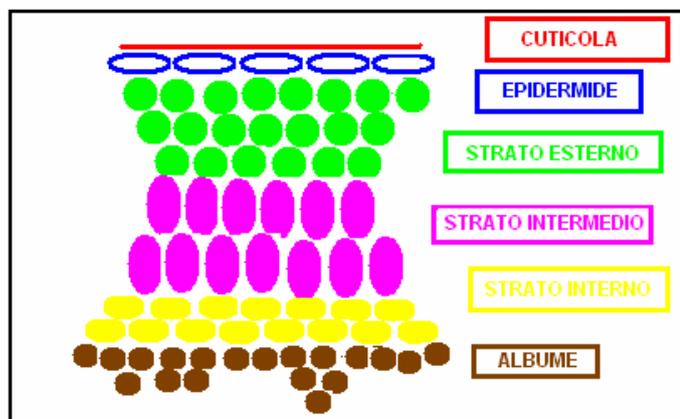


Figura 9. Schema della struttura cellulare dei vinaccioli (modificato da :Saint Criaq *et al.*,*l.c.*).

Flavonoli

Sono presenti sia nelle varietà a bacca rossa che in quelle a bacca bianca, in quantitativi medi che variano da 10 a 120 mg/kg (Cravero *et al.*, 1994) in forma glicosidata.

Tra i flavonoidi sono tra i composti maggiormente rappresentati sia nei vini rossi che bianchi. Nei vini rossi li troviamo quasi esclusivamente in forma di agliconi dato che durante la vinificazione avviene l'idrolisi; possono raggiungere concentrazioni intorno ai 100 mg/l.

Il composto più rappresentativo di questa classe è la quercetina, seguono la miricetina, il campferolo e l'isoramnetina (Figura 10) (Tabella V).

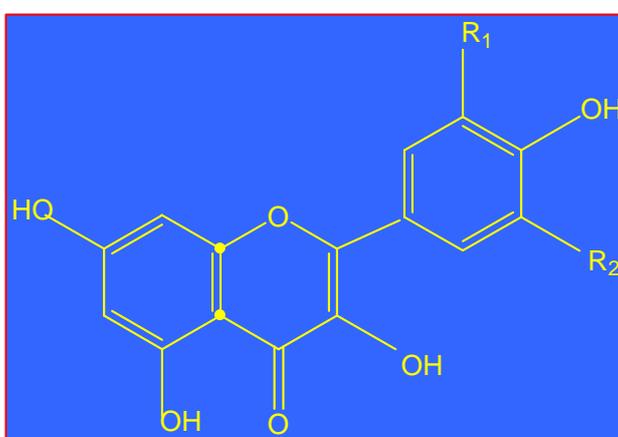


Figura 10. Struttura chimica dei flavonoli

Tabella V. Flavonoli presenti nell'uva

FLAVONOLI	R ₁
Campferolo	H
Quercetina	OH
Miricetina	OH
Isoramnetina	OCH ₃

Sono presenti solo nella buccia in forma di glucosidi, in cui lo zucchero, legato in posizione 3, può essere il glucosio, il galattosio, il ramnosio, l'arabinosio o lo xilosio (Cheynier *et al.*, 1986).

TRASFORMAZIONE DELLE SOSTANZE COLORANTI NEI VINI ROSSI

Il colore del vino si trasforma durante la maturazione e l'invecchiamento, divenendo sempre meno vivo e più tendente al giallo. Sudraud (1958) ha fatto notare che i vini rossi giovani presentano un minimo di assorbimento intorno a 420 nm ed un massimo a circa 520 nm. Quando il vino invecchia, questi due flessi tendono ad annullarsi, al limite fino a dare una curva discendente in modo continuo. Un'idea abbastanza precisa della tonalità di colore di un vino rosso può essere fornita dal rapporto delle densità ottiche a 420 e 520 nm, che indica la ricchezza di colore giallo di un vino in rapporto al suo contenuto in rosso porpora. In generale questo rapporto è piccolo (<0,7 circa) per un vino giovane di colore rosso vivo, ed elevato (fino ad 1,7) per un vino vecchio color mattone, nel quale la tinta gialla è predominante sulla componente rossa.

INFLUENZA DEGLI ANTOCIANI E DEI TANNINI SUL COLORE

Per precisare il ruolo svolto dagli antociani e dai tannini sul colore dei vini rossi può essere utile prendere in considerazione una sperimentazione condotta da Ribéreau-Gayon (1973,1974) su soluzioni modello aventi una composizione simile al vino (10% di alcol, 5 g/l di acido tartarico, portata a pH 3 con NaOH), contenenti solo antociani (circa 0,5 g/l), solo tannini (5 g/l) oppure una loro mescolanza (alle stesse concentrazioni) in presenza o meno di ossigeno e di ferro trivalente (5mg/l). La Tabella VI riporta le relative determinazioni analitiche, eseguite due mesi dopo l'inizio della prova.

Condizioni				Colore		Antociani (mg/l)	Indice di fenoli totali	Tannini (g/l)
				Tonalità	Intensità			
1	antociani			0,44	0,15	350	5	0
2	tannini	+ Fe ⁺⁺⁺	aerato	1,92	0,50	25	55	4,4
3	antociani+tannini			1,96	0,74	60	62	4,8
4	antociani			0,32	0,15	375	6	0,2
5	tannini	+ Fe ⁺⁺⁺	non	1,94	0,21	20	65	5,1
6	antociani+tannini		aerato	0,96	0,36	135	70	5,5
7	antociani			0,31	0,15	355	6	0,2
8	tannini		aerato	2,03	0,29	20	60	4,5
9	antociani+tannini			1,85	0,51	70	70	5,4
10	antociani			0,27	0,15	375	6	0,2
11	tannini		non	1,95	0,19	10	62	5,2
12	antociani+tannini		aerato	0,93	0,34	135	68	5,2

Tabella VI. Influenza dell'aerazione e dell'aggiunta di ferro trivalente su soluzioni modello contenenti antociani e tannini (Ribéreau- Gayon, 1973 e 1974).

All'esame visivo gli antociani da soli presentano una colorazione rosa-violetto molto diversa da quella dei vini rossi, anche se giovani; l'intensità colorante ed il tenore in antociani delle diverse soluzioni, sono molto simili, rilevando una limitata influenza dell'ossidazione, catalizzata o meno dagli ioni Fe^{3+} sugli antociani; tuttavia una leggera diminuzione dell'intensità colorante in mezzo aerato è dovuta ad una certa ossidazione degli antociani, con formazione di derivati gialli responsabili dell'aumento della tonalità.

Al riparo dall'aria i tannini sono gialli, ma per ossidazione diventano giallo-bruni, aumentando contemporaneamente l'intensità della colorazione della soluzione: il fenomeno è accentuato dalla presenza di ioni Fe^{3+} . Questa trasformazione è anche accompagnata da una certa diminuzione del loro tenore che, non essendo corrispondente alla profonda trasformazione del colore, è imputabile essenzialmente ad una modificazione ossidativa delle molecole dei tannini.

Le miscele di antociani e tannini possiedono un color rosso porpora, simile a quello dei vini giovani, che vira al rosso mattone in presenza di aria; tale trasformazione è accentuata dalla presenza di Fe^{3+} .

L'esistenza di una combinazione tra antociani e tannini, la cui formazione è accelerata dall'ossidazione, è evidenziata dall'osservazione che la quantità di antociani nelle soluzioni 1 e 4 (solo antociani, con e senza arieggiamento) è la stessa, mentre diventa molto minore nel campione 6 (antociani e tannini, in assenza di aria) ed ancora più bassi in presenza di aria.

Questa esperienza permette di esprimere una prima interpretazione sulla natura del colore dei vini rossi: in quelli giovani gli antociani ed i tannini prendono parte simultaneamente alla costituzione del colore; nel corso della conservazione e dell'invecchiamento gli antociani scompaiono, mentre i tannini subiscono una trasformazione ossidativa con modificazione del colore che assume la tipica tinta rosso mattone. Il fatto che nella bottiglia non penetri aria non esclude l'intervento di questa reazione ad opera degli agenti ossidanti formati nel vino prima dell'imbottigliamento. Si può supporre che questa prova riproduca essenzialmente, in un periodo più breve, le trasformazioni che avvengono nella realtà durante un invecchiamento prolungato. Infatti l'esperienza dimostra la scomparsa degli antociani nel corso della conservazione e l'importanza preponderante dei tannini sul colore dei vini invecchiati.

Questo è stato dimostrato da un altro studio (Ribéreau-Gayon,1985), riscaldando una soluzione dei coloranti delle vinacce o del vino in mezzo acido si provocano due trasformazioni: gli antociani naturali si trasformano in quattro antocianidine (malvidina, petunidina, delphinidina e peonidina), mentre i tannini condensati, costituiti dai leucoantociani, formano un'altra antocianidina (cianidina). Le antocianidine che compaiono in queste condizioni possono essere separate per TLC e dosate per densitometria (Figura 11): il picco B del vino invecchiato è essenzialmente costituito da cianidina, mentre prevale la petunidina nel caso dei coloranti dell'uva. Cioè la cianidina, proveniente dai tannini, è proporzionalmente più elevata nei coloranti del vino vecchio che non in quelli dell'uva.

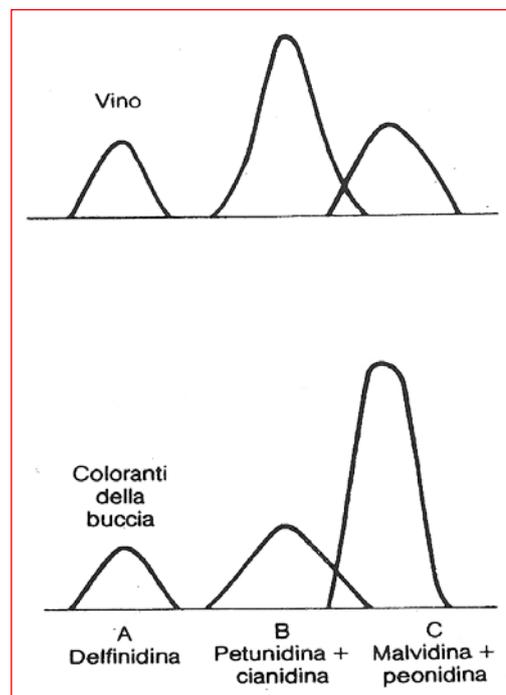


Figura 11. Densitometria delle bande cromatografiche delle antocianidine dell'uva di un vino rosso di quattro anni (Ribéreau-Gayon, 1958).

MODIFICAZIONI DEGLI ANTOCIANI

Gli antociani possono influenzare il colore di un vino rosso attraverso due tipi di trasformazioni:

- trasformazioni reversibili dovute alle condizioni chimico-fisiche del mezzo che causano una decolorazione temporanea dei pigmenti;
- trasformazioni irreversibili accompagnate da una distruzione definitiva del colore (Figura 12).

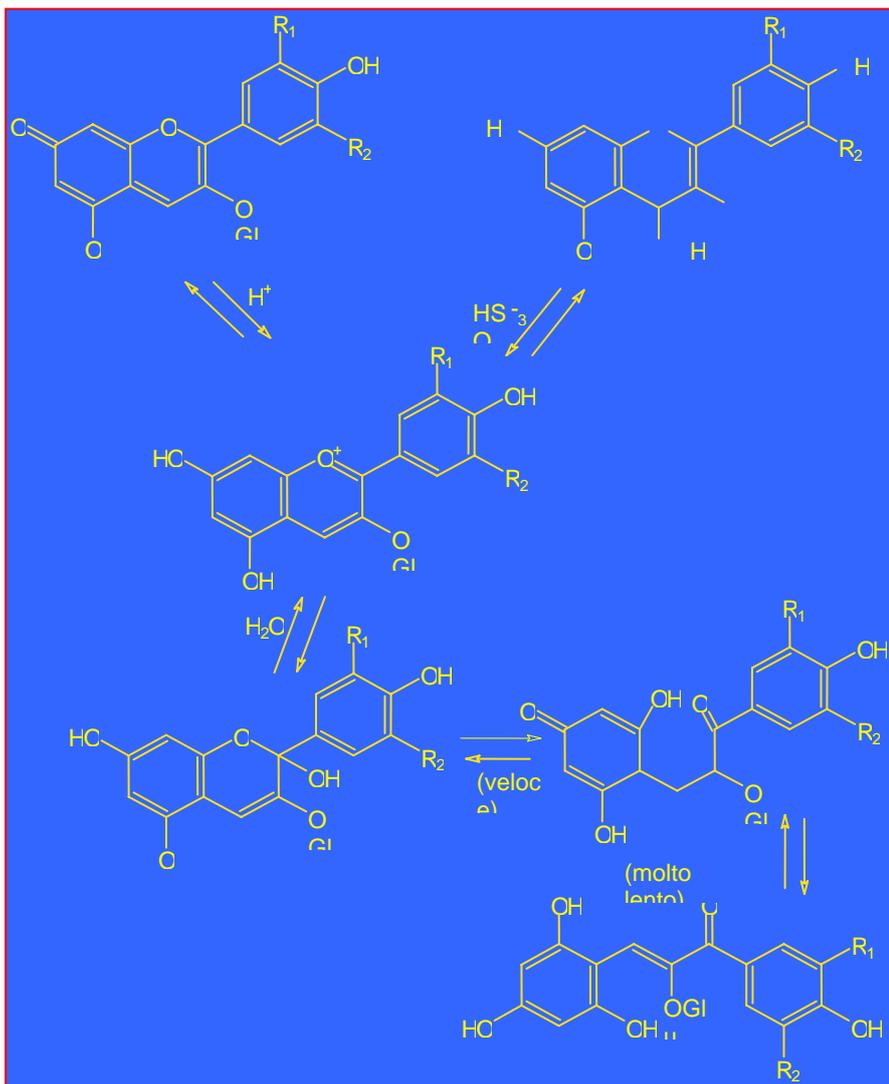


Figura 12. Differenti strutture degli antociani (Ribéreau-Gayon, 1973)

Gli antociani, inoltre, intervengono nelle reazioni di copolimerizzazione con le sostanze tanniche.

Influenza del pH

In mezzo acido esiste un equilibrio tra la forma flavilio rossa, e il derivato incolore, noto con il nome di pseudobase, equilibrio che dipende dal pH.

Se indichiamo con $[A^+]$ la forma flavilio e con $[AOH]$ la pseudobase, possiamo scrivere l'equilibrio: $A^+ + H_2O \leftrightarrow AOH + H^+$

Sondheimer (1953) e Berg (1963) hanno determinato sperimentalmente per i diversi monoglucosidi dei valori di pK vicini a 3, vale a dire che al pH del vino il 50% delle molecole di antociani sono in forma rossa e il 50% incolore. In questo modo si spiega anche l'aumento dell'intensità colorante dei vini rossi per acidificazione ed anche la sua diminuzione dopo la fermentazione malolattica.

Influenza dell'anidride solforosa

Gli antociani, in presenza di anidride solforosa subiscono una decolorazione, dovuta alla formazione di un composto incolore. Per esempio, Barbet e Irrmann (1972) riscontrarono, in un vino nuovo, delle intensità coloranti di 0,536, 0,470 e 0,432 per dei contenuti rispettivamente di 8, 18 e 28 mg/l di SO_2 .

La reazione è reversibile, cioè la scomparsa della SO_2 libera nel corso della conservazione è accompagnata da uno spostamento dell'equilibrio verso la forma rossa e quindi da un aumento del colore.

L'esistenza di questo composto crea, inoltre, delle difficoltà nella determinazione dell'anidride solforosa libera nei vini rossi.

D'altra parte i vini vecchi sono meno sensibili all'azione decolorante dell'anidride solforosa perché il loro colore non è più dovuto prevalentemente agli antociani, ma ai tannini che non reagiscono con l'anidride solforosa.

Influenza del ferro

Gli antociani, ad eccezione della malvidina, possiedono due gruppi ossidrilici in posizione orto, capaci di dare complessi colorati in blu o in verde con gli ioni Fe^{3+} .

Questa proprietà è comune a tutti i composti fenolici o-idrossilati, di cui i tannini rappresentano la frazione più importante del vino.

Questi complessi tra ferro e polifenoli sono responsabili dell'alterazione ferrica dei vini rossi (casse bleu), tuttavia gli antociani non hanno una parte preponderante in questo fenomeno.

Infine il ferro interviene sul colore anche come catalizzatore di ossidazione, ma in questo caso la reazione più preponderante è nei confronti dei tannini.

Influenza dei fenomeni redox

Riberéau-Gayon e Gardrat (1956) hanno dimostrato che gli eterosidi antocianici sono dei sistemi ossidoriduttivi reversibili e che questa proprietà interviene verosimilmente anche nel vino.

La fermentazione, fenomeno riducente, comporta una decolorazione degli antociani che riprendono, almeno in parte, la loro colorazione in seguito agli arieggiamenti che accompagnano la conservazione.

Per spiegare il fenomeno chimico caratteristico della riduzione e la forma incolore che ne risulta, si è proposta come ipotesi la formazione di un 2-flavene. Jurd (1967) ha studiato le proprietà di alcuni di questi composti e ha dimostrato che essi hanno un comportamento diverso a seconda delle condizioni del mezzo; in soluzione acquosa, sono idrolizzati irreversibilmente in deidrocalconi e in mezzo non acquoso sono ossidabili a sali di flavillio (antociani). Si potrebbe spiegare, in questo modo, nel caso del vino, che gli antociani ridotti nel corso della fermentazione possano essere ripristinati solo in parte dall'ossidazione durante la conservazione, perché una loro frazione è sotto forma irreversibile di deidrocalcone.

Inoltre anche le modalità di conservazione possono essere significative; è stato osservato infatti, che l'intensità colorante è maggiore per un vino conservato per otto mesi in botte da 225 l piuttosto che per uno conservato per lo stesso tempo in una vasca di cemento da 300 hl, pur essendo più basso il contenuto in antociani del vino tenuto in botte.

Quanto sopra può essere spiegato considerando che gli antociani, ridotti in forma di flaveni incolori durante la fermentazione, sarebbero ossidati e quindi ricolorati, più rapidamente nelle botti di legno che nelle vasche di grande capacità, grazie alla migliore penetrazione dell'ossigeno; tuttavia questa ossidazione è accompagnata da una distruzione degli stessi antociani.

Nell'esempio, essendo l'influenza della riossidazione più importante di quella della distruzione, l'intensità del colore del vino conservato in botte è più elevata, malgrado il minore tenore in antociani. Questo test dimostra anche chiaramente che il pH e il tenore in anidride solforosa libera non bastano per spiegare il tenore in antociani del vino.

Anche la distruzione chimica degli antociani nei prodotti naturali durante la conservazione o per riscaldamento è nota da lungo tempo.

La possibilità di distruzione enzimatica degli antociani è stata messa in evidenza dai lavori di Huang (1955) che ha dimostrato l'esistenza di una antocianasi in certe muffe.

Questi enzimi, in seguito sono stati identificati in molti tessuti di vegetali superiori; Segal e Segal (1969) hanno estratto dall'uva un preparato di polifenolossidasi che distrugge gli antociani dell'acino. La *Botrytis cinerea*, inoltre, secreta un'ossidasi, laccasi, che distrugge gli antociani ed è responsabile delle alterazioni ossidasiche dei vini rossi prodotti con uve ammuffite (Dubernet e Ribéreau-Gayon, 1973).

Condensazione dei tannini e copolimerizzazione antociani-tannini

Come precedentemente riportato, i tannini dell'uva sono dei fenoli condensati, risultanti dalla polimerizzazione di parecchie molecole di flavani. Nel corso della conservazione e dell'invecchiamento, le modificazioni dello stato di condensazione incidono sia sul colore che sulle caratteristiche organolettiche. Lo stato di condensazione può essere valutato determinando il peso molecolare medio dei tannini: Ribéreau-Gayon e Glories (1971) hanno dimostrato che questo varia tra 700 per i vini giovani e 4.000 per i vini vecchi; che corrisponde a tannini aventi una condensazione di tre molecole elementari di flavano nei vini giovani e fino a quattordici nei vini invecchiati. Gli stessi meccanismi di condensazione di due o tre molecole elementari di flavani (Figura 13) possono ripetersi portando a polimeri contenenti appunto fino a 14 o più molecole di flavano.

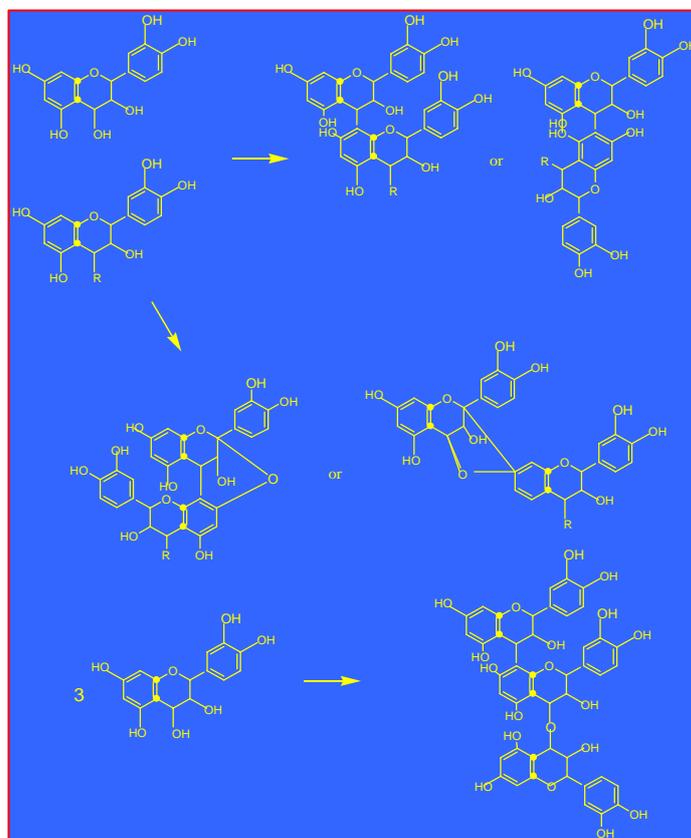


Figura 13. Condensazione dei flavani (Ribéreau-Gayon, 1973)

In vini molto vecchi il peso molecolare diminuisce in conseguenza del passaggio allo stato colloidale ed alla precipitazione dei tannini più condensati.

Nella struttura dei tannini condensati si può anche considerare una copolimerizzazione fra antociani e tannini (Figura 14). Secondo Somers (1971) questo fenomeno porterebbe ad un "pigmento del vino" (Figura 14), nel quale la frazione antocianica è responsabile del colore; questo composto può essere separato per estrazione del vino con alcol isoamilico, che separa solo gli antociani propriamente detti. Il colore di questo pigmento è più stabile nei riguardi delle variazioni di pH e della solfitazione.

Su questo principio si può ugualmente formulare la condensazione tra di loro di due o più molecole di antociano (Jurd, 1967; Ribéreau-Gayon, 1973).

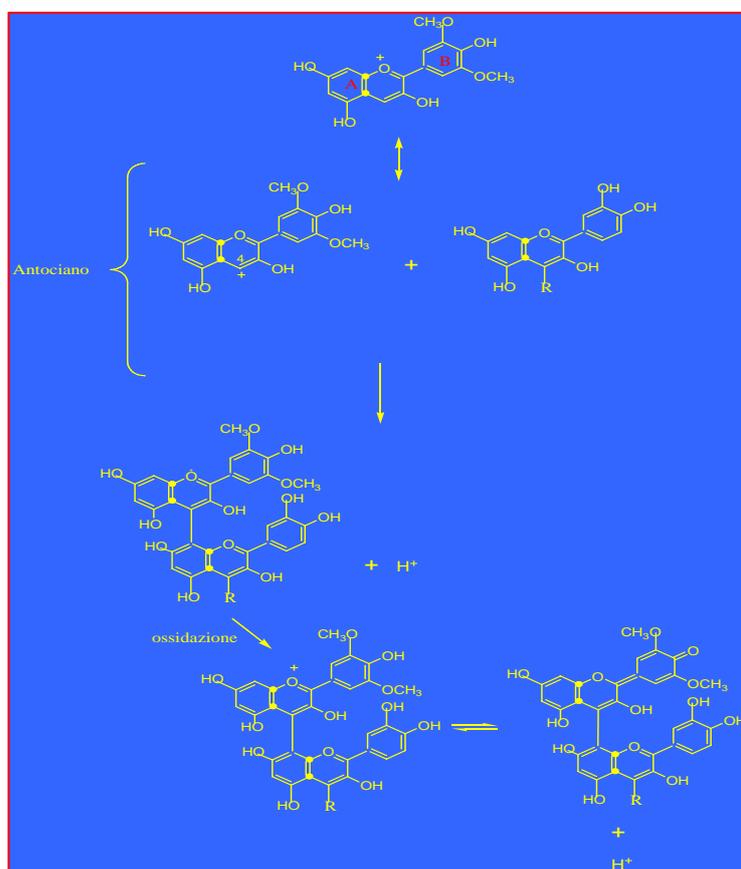


Figura 14. Condensazione degli antociani e dei flavani (Ribéreau-Gayon, 1973)

Infine Hardzina e Borzell (1971) hanno prospettato la possibile reazione tra antociani e l'anello del fluoroglucinolo, il cui prodotto è un pigmento giallo del gruppo dei composti di xantillio (Figura 15) che potrebbe contribuire al colore dei vini vecchi e la cui presenza nel vino è stata confermata da Michaud *et al.* (1974).

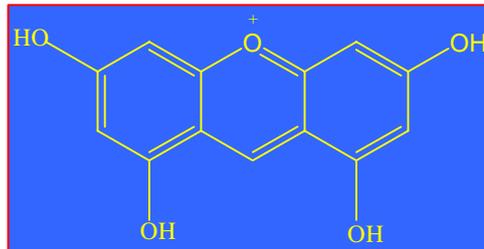


Figura 15. 1,3,6,8-tetraidrossi-xantillio

IDROLISI DEGLI ETEROSIDI ANTOCIANICI

Ferré e Michel (1974) hanno osservato durante l'invecchiamento del vino un aumento da 0,4 a 0,6 g/l all'anno delle sostanze riducenti il liquido di Fehling (zuccheri) ed hanno ipotizzato che questo potesse essere imputabile ad un'idrolisi delle sostanze coloranti, dal momento che gli antociani sono presenti nell'uva sotto forma di glucosidi.

In realtà, dato che il colore dei vini rossi è essenzialmente dovuto ai tannini che non possiedono struttura glucidica, gli antociani contenuti nel vino possono liberare al massimo 0,1 g/l di zuccheri e sono inoltre piuttosto resistenti all'idrolisi.

Di conseguenza, nella conservazione del vino intervengono senz'altro dei fenomeni di idrolisi che liberano degli zuccheri riduttori, fenomeno importante per la stabilità biologica del vino, ma probabilmente questo non implica una trasformazione delle sostanze coloranti.

STATO COLLOIDALE DEI PIGMENTI

Nei vini rossi, durante l'invecchiamento, si nota un aumento dello stato di condensazione delle sostanze polifenoliche, che determina il progressivo passaggio delle molecole allo stato colloidale. Tale colloide è responsabile delle precipitazioni delle sostanze coloranti e deve essere eliminato con una chiarificazione prima dell'imbottigliamento

L'andamento di questi fenomeni può essere messo in evidenza attraverso un semplice esperimento: in un recipiente pieno di vino rosso, si immerge un sacchetto di cellophane pieno di acqua distillata; i soluti diffondono dal vino rosso verso l'acqua, attraverso la membrana dializzata di cellophane, fino a che le concentrazioni si eguagliano, mentre le sostanze presenti in soluzione colloidale non l'attraversano. Dopo alcune settimane il liquido contenuto nel sacchetto di cellophane è identico al vino nel recipiente, tranne che per il colore, che è più chiaro per l'assenza dei colloidi; in particolare posto a bassa temperatura non si intorbida, mentre nelle stesse condizioni il vino esterno diventa più o meno opalescente. Una frazione dei coloranti può quindi essere precipitata a freddo perché si trova sotto forma di particelle colloidali non dializzabili.

Un vino precedentemente stabilizzato per dialisi o per trattamento a freddo o per collaggio, dopo parecchi mesi di conservazione acquista di nuovo la proprietà di intorbidarsi a bassa temperatura, anche se mantenuto al riparo dall'aria.

Dal punto di vista fisico-chimico, perciò, la stabilizzazione naturale del vino, nel corso dell'invecchiamento in botte o in bottiglia, comporta la formazione di questi composti colloidali, specialmente durante l'inverno.

LA MATURITA' FENOLICA DELLE UVE

Il concetto di “maturità fenolica” è un parametro che oltre a considerare il tenore globale delle sostanze fenoliche presenti nell' uva, valuta contemporaneamente anche la loro struttura e la loro attitudine ad essere estratte durante la vinificazione.

La determinazione del contenuto in antociani e tannini dell' uva nel corso della maturazione permette di seguire l'evoluzione di queste molecole e di classificare, sia il vigneto, sia parti di esso secondo la ricchezza fenolica.

Teoricamente le uve più ricche in antociani dovrebbero condurre, seguendo condizioni di vinificazione confrontabili, a vini più colorati, ma questo non è sempre vero. L'uva, infatti, possiede, a seconda delle condizioni di maturazione e delle varietà, un potenziale di estrazione o "estraibilità" variabile. Questa nozione di estraibilità degli antociani è funzione dello stato di maturità che condiziona il livello di degradazione della cellule della buccia. Pertanto se l'uva arriva ad una perfetta maturità o perfino ad una leggera sovramaturazione, la ricchezza in antociani nel vino è maggiore che se questo derivasse da uve raccolte prima della maturità fenolica, anche se spesso una pur leggera sovramaturazione induce una certa diminuzione degli antociani nella bacca.

Non tutta l'uva si comporta allo stesso modo, il comportamento cambia in funzione del vitigno, della zona di produzione, dello stato di maturazione. Fondamentalmente la maturazione consiste in reazioni di degradazione legate alla senescenza e necrosi dei tessuti.

Già in vigneto è possibile farsi un'idea del livello di degradazione della buccia schiacciando un acino tra il pollice e l'indice: se le dita si colorano significa che la decomposizione delle membrane vacuolari è iniziata e l'estrazione del colore sarà buona, se le dita non si macchiano significa che le cellule sono ancora poco degradate e l'estrazione del colore sarà difficoltosa e scarsa.

In definitiva per avere un vino colorato, l'accumulo degli antociani nelle bucce costituisce una condizione strettamente necessaria ma non sempre sufficiente. Occorre che le cellule risultino indebolite affinché le sostanze possano essere estratte impiegando una tecnologia soffice.

Il raggiungimento della maturità fenolica si ha dunque quando il contenuto totale in pigmenti delle uve è elevato e la loro estraibilità e capacità di diffusione nel vino è buona (Glories, 1999).

EVOLUZIONE DEI COMPOSTI FENOLICI DURANTE LA MATURAZIONE

Evoluzione delle concentrazioni

Una fase molto importante nello sviluppo dell'acino è l'invaiaatura, essa consiste in un mutamento dei vari caratteri della bacca: si inizia con il rammollimento della polpa, mentre la buccia incomincia a divenire traslucida nelle uve bianche e ad assumere un colore rosso o violaceo nelle uve nere, infine comincia a comparire la pruina (Eynard e Dalmaso, 1990).

Dall'invaiaatura alla maturazione tecnologica, definita in base al rapporto zuccheri/acidità totale, gli estratti della buccia si arricchiscono di composti fenolici.

Gli antociani, che compaiono al momento dell'invaiaatura, si accumulano durante tutta la maturazione e passano per un massimo che si colloca intorno alla maturità tecnologica. In seguito vengono degradati nel corso della sovraturazione. Parallelamente si assiste ad un'evoluzione del tutto simile a carico dei tannini, la cui concentrazione è già importante al momento dell'invaiaatura. (Figura 16).

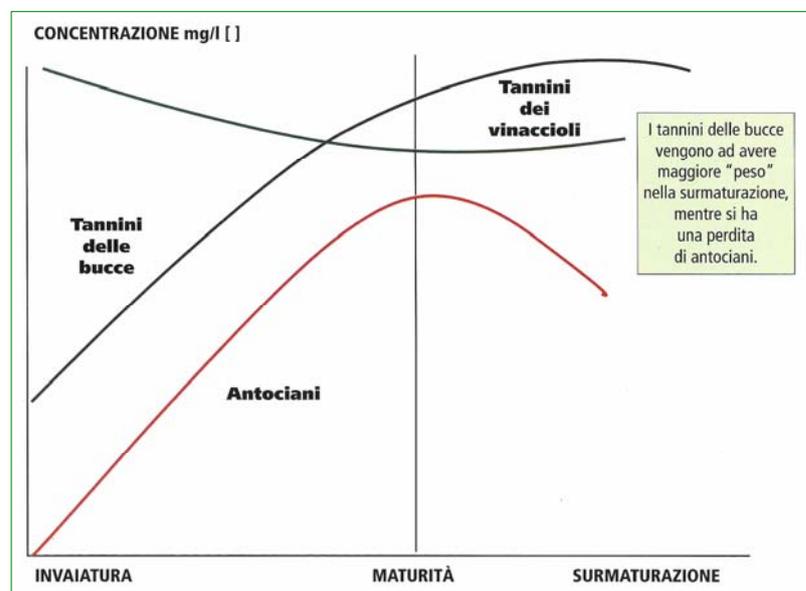


Figura 16. Evoluzione dei tannini e degli antociani nel corso della maturazione dell'uva (Lanati, 2002)

Questo schema è valido per tutti i vitigni e per la maggioranza delle regioni viticole, ma il livello di accumulo degli antociani e la posizione del massimo possono variare anche molto in funzione dell'andamento climatico e dell'annata.

Nell'ambito della stessa annata, a seconda della zona viticola, il massimo può coincidere con quello del rapporto Z/AT ottimale (maturità tecnologica), ma può ugualmente essere situato, prima, dopo o addirittura assente (casi indicati rispettivamente dalle curve 1, 2, 3 della Figura 17). La quantità di antociani accumulati può variare, a seconda delle condizioni anche di tre volte.

Parimenti questi dati, in una stessa zona viticola, sono suscettibili di variazioni a seconda delle condizioni climatiche dell'annata.

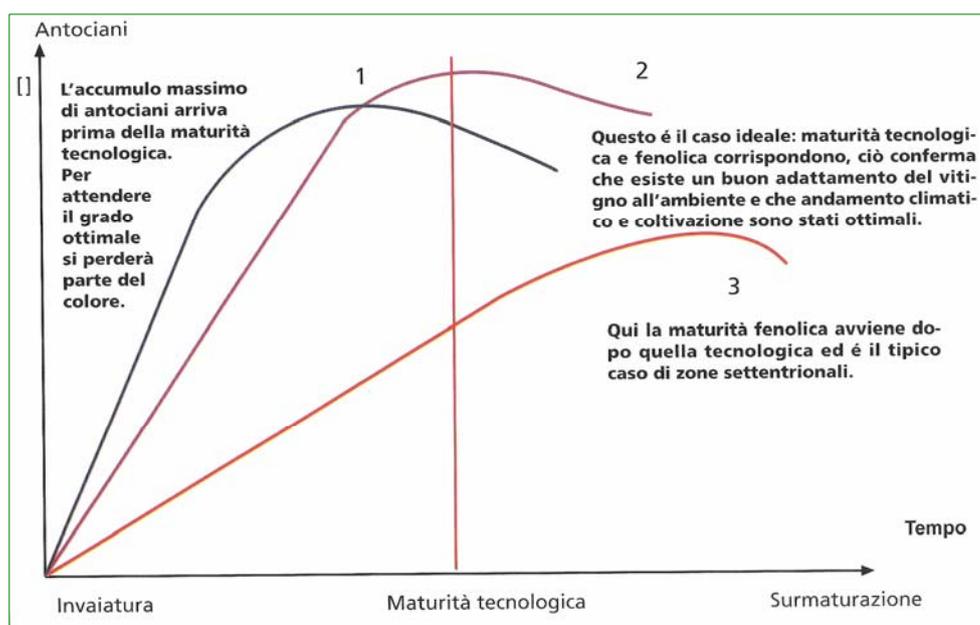


Figura17. Curve di maturità fenolica rispetto alla maturità tecnologica (Lanati, *l.c.*)

La concentrazione in tannini estratti dai vinaccioli generalmente tende a diminuire nel corso della maturazione dell'uva. Questa diminuzione è più o meno importante in funzione delle condizioni di maturazione dell'uva e pertanto dell'annata e sembra inoltre essere collegata all'accumulo degli antociani nelle bucce. In certi casi la diminuzione è più precoce, dopo l'allegagione fino all'invaiatura, mentre la concentrazione dei tannini dei vinaccioli nel corso della maturazione è relativamente costante.

La diminuzione varia inoltre in funzione del vitigno; alcuni ne sono molto poveri, ad esempio il Cabernet Sauvignon maturo, altri molto più ricchi: Cabernet Franc e Pinot.

Nei raspi le concentrazioni di tannini sono molto elevate al momento dell'invaiatura e variano poco nel corso della maturazione (Glories, 1999).

EVOLUZIONE DELLA STRUTTURA DELLE MOLECOLE

Sull'ordine di sintesi degli antociani non si hanno ancora nozioni precise.

Per quanto riguarda i tannini già a partire dal 1970 Ribéreau-Gayon ha dimostrato la differente natura dei tannini della buccia, dei vinaccioli e del raspo.

I tannini dei vinaccioli sono delle procianidine il cui grado di polimerizzazione è poco elevato all'invasatura ed aumenta nel corso della maturazione (la quantità di dimeri e di trimeri diminuisce del 90%). Sono molecole molto reattive e con caratteristica proprietà astringente facilmente rilevabile.

I tannini delle bucce hanno delle strutture più complesse, il loro grado di polimerizzazione varia poco; la quantità di dimeri e di trimeri, molto bassa all'invasatura diminuisce poco nel corso della maturazione. Inoltre man mano che ci si avvicina alla maturità, i tannini risultano sempre meno reattivi, sembra che durante la maturazione i tannini delle bucce siano progressivamente inattivati e di conseguenza perdano la loro aggressività e astringenza.

I tannini dei raspi sono delle procianidine polimerizzate non colloidali con una reattività paragonabile a quella dei tannini dei vinaccioli.

In conclusione si può definire uno schema di evoluzione di questi differenti costituenti, in base al quale un uva matura è caratterizzata da:

- bucce ricche in antociani ed in tannini di natura complessa più o meno inattivati;
- vinaccioli poveri in tannini polimerizzati, con tannini reattivi, particolarmente nei confronti delle proteine;

un uva non matura, invece, possiede:

- bucce povere in antociani ed in tannini, di natura relativamente semplice, poco inattivati e reattivi;
- vinaccioli ricchi in tannini poco polimerizzati e molto reattivi. (Glories, *l.c.*).

METODI PER LA VALUTAZIONE DELLA MATURITA' FENOLICA

Si deve a Glories e Augustin (1993) la proposta del primo metodo scientifico di determinazione della "maturità fenolica" che tiene conto del contenuto globale dei polifenoli dell'uva e dei polifenoli estraibili.

Negli anni successivi, a partire dal metodo di Glories, sono state messe a punto metodologie diverse per la valutazione del patrimonio polifenolico delle uve.

Qui di seguito sono riportate tre diverse metodiche utilizzate per la valutazione del contenuto polifenolico delle uve:

- Metodo di Glories (*l.c.*),
- Metodo di Di Stefano (2001),
- Metodo che valuta la maturità tecnologica e fenolica dell'uva mediante la degustazione degli acini e la compilazione di una scheda (Lanati e Marchi, 2000).

Il principio generale su cui si basano le metodiche proposte da Glories e Di Stefano è quello di estrarre rapidamente gli antociani e i flavonoidi dalle bucce in due diverse condizioni:

- condizioni estreme che portano alla completa estrazione degli antociani e dei flavonoidi.
- Condizioni di estrazione soffice, confrontabili con la macerazione.

La differenza tra quanto estratto nelle condizioni estreme e in quelle soffici è un riflesso della fragilità delle membrane cellulari e un indice dello stato di maturità dell'uva.

Metodo di Glories

Esso prevede la omogeneizzazione di 200 acini d'uva, la diluizione di una parte dell'omogeneizzato con HCl 0,1N (pH 1,00) e dell'altra con un tampone tartarico a pH 3,20.

Quindi viene eseguita la determinazione degli antociani totali negli estratti a pH 1,00 (antociani potenziali, A_1) e a pH 3,20 (antociani estraibili, $A_{3,20}$) e dei tannini estraibili a pH 3,20 attraverso la misura dell'assorbanza a 280 nm dell'estratto a pH 3,20 (A_{280}).

L'estrazione a pH 1,00 ha la funzione di creare le condizioni estreme in cui, secondo alcuni Autori, si ottiene la disorganizzazione delle strutture proteofosfolipidiche delle membrane vacuolari. Mentre l'estrazione a pH 3,20 sarebbe confrontabile con quella che si realizza nel corso della vinificazione.

Inoltre si assume che il rapporto fra tannini ed antociani negli estratti delle sole bucce (RTA) a pH 3,20 moltiplicato per mille sia compreso fra 35 e 45. Tale valore viene calcolato con la seguente formula:

$$RTA = (A_{280} / A_{3,20}) \times 1.000$$

Sulla base delle suddette determinazioni Glories ha proposto tre parametri (di cui due calcolati) per valutare la maturità fenolica:

- il potenziale in antociani, indicato con A_1 (mg/l), che corrisponde alla concentrazione degli antociani nell'estratto ottenuto a pH 1,00
- l'estraibilità degli antociani indicata con $Ea\%$, ottenuta con il seguente calcolo:

$$Ea\% = 100 \times (A_1 - A_{3,20}) / A_1$$

Al decrescere di $Ea\%$ le differenze fra le quantità di antociani, nelle due soluzioni a diverso pH, risultano minori e quindi si ha una cedibilità maggiore; questo valore varia in funzione della maturazione.

- Il contributo dei tannini dei vinaccioli, indicato con $Mp\%$ è ottenuto con il calcolo seguente:

$$Mp = \frac{A_{280} - (RTA \cdot A_{3,20} / 1.000)}{A_{280}} \times 100$$

Più il valore di $Mp\%$ è elevato, maggiore è l'apporto dei tannini dei vinaccioli al vino. Tale valore è in funzione del vitigno, del numero dei vinaccioli per bacca e delle condizioni di maturità; l' $Mp\%$ tende a diminuire nel corso della maturazione.

Metodo Di Stefano (2002)

Questo metodo si discosta sostanzialmente da quello di Glories per due motivi:

- la determinazione dei polifenoli estraibili viene fatta separando le bucce dai vinaccioli.
- Si utilizzano modalità di estrazione differenti da quelle proposte da Glories.

L'estrazione dei polifenoli dalle bucce viene eseguita impiegando un tampone tartarico a pH 3,20 contenente il 12% di etanolo e 1 g/l di SO_2 . Con questo solvente si realizza l'estrazione totale degli antociani monomeri e dei polifenoli monomeri, ma non della totalità dei polimeri flavanici (Di Stefano e Gentilini, 1995).

Dopo omogeneizzazione e centrifugazione si determinano sull'estratto gli indici di antociani totali e di polifenoli totali.

Per l'estrazione di polifenoli dai semi si opera allo stesso modo e sull'estratto si determinano gli indici di flavonoidi totali e di polifenoli totali.

Per la determinazione degli antociani e dei polifenoli estraibili dalle bucce e dai vinaccioli si realizza l'estrazione ponendo le bucce e/o i semi in un volume di tampone tartarico a pH 3,20 contenente il 12% di etanolo e 20 mg/l di SO₂. Il volume di tampone tartarico impiegato per l'estrazione deve essere uguale al volume di mosto ottenibile dalla pigiatura degli acini campionati (80% del peso degli acini).

In ogni caso non si omogeneizza. Sull'estratto ottenuto per decantazione del tampone si esegue la determinazione degli indici di antociani totali e di flavonoidi totali seguendo il metodo proposto dallo stesso Di Stefano (1989).

Metodo di valutazione della maturità fenolica mediante degustazione degli acini (Lanati e Marchi,2000)

Questa metodologia prevede l'utilizzo di una scheda di degustazione degli acini, alla cui definizione si è giunti mediante l'utilizzo delle analisi chimiche atte a stabilire la maturità tecnologica, fenolica ed aromatica.

La scheda dovrebbe permettere di interpretare le pratiche colturali operate in vigneto e indirizzare in modo appropriato la vinificazione, in funzione anche dei tannini e della carica aromatica che si avverte degustando gli acini.

In particolar modo la valutazione della maturità tecnologica è data soprattutto dalla prima parte della scheda, cioè dall'esame visivo dell'acino e degustativo della polpa e del succo; la maturità fenolica è data dalla seconda e dalla terza parte della scheda ossia dall'analisi gustativa della buccia e dei vinaccioli. Dall'analisi della polpa e della buccia si ottiene una prima indicazione di quella che sarà la maturità aromatica.

La scheda prende in esame 20 descrittori. Ogni descrittore viene analizzato su tre acini, il punteggio si assegna facendo la media delle tre osservazioni. Tutti i punteggi vengono espressi in una scala di quattro valori in cui l'1 corrisponde allo stato di scarsa maturità e il 4 allo stato di massima maturità. Un'uva per essere considerata matura deve ottenere un punteggio totale superiore a 60. Sono anche importanti i punteggi ottenuti nelle singole sezioni, in quanto forniscono una indicazione sui vari tipi di maturità.

LA VINIFICAZIONE IN ROSSO

Dopo la vendemmia l'uva viene sottoposta in successione alle seguenti operazioni:

- pigiatura e diraspatura;
- macerazione e fermentazione;
- svinatura.

PIGIATURA E DIRASPATURA

La pigiatura è l'operazione con la quale si induce lo scoppio dell'acino, cosa che permette la parziale liberazione del succo e della polpa. E' importante non eccedere nella frantumazione della buccia in quanto, a fronte di una più veloce estrazione del colore, si andrebbe incontro ad una indesiderata cessione di tannini con sentori erbacei sgradevoli.

La pigiatura può essere o meno accompagnata dalla diraspatura, operazione sulla quale esistono pareri discordi. La presenza dei raspi durante la macerazione e fermentazione può apportare alcuni benefici quali:

- un più rapido avvio della fermentazione ed un veloce consumo degli zuccheri, dato che in loro presenza resta inglobata nella massa una maggiore quantità di aria che favorisce lo sviluppo della popolazione microbica;
- la massa meno compatta favorisce una maggiore dispersione del calore di fermentazione;
- i vini prodotti con uve non diraspate risultano più ricchi in tannini e polifenoli totali, ed anche se alla svinatura possono sembrare meno colorati solitamente il loro colore è più stabile nel tempo;
- nel caso di uve ammuffite i raspi sembrano giocare un ruolo importante contro la casse ossidasica del colore.

Per contro la diraspatura consente:

- riduzione del 30% del volume di vinificazione con una notevole diminuzione del numero di vasche di vinificazione;
- miglioramento della qualità dei mosti, data la loro composizione, ricchi di acqua e potassio e poveri di zuccheri, i raspi inducono un abbassamento del grado alcolico e dell'acidità totale;
- aumento del colore, i raspi possono assorbire sulla loro superficie legnosa antociani liberati dalle bucce inducendo una diminuzione dell'intensità colorante;

- minor pericolo di cessioni indesiderate, è infatti noto che i raspi sono suscettibili di apportare gusti vegetali ed erbacei sgraditi oltre che cedere al vino residui di antiparassitari.

FERMENTAZIONE CON MACERAZIONE

La fermentazione induce la produzione, all'interno della massa in lavorazione, di bollicine di anidride carbonica che provocano un certo aumento del volume della massa (fino al 15÷20% in più) e nel loro movimento ascensionale, inducono la risalita delle particelle solide portando alla formazione, nella parte alta del tino di fermentazione, di uno strato di vinaccia, anche molto compatto, chiamato cappello.

E' da questo cappello che bisogna estrarre in modo corretto i composti chimici utili, evitando l'estrazione di quelli con caratteristiche sgradevoli.

La macerazione è la fase durante la quale si ha la dissoluzione, cioè il passaggio dalla fase solida a quella liquida, di una parte delle sostanze contenute nelle parti solide (bucce e vinaccioli).

La macerazione deve quindi essere condotta in modo tale da ottenere l'ottimale estrazione dei composti desiderati senza eccedere.

Dissoluzione dei polifenoli durante la macerazione

Gli antociani sono contenuti nei vacuoli delle cellule epidermiche, quelle degli strati più interni della buccia ne sono più ricchi, mentre quelle degli strati più esterni risultano più ricche in tannini.

Durante le prime fasi della maturazione gli antociani sono legati al tonoplasto, poi col progredire della maturazione si solubilizzano sempre più rapidamente nel succo vacuolare. Per questo motivo la dissoluzione degli antociani con la macerazione diventa più facile se l'uva è maggiormente matura, in quanto è sufficiente per liberarli indurre la rottura della membrana vacuolare.

I tannini, invece, si trovano ammassati in forma di granuli nei vacuoli oppure legati al tonoplasto e alla membrana cellulare, mentre le loro forme più condensate sono situate nelle cellule più esterne della buccia.

Per questi motivi la diversa solubilità dei polifenoli e la loro diffusione dipende dalle caratteristiche delle strutture cellulari delle diverse varietà, per cui occorre conoscere la predisposizione delle cellule a cedere i loro contenuti.

L'estrazione dei pigmenti inizia dagli strati più profondi della buccia, ovvero quelli più interni e prossimi alla polpa, quelli più esterni sono costituiti da cellule con parete più spessa e sono protetti dalla cuticola.

Gli antociani si dissolvono per primi.

Tra le antocianidine che per prime sono liberate dalla buccia vi sono la cianidina e la peonidina (molecole più piccole), l'uscita è più o meno veloce in base alla struttura della parete cellulare. Queste due molecole sono facilmente oggetto di ossidazione da parte delle polifenolossidasi.

In seguito passano nel mezzo liquido la delphinidina e la petunidina che non vengono ossidate poiché nel frattempo la fermentazione ha consumato tutto l'ossigeno.

Per ultima viene ceduta la malvidina, quando l'attività di ossidazione è praticamente nulla, per cui questo è l'antociano che si ritrova in maggior quantità nei vini.

La dissoluzione dei tannini inizia presto, ma essendo facilitata dalla presenza dell'alcol, aumenta con il progredire della fermentazione.

Prima fuoriescono i tannini che, in forma di granuli, sono situati nei vacuoli, successivamente quelli legati alle membrane.

Per l'estrazione dei tannini dei vinaccioli occorre un tempo più lungo in quanto è indispensabile l'azione preventiva dell'alcol per l'eliminazione dei lipidi della cuticola (7÷8 gradi alcolici).

Durante la macerazione prefermentativa si estraggono molti antociani e pochi tannini.

Nel corso della fermentazione alcolica si estraggono antociani fino ad un limite massimo e poi diminuiscono mentre i tannini continuano ad aumentare. Di solito l'aumento degli antociani si ha fino al settimo, ottavo giorno, in seguito i fenomeni di rifissazione di questi composti sulle bucce o sui lieviti hanno la meglio.

Anche i tannini durante la macerazione vanno incontro a rifissazione, nel loro caso però la dissoluzione, favorita dall'alcol e dal fatto che la loro concentrazione è circa dieci volte superiore a quella degli antociani, continua più velocemente della rifissazione, per cui il bilancio rimane positivo.

La diminuzione degli antociani, inoltre, è in parte dovuta al loro legame con i tannini formando in tal modo composti insolubili che precipitano.

Nel corso della macerazione postfermentativa, infine, gli antociani si stabilizzano mentre i tannini continuano ad aumentare per un certo tempo, dopo di che diminuiscono anche essi quando dalle bucce fuoriescono le proteine che ne causano la precipitazione.

Nel corso della macerazione oltre alla dissoluzione sopra descritta avvengono altri fenomeni che possono essere così riassunti:

- interazioni tra polifenoli ed altri costituenti cellulari (proteine, cellulosa e polisaccaridi);
- adsorbimento dei polifenoli sulle parti solide e sulle pareti dei lieviti;

modificazioni degli antociani per reazioni di natura ossidoriduttiva e per combinazioni con i tannini.

EFFETTI BENEFICI DEI POLIFENOLI PER LA SALUTE UMANA

I Pro del Vino

Il vino ha avuto importanti sostenitori nel corso della storia, tra questi si ricorda Ippocrate al cui nome si richiama l'insieme delle conoscenze acquisite dalla medicina greca dalla metà del V secolo fino alla fine del IV secolo a. C.

Il *Corpus hippocraticum*, composto da circa 60 trattati, influenzò lo sviluppo delle scienze medico-biologiche fino al XVI secolo. Il principio della vita (*pneuma o soffio*) e l'equilibrio dei quattro umori sono, secondo la visione ippocratica, fondamento della salute e dell'unità dell'organismo. Ippocrate scrisse "*Il vino è perfetto per l'uomo, ammesso che venga assunto con buon senso, sia dal malato che dalla persona sana*".

E' possibile affermare che un ruolo da protagonisti per il nostro benessere spetti ai polifenoli e in particolare al resveratrolo, il polifenolo presente soprattutto nell'uva e nel vino, universalmente indicato come uno dei fattori responsabili nella prevenzione dell'aterosclerosi.

Recentemente il resveratrolo è stato oggetto di numerose ricerche, che ne hanno messo in evidenza una fisionomia farmacologica molto particolare e di estremo interesse per ciò che riguarda la prevenzione di molte malattie e per i favorevoli effetti preventivi sulla prevenzione tumorale.

Tra i recenti studi sul resveratrolo (Bertelli, 2001), segnala quello epidemiologico che dimostra una minor incidenza dei fenomeni di demenza senile o Alzheimer negli anziani delle popolazioni che consumano dosi modeste di vino. Fenomeno, questo, dovuto non all'alcol ma al resveratrolo e agli altri polifenoli contenuti nel vino.

Queste ricerche di tipo epidemiologico hanno trovato conferma in laboratorio, dove si è osservato una diretta azione del resveratrolo sulla sostanza che forma le placche cerebrali, considerata come uno dei principali fattori caratterizzanti la malattia di Alzheimer. Una conferma sperimentale sempre riguardante i favorevoli effetti neurologici del resveratrolo è quella che riguarda l'attivazione da parte di questa sostanza dei processi enzimatici neuronali che migliorano la memoria e l'apprendimento.

E' bene ricordare che la presenza di resveratrolo è stata inizialmente legata alla prevenzione delle malattie cardiovascolari per spiegare il cosiddetto "paradosso francese" e cioè l'associazione tra l'alto consumo di grassi e la relativa incidenza di aterosclerosi nella popolazione francese, notoriamente consumatrice di vino.

In effetti il resveratrolo è una sostanza dotata di attività antinfiammatoria e anticoagulante grazie alla sua azione sulle piastrine.

La notizia più recente è però quella di un dimostrato effetto inibitorio sulla formazione di tumori indotti da sostanze cancerogene negli animali da esperimento.

PREVENZIONE DELL'ATEROSCLEROSI

Il colesterolo LDL, responsabile della formazione della placca aterosclerotica, è particolarmente dannoso quando si trova nella forma ossidata. Esso, infatti, non solo può danneggiare le strutture cellulari ma è anche fagocitato più avidamente dai macrofagi, andando quindi ad aggravare sempre di più la lesione aterosclerotica.

Per quanto riguarda il vino, è stato confermato recentemente nell'uomo quanto già osservato sperimentalmente e cioè che i polifenoli contenuti nel vino rosso riducono significativamente l'ossidazione delle LDL.

Studi condotti, dimostrerebbero l'attività del resveratrolo nella prevenzione dell'aterosclerosi, mediante la modificazione del segnale proveniente dall'esterno di cellule endoteliali umane (quelle che si trovano all'interno dei vasi sanguigni) e diretto a stimolarne alcuni geni ed inibirne altri. Va sottolineato che tale meccanismo non riguarda, in questo caso, una riduzione del colesterolo (Bertelli, 2001).

ATTIVITA' ANTICANCEROSA

Anche se al momento non c'è evidenza diretta nell'uomo di un effetto protettivo del vino rispetto al cancro, cresce l'interesse scientifico in questo campo sulla base di dati epidemiologici e risultati di laboratorio.

Alcuni degli studi più recenti sono orientati sulla attività del resveratrolo nella prevenzione del carcinoma polmonare. Nelle cellule bronchiali il resveratrolo ridurrebbe l'azione di idrocarburi policiclici aromatici che inducono la formazione di neoplasie polmonari (Mollerup *et al.*, 2001). Nel topo è stata osservata l'inibizione sia del carcinoma polmonare sia delle metastasi da esso derivanti.

L'antiossidante agirebbe sia sulla sintesi del DNA tumorale sia sulla formazione di nuovi vasi, punto critico per la crescita tumorale. (Kimura e Okuda , 2000).

Altri studi, *in vitro* condotti su cellule isolate, sembrerebbero dimostrare che il resveratrolo possa inattivare il carcinoma dello stomaco. Sarebbe stato individuato il meccanismo dell'inattivazione nel passaggio-chiave enzimatico della cellula (PKC), il cui funzionamento molecolare è stato approfondito nel Cancer Center di Houston (Steward *et al.*, 1999).

Gli oncologi dimostrerebbero l'azione molecolare con la quale il resveratrolo inibirebbe la proliferazione dei linfociti della milza ed influenzerebbe la risposta immunitaria (Gao *et al.*, 2001). Altre ricerche sono state condotte sull'inibizione che il resveratrolo eserciterebbe *in vitro* sulle cellule di cancro della prostata. (Kampa *et al.*, 2000).

Non tutti però sono convinti che l'effetto antitumorale del vino sia dovuto esclusivamente al resveratrolo.

POLIFENOLI E RICERCA DI UNA CURA PER L'INFEZIONE DA HIV

La notizia viene divulgata in Francia, dove al recente "Congrès mondial de la vigne et du vin" è stata presentata una ricerca, probabilmente la prima nel suo genere, nella quale si evidenziava come le proprietà antiossidanti del vino possano aiutare a inibire il virus dell'HIV nei suoi primi stadi. Insieme ai farmaci antivirali, uno o due bicchieri di vino al giorno possono prolungare il periodo di latenza del virus, e al tempo stesso accrescere l'appetito, offrendo al paziente anche un certo supporto psicologico.

A sostenerlo è Edeas il quale, secondo studi condotti, ha osservato che le combinazioni di polifenoli e flavonoidi presenti nel vino presenterebbero un'azione inibitrice sino all'80% dell'infezione da HIV. Tali sostanze inoltre limiterebbero la tendenza della malattia a resistere alla terapia farmacologica.

Tuttavia, Edeas pone l'accento sul fatto che il bere due bicchieri di vino va considerato solo come un elemento coadiuvante della terapia principale applicata al paziente.

Stando a questa ricerca flavonoidi e polifenoli, noti "spazzini" dei radicali liberi, se combinati con i farmaci antivirali possono costituire un nuovo approccio terapeutico.

Il virus dell'HIV è latente per un certo numero di anni (anche venti), poi all'improvviso esplose. Ad attivarlo intervengono una serie di fattori, tra cui l'anamnesi familiare del soggetto, l'alimentazione, il fatto di essere o meno fumatore, lo stile di vita ed altre abitudini..

La "terapia del vino" sarebbe solamente utile nelle prime fasi della malattia perché estende il periodo di latenza, mentre non è più efficace quando ormai il virus è entrato in azione.

BIODISPONIBILITA' DEI COMPOSTI ANTIOSSIDANTI DEL VINO

Può venire spontaneo chiedersi se le quantità di antiossidanti contenuti in uno, due bicchieri di vino è sufficiente per l'ottenimento degli effetti benefici sopra citati.

Gli studi sulla biodisponibilità dei composti antiossidanti del vino, cioè la loro quantità realmente presente nel sangue dopo l'assunzione della bevanda, sono di fondamentale importanza per comprendere il meccanismo di azione di tali sostanze.

Il fenomeno "*vino e salute*" (o *paradosso francese*) nasce dalle constatazioni epidemiologiche (monitoraggio prolungato di intere popolazioni in diversi Paesi) nelle quali si dimostra chiaramente un effetto protettivo sulle malattie cardiovascolari (e parzialmente su quelle tumorali) da parte di un moderato e abituale consumo di vino anche se, in base a studi condotti, è risultata evidente una presenza estremamente ridotta di resveratrolo nel plasma.

Recenti studi condotti, condotti in Italia, dimostrerebbero che anche bassissime dosi di resveratrolo siano sufficienti a interagire con la "catena di trasmissione" che porta i segnali dall'esterno della cellula al nucleo e all'attivazione dei geni.

Il "messaggero" denominato Nuclear Factor KB (Nfkb), risponde a quantità di resveratrolo ancora più piccole di quelle biodisponibili dopo l'ingestione di un bicchiere di vino rosso.

E' la conferma che l'effetto "vino e salute" esiste, a condizione di saperlo cercare a partire dall'equilibrio e dalla naturale completezza di tale prodotto (Bertelli, 2003).

IL BARBERA



Figura 18. Particolare di grappolo di uva Barbera

Il Barbera è il vitigno più coltivato in Piemonte, interessando attualmente oltre il 34% dei 53.000 ha di superficie coltivata a vite della Regione Piemonte.

Apice del germoglio espanso, di colore verde chiaro con punte e margini rossi tendenti al carminio. Foglia adulta media, pentagonale, pentalobata. Colore verde chiaro a inizio primavera, si scurisce e assume sfumature rossastre con il procedere della stagione. Pagina inferiore tormentosa. Lembo piano, leggermente bolloso, denti irregolari. Grappolo, quando è maturo, di media grandezza a forma piramidale tendente al grande, spesso compatto, a volte alato, peduncolo allungato. Acino medio o medio-grande, di forma da rotonda ad ellisoidale con buccia di colore blu intenso e pruinosa. Le viti sono coltivate col sistema a filare basso e Guyot, su terreno collinare argilloso e calcareo; sono rigogliose, ma non a livelli eccezionali, in quanto sensibili a gelate e brinate. L'uva Barbera è impiegata esclusivamente per la vinificazione.

Questa tipologia di vigneto è maggiormente presente sul sistema dei rilievi collinari che si estendono nelle province di Asti e di Alessandria, e caratterizza fortemente queste colline, il Monferrato, inteso nella sua più ampia accezione, peraltro ritenuta l'area di presunta origine del vitigno (Figura 13).

Il Barbera è, inoltre al secondo posto in Italia, dopo il Sangiovese, per quanto riguarda la produzione di vini rossi a denominazione di origine controllata.

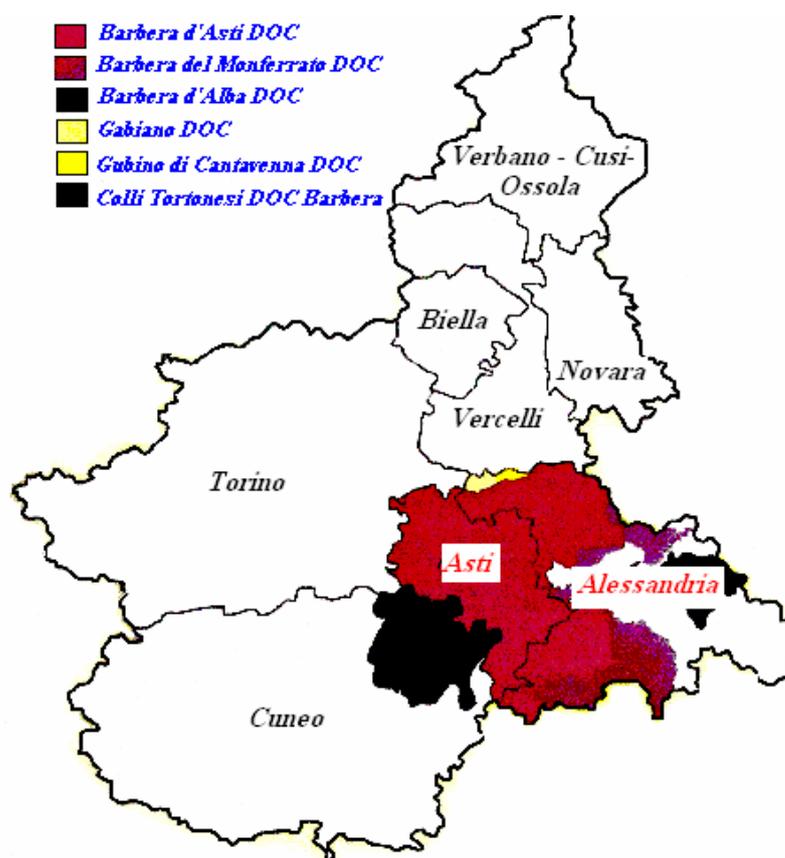


Figura 19. Zone di produzione delle diverse tipologie di Barbera.

LA STORIA

La prima citazione che fa pensare al Barbera risale al 1249 e si ritrova in un contratto di affitto conservato presso l'archivio capitolare di Casale Monferrato, che impegnava l'affittuario dei terreni della Chiesa a piantare e prendersi cura "...*de bonis vitibus berbexinis...*", quindi le viti barbesine, se, come si può supporre, fossero state viti di Barbera, erano già allora considerate viti pregiate, capaci di produrre vini adatti alla mensa qualificata della Curia in una città che, all'epoca, era una capitale.

La prima citazione testuale del Barbera è del catasto di Chieri, anno 1514. Nei primi anni del '600 ricompare in un manoscritto conservato nell'archivio comunale di Nizza Monferrato.

La prima descrizione esauriente del vitigno e della sua diffusione risale ai primi dell'ottocento e si deve a uno dei padri della grande scuola ampelografica piemontese, Giorgio Gallesio. Secondo il Gallesio il vitigno era coltivato soprattutto nel Monferrato a Nord di Asti e verso Casale.

In seguito il vitigno ebbe grande diffusione a destra del Tanaro e, nei primi decenni del Regno d'Italia, la più alta concentrazione di vigneti di Barbera si era già realizzata in quello che è stato definito il "triangolo d'oro del Barbera d'Asti" tra Tanaro e Belbo (Montegrosso, Costigliole, Agliano, Castelnuovo Calcea, Mombercelli e aree limitrofe, fino a Nizza a Sud e Asti a Nord). In quella zona si coltivava Barbera quasi in purezza mentre altrove predominavano i vigneti misti.

La ricostruzione dei vitigni piemontesi dopo la distruzione fillosserica, nei primi decenni del novecento, ebbe proprio il Barbera come protagonista principale anche per le caratteristiche di questo vitigno che fanno sì che sia preferito dagli agricoltori per la sua rusticità, la sua costanza di produzione, il contenuto elevato di zuccheri, sostanze coloranti e acidità delle uve. Infatti, se oggi un acidità fissa eccessiva è considerata un difetto, in altri tempi, in cui l'enologia era più empirica, essa costituiva un importante fattore di conservazione del vino.

Negli ultimi quarant'anni si è assistito ad una progressiva e consistente riduzione delle superfici regionali coltivate a vite di oltre il 50%, processo che ha registrato importanti sviluppi poiché è stato accompagnato da nuove regolamentazioni quali la denominazione di origine, e da una inevitabile spinta verso razionalizzazioni produttive, dal vigneto alla cantina, e verso un'elevata qualità delle produzioni. Anche la Barbera ed il suo vigneto non si sono sottratti a questo percorso evolutivo.

Un primo fondamentale passo è stato fatto il 9 gennaio 1970 con l'istituzione della denominazione di origine per il Barbera d'Asti e per il Barbera del Monferrato.

In quegli anni con gli altalenanti andamenti del mercato ed una riduzione dei consumi di vino, il Barbera ha sostenuto il confronto con altri vitigni ed ha mantenuto o riconquistato in alcuni casi le migliori esposizioni sui versanti collinari.

Nelle ultime annate del novecento, complici una viticoltura ed un'enologia più avanzate, e anche una serie di vendemmie particolarmente fortunate per questo vitigno, alcuni vini Barbera d'Asti, d'Alba, del Monferrato e dei Colli tortonesi hanno ottenuto giudizi tanto entusiastici da parte di commentatori italiani ed esteri da collocarli a buon diritto tra i migliori vitigni del mondo. (Gily e Barreri, 2001).

FASI FENOLOGICHE, PRODUZIONE DEL VITIGNO E CARATTERISTICHE CHIMICHE DELL'UVA BARBERA

Il vitigno Barbera germoglia, mediamente, nel periodo compreso tra il 9 aprile e il 15 aprile, si sono invece rilevate differenze maggiori nella data di fioritura (28 maggio, 10 giugno) e di invaiatura (7 agosto, 19 agosto) che può oscillare in intervalli di tempi più ampi.

La fertilità del Barbera è molto variabile, con valori che oscillano da 9 a 22 grappoli per ceppo. Il numero dei grappoli alla vendemmia è quasi sempre leggermente minore di quello misurato alla fioritura indicando un lieve diradamento fisiologico, che incide mediamente per il 10%.

La produzione per ha può variare dai 70 ai 110 q.

L'uva a maturazione presenta mediamente le seguenti caratteristiche:

- gradazione zuccherina, espressa in gradi Babo, compresa tra 17 e 21,6,
- pH compreso tra 2,96 e 3,24,
- acidità totale compresa tra 6,91 e 13,57 g/l.

Le medie riportate si riferiscono alle vendemmie 1997-1998 e fanno intuire la caratteristica fondamentale del Barbera, la notevole componente acida, che lo distingue dalle altre varietà coltivate in Piemonte.

Oltre all'acidità, un'altra caratteristica fondamentale dell'uva Barbera è il colore, infatti in annate favorevoli il tenore di antociani totali oscillava dai 569 mg/l ai 1.465 mg/l.

COMPOSIZIONE POLIFENOLICA DELL'UVA BARBERA

Gli antociani monomeri presentano il classico profilo varietale a prevalenza di molecole trisostituite nell'anello laterale e con percentuali di acetati quasi sempre maggiori o uguali a quelle dei cinnamati (Roggero, *et al.*, 1986).

Per quanto riguarda i composti monomeri, la buccia è caratterizzata da un tenore di malvidina-3-O-monoglucoside che può rappresentare anche il 44% del totale, il resto è costituito da petunidina-3-O-monoglucoside, da delphinidina-3-O-monoglucoside, da peonidina-3-O-monoglucoside ed infine da cianidina-3-O-monoglucoside (Figura 20).

Dal periodo che va dall'invasatura alla fine della maturazione, il profilo antocianico tende a rimanere praticamente invariato.

La caratteristica di avere in prevalenza antociani trisostituiti può spiegare in parte il motivo per cui la loro estrazione in fase di macerazione risulti essere più difficoltosa rispetto ad altre varietà.

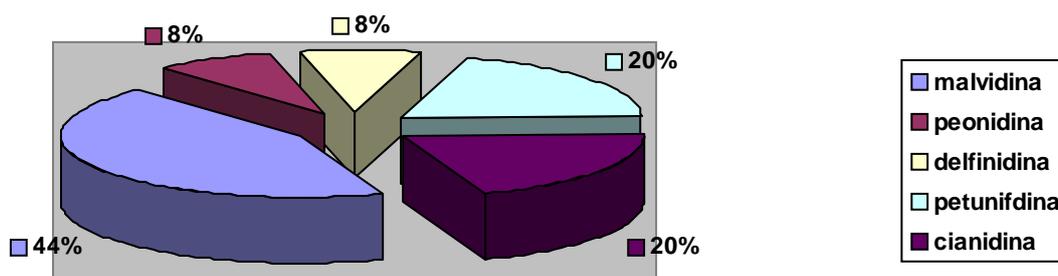


Figura 20. Valori medi degli antociani monomeri presenti nell'uva Barbera

LE DOC

(Denominazioni di Origine Controllata)

In questo studio si è preso in considerazione l'area di produzione delimitata dal disciplinare sulle DOC Barbera d'Asti. Tale area si estende sulle due province di Asti ed Alessandria, su un territorio interamente collinare.

Nel Monferrato si sovrappongono tre denominazioni di origine che si ispirano al principio delle denominazioni "a piramide": al vertice sono le denominazioni più prestigiose, con maggiori vincoli produttivi e più ristretta area di coltivazione.

- La DOC detta di base o di ricaduta è quella del "Piemonte Barbera", che è estesa praticamente a tutto il Sud del Piemonte (Astigiano, Alessandrino, Ovadese, Tortonese, Langhe e Roero) .
- La DOC "Barbera del Monferrato" che ha caratteristiche intermedie e si estende dall'Astigiano al comprensorio Ovadese ed alcuni comuni a Nord di Alessandria: viene spesso utilizzata, soprattutto nell'Astigiano, per la produzione di un vino giovane e leggermente frizzante.
- La DOC "Barbera d'Asti, che è quella che delimita l'area di studio, comprende l'intera provincia di Asti, esclusi i comuni di Villanova d'Asti e Cellarengo. All'interno di questa area sono poi presenti, dalla vendemmia 2000, tre "sottozone" considerate di particolare pregio, dove, con vincoli produttivi decisamente più rigidi è possibile utilizzare, a complemento della denominazione di origine, il nome della sottozona: Nizza, Colli Astiani o Astiano e Tinella.

LE SOTTOZONE DI PRODUZIONE DEL "BARBERA D'ASTI" DOC.

Come già precedentemente riportato, all'interno della zona di produzione del "Barbera d'Asti DOC" si sono distinte tre sottozone: Nizza, Colli Astiani o Astiano, Tinella.

SOTTOZONA "NIZZA"

Come specificato nel disciplinare di produzione, art. 3, la zona di produzione del vino "Barbera d'Asti" superiore "Nizza" comprende l'intero territorio dei seguenti comuni: Agliano, Belveglio, Calamandrana, Castel Boglione, Castelnuovo Belbo, Castelnuovo Calcea, Castel Rocchero, Cortiglione, Incisa scapaccino, Mombaruzzo, Mombercelli, Nizza Monferrato, Vaglio Serra, Vinchio, Bruno, Rocchetta Palafea, Moasca, San Marzano Oliveto.

Al fine dell'iscrizione all'albo i vigneti idonei sono quelli ubicati sui pendii o dossi collinari soleggiati e caratterizzati da marne argilloso-sabbiose e arenarie stratificate. La giacitura dei terreni citati, per favorire l' insolazione deve essere collinare con esposizione da sud a sud ovest-sud est (art. 4).

Il vino "Barbera d'Asti" superiore "Nizza" deve essere ottenuto dal vitigno Barbera nella misura minima dell'85% ed il rimanente da uve di vitigni a bacca nera indicati nel disciplinare del "Barbera d'Asti".

Le operazioni di vinificazione devono essere eseguite nella zona di produzione, è consentito che tali operazioni vengano eseguite nei territori delle province di Cuneo, Asti, Alessandria

SOTTOZONA "TINELLA"

Il disciplinare specifica che la zona di produzione del vino "Barbera d'Asti" superiore "Tinella" comprende l'intero territorio dei comuni di Costigliole d'Asti, Calosso, Castagnole Lanze, Coazzolo, Isola d'Asti limitatamente al territorio situato a destra della strada Asti-Montegrosso (art.3).

Il vino "Barbera d'Asti" superiore "Tinella", deve essere ottenuto dal vitigno Barbera nella misura minima dell'85% ed il rimanente 15% da uve di vitigni a bacca nera indicati nel disciplinare del "Barbera d'Asti".

SOTTOZONA "COLLI ASTIANI O ASTIANO"

La zona di produzione del vino "Barbera d'Asti" superiore "Colli Astiani" comprende per il comune di Asti la circoscrizione Montemarzo e S. Marzanotto Valle Tanaro, per il comune di Isola d'Asti il territorio a sinistra della strada Asti-Montegrosso d'Asti e l'intero territorio dei comuni di Mongardino, Vigliano, Montegrosso d'Asti, Montaldo Scarampi, Rocca d'Arazzo, Azzano.

Il vino "Barbera d'Asti" superiore "Colli Astiani" o "Astiano", deve essere ottenuto dal vitigno Barbera nella misura minima del 90% ed il rimanente da uve di vitigni a bacca nera indicati nel disciplinare del "Barbera d'Asti".



Figura 21. Suddivisione della zona di produzione del Barbera d'Asti DOC nelle tre sottozone.

PARTE SPERIMENTALE

MATERIALI E METODI

Per questo lavoro si sono utilizzate uve provenienti da vigneti Barbera d'Asti coltivati nei territori appartenenti alle tre sottozone specificate dal disciplinare di produzione del Barbera d'Asti DOC.

Lo studio è proseguito analizzando i vini ottenuti dalla vinificazione delle uve prima citate secondo quanto previsto dal disciplinare.

QUADRO POLIFENOLICO DI GLORIES

Riferimenti

Prof. Yves Glories. Maturité phéolique du raisin, conséquences technologiques: application aux millésimes 1991 et 1992. Actes du Colloque "Journée technique du CIVB" 21/01/93 Bordeaux, 56-61.

Principio del metodo

Si basa sull'estrazione rapida degli antociani dalle bucce, da una parte in condizioni soffici che simulino il processo di vinificazione, dall'altra in condizioni estreme in grado di eliminare completamente le barriere alla diffusione e che portino ad una estrazione totale degli antociani. Il mezzo scelto per facilitarne l'estrazione è l'acido. Inoltre, per avere una maggiore efficienza di estrazione è consigliato operare una rottura degli acini così come la diluizione 1:1 della poltiglia ottenuta.

La rottura contemporanea dei vinaccioli induce l'estrazione parziale dei tannini che è importante per definire le caratteristiche dell'uva. Le due soluzioni che si ottengono sono acquose, una a pH 1 e l'altra a pH 3,2

Questo metodo permette la determinazione del livello di maturità fenolica nelle uve a frutto colorato.

omissis...

INTENSITA' E TONALITA' DI COLORE

Riferimenti

Regolamento CEE n. 2676/90.40 della Commissione del 17.09.1990.

Gruppo di lavoro Emilia Romagna

omissis...

POLIFENOLI TOTALI: INDICE DI FOLIN-CIOCALTEU

Riferimenti

OIV – Compendium Of International Methods Of Analysis MA-E-AS2-INDFOL

Decreto Ministeriale 12 Marzo 1986 Met.XXXV

omissis...

ANTOCIANI TOTALI

Riferimenti

Glories.- Metodi d'analisi del colore e di alcuni indici sui composti fenolici.

Vigneolini N°3 1999.

omissis...

ANTOCIANI MONOMERI

Riferimenti

Glories.- Metodi d'analisi del colore e di alcuni indici sui composti fenolici.

Vigneolini N° 3 1999.

omissis...

TANNINI TOTALI: INDICE DI BATHE-SMITH

Riferimenti

Glories.- Metodi d'analisi del colore e di alcuni indici sui composti fenolici.
Vignevisini N° 3 1999.

omissis...

ANALISI SENSORIALE: METODI CHE UTILIZZANO SCALE SENSORIALI

(Procedura di dettaglio alla norma ISO 4121:2003)

Riferimenti

- ISO 4121:2003.- Sensory analysis. Guidelines for the use of quantitative response scales.
- ISO 8587:1988.- Sensory analysis. Methodology. Ranking.
- UNI ISO 6658:1987.- Analisi sensoriale. Metodologia. Guida generale.
- ISO 5492:1992.- Sensory analysis. Vocabulary .
- ISO 3591:1977.- Sensory analysis. Apparatus. Wine-testing glass.
- UNI ISO 8589:1990.- Analisi sensoriale. Criteri generale per la progettazione di locali destinati all'analisi.
- ISO 5496:1992.- Sensory analysis. Methodology. Initiation and training of assessors in the detection and recognition of odours.
- ISO 5497:1982.- Sensory analysis. Methodology. Guidelines for the preparation of samples for which direct sensory analysis is not feasible.
- ISO 3972:1991.- Sensory analysis. Methodology. Method of investigative sensitivity of taste.
- ISO 8586-1:1993.- Sensory analysis. General Guidance for the selection, training and monitoring of assessors. Part 1: Selected assessors.
- ISO 8586-2:1994.- Sensory analysis. General Guidance for the selection, training and monitoring of assessors. Part 2: Experts.
- UNI ISO 2854:1988.- Interpretazione statistica dei dati. Metodi per la stima dei valori e test relativi alle medie e alle varianze.
- I profili del vino. Introduzione all'analisi sensoriale. Mario Ubigli.
Ed. agricole 1998.

- Il piacere del vino. Manuale per imparare a bere meglio. Slow Food Editore. Cap 3: I ferri del mestiere, pag 67-68 (temperatura del vino).
- La degustazione. Accademia del vino.
- Inquinamento domestico. Bonifica ambientale per le muffe A.B.A. (Associazione per il Bambino Allergico) Novembre 2001.
- Guida al risparmio energetico. ADICONSUM incluso nel Programma ALTERNER della Commissione europea.

omissis...

RISULTATI E DISCUSSIONE

VALUTAZIONE DEL PATRIMONIO POLIFENOLICO DEL BARBERA D'ASTI RISPETTO A QUELLO DI ALTRI VINI ROSSI

Per fornire un'idea del patrimonio polifenolico del vino Barbera d'Asti, si è confrontato il contenuto in antociani di questo vino rispetto al contenuto delle stesse sostanze in un altro importante vino rosso piemontese, il Nebbiolo da Barbaresco, ed un importante vino toscano, il Brunello di Montalcino.

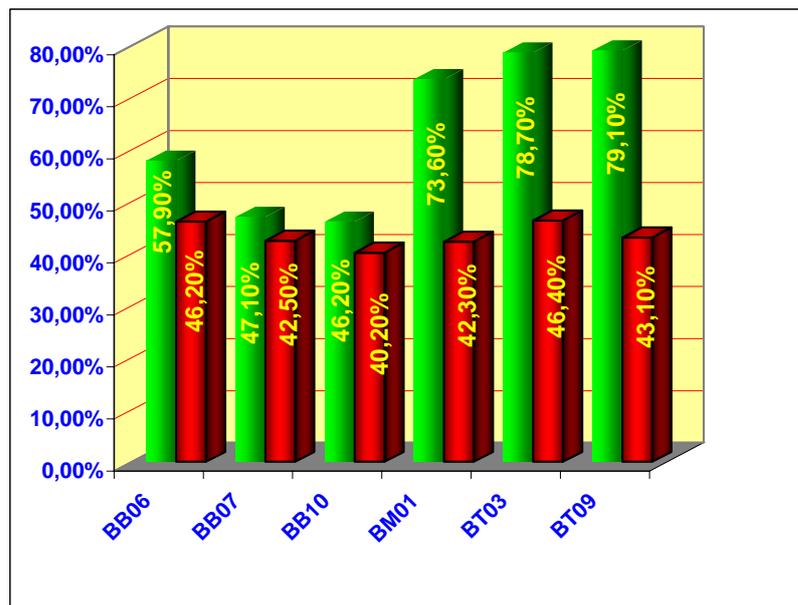


Figura 22. Percentuali di antociani totali presenti nei vini rispetto a quelli potenziali (A1, in arancio) ed estraibili, (A3,2 in rosso) riferito alla vendemmia 2004. (BT= Barbera d'Asti; BB= Nebbiolo da Barbaresco; BM= Brunello di Montalcino).

Osservazioni

Dall'esperienza si evince l'importanza del patrimonio polifenolico del Barbera d'Asti, soprattutto nei confronti di quello del Nebbiolo da Barbaresco.

Si potrebbe quindi potenzialmente attribuire al Barbera d'Asti un maggiore effetto "salutare" rispetto ad altri vini rossi, sicuramente rispetto al Nebbiolo.

E' bene ricordare, però, che per ottenere effetti terapeutici bisognerebbe assumere grandi quantità di vino e diventerebbero rilevanti gli effetti negativi dovuti ad un abuso di alcol!! Tuttavia non si può non considerare il fatto che un apporto di vino moderato e costante può sicuramente avere effetti positivi sul nostro benessere grazie alle proprietà antiossidanti dei composti fenolici!!

ANALISI DEL CONTENUTO IN COMPOSTI FENOLICI

I campioni sono stati seguiti attraverso quattro prelievi eseguiti rispettivamente a fine settembre (si sono analizzate le uve prima della completa maturazione), fine ottobre, metà novembre e infine, metà aprile.

E' quest'ultima analisi quella che è stata maggiormente presa in considerazione per la valutazione finale dei risultati, in quanto rispecchia la composizione chimica pressoché definitiva del prodotto finito, soprattutto per quanto concerne al patrimonio polifenolico.

Nel corso del lavoro sono stati considerati 11 campioni appartenenti alla sottozona "Nizza", 6 per la sottozona "Tinella" e 5 provenienti dalla sottozona "Colli Astiani".

FINE SETTEMBRE											
CAMPIONI	Peso medio acini (g)	D.O. a 280 nm	Antociani totali pH 1,00	Antociani totali pH 3,20	Ea (%)	Mp (%)	Zuccheri (g/l)	Acidità totale (g/l)	pH	Acido tartarico (g/l)	Acido malico (g/l)
Nizza 1	1,95	61,1	1217,4	674,2	43,8	39,1	257,70	8,85	3,21	7,84	1,93
Nizza 2	1,98	63,4	1195,7	593,3	44,6	37,3	248,30	8,96	3,24	7,92	1,87
Nizza 3	2,04	68,0	1358,3	713,1	47,5	37,1	256,32	9,62	3,17	9,44	1,88
Nizza 4	2,47	59,4	1009,0	609,6	39,6	38,4	234,91	10,4	3,31	8,98	3,74
Nizza 5	2,17	58,8	975,5	495,7	40,5	41,3	261,54	11,51	3,15	9,75	3,05
Nizza 6	2,24	69,9	1244,5	624,3	45,5	37,6	239,70	11,62	3,13	9,47	2,95
Nizza 7	2,74	68,2	1006,0	551,0	45,2	51,5	234,82	9,16	3,23	8,45	2,57
Nizza 8	2,11	60,0	1297,6	702,2	39,5	37,2	259,00	9,90	3,25	7,95	1,95
Nizza 9	2,25	79,8	1017,7	508,3	41,1	36,8	229,74	9,05	3,18	6,95	2,72
Nizza 10	1,87	82,3	1417,3	893,8	43,8	49,7	258,84	9,35	3,13	7,75	2,92
Nizza 11	2,44	86,2	1350,0	804,0	40,5	44,1	254,52	8,54	3,41	8,47	2,58
Tinella 1	2,29	43,4	795,6	388,1	51,2	46,3	273,23	10,21	3,07	8,47	3,38
Tinella 2	2,42	57,4	1324,3	659,7	50,2	31,0	182,34	9,80	3,45	9,59	3,37
Tinella 3	1,93	40,4	758,4	365,4	51,8	45,7	201,68	9,60	3,14	8,57	2,84
Tinella 4	2,02	58,8	823,2	398,1	52,2	47,6	257,74	10,15	3,13	9,25	3,54
Tinella 5	2,41	45,2	794,9	384,3	49,9	41,3	232,23	9,00	3,21	8,30	2,25
Tinella 6	2,22	55,2	1015,7	594,1	50,3	45,5	243,37	9,75	3,28	7,95	1,95
Astiano 1	2,45	49,4	889,4	502,9	43,5	38,9	204,74	10,75	3,14	8,52	4,09
Astiano 2	2,71	55,3	1075,3	600,0	44,2	41,7	245,55	10,25	3,18	7,95	3,21
Astiano 3	2,61	48,3	929,9	427,8	45,5	39,3	221,11	9,85	3,21	8,27	1,97
Astiano 4	2,21	43,5	864,1	404,3	41,7	41,0	251,34	11,50	3,08	8,95	3,83
Astiano 5	1,95	53,2	873,5	390,0	40,3	45,2	217,73	9,25	3,14	8,75	2,02

Tabella VII. Parametri chimico-fisici e quadro polifenolico delle uve Barbera d'Asti valutati a fine settembre

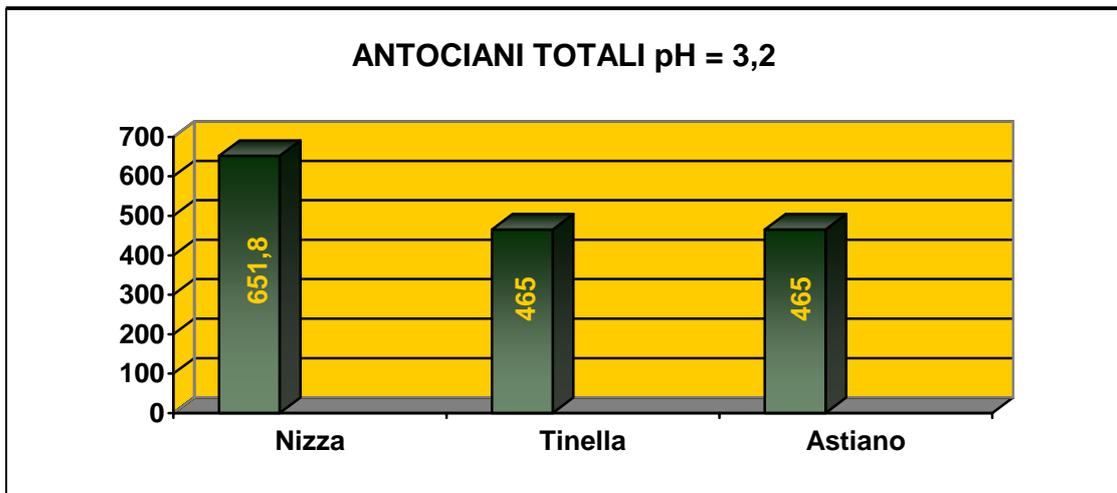
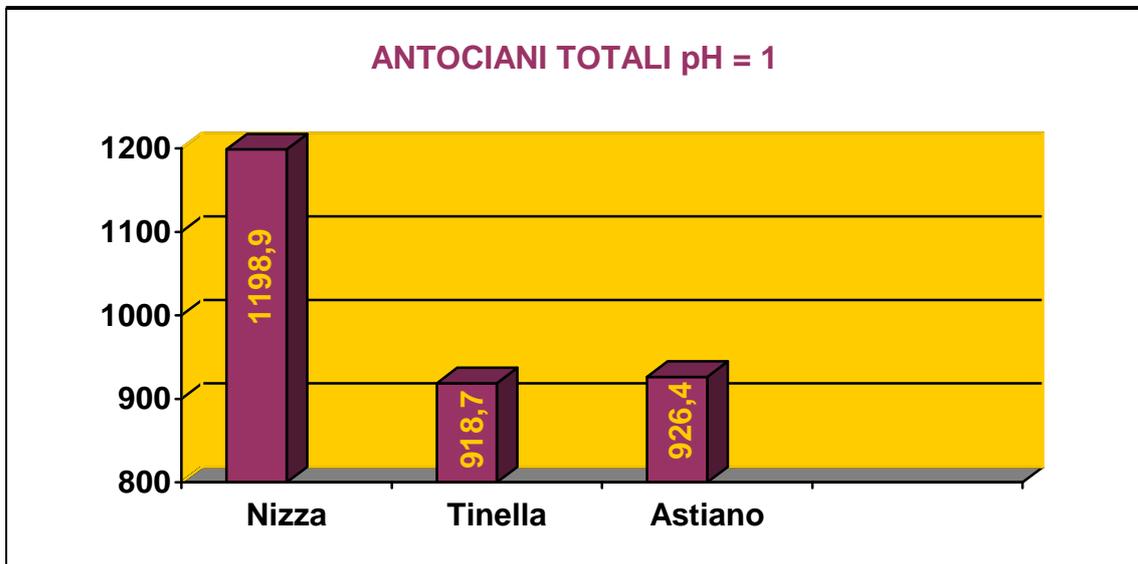
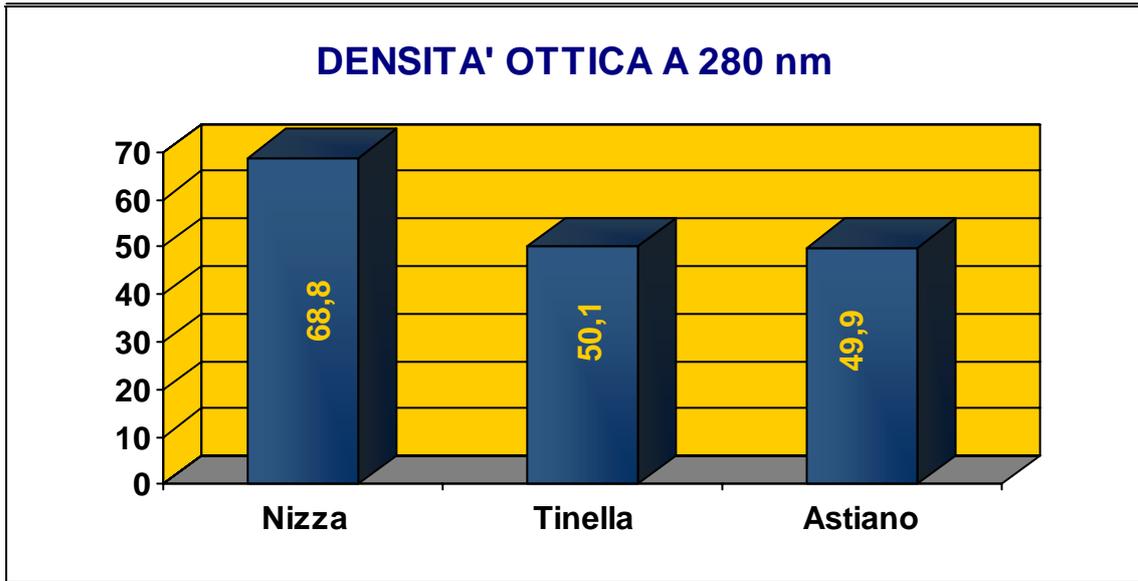


Fig 23. Differenze nei valori medi relativi ad alcuni composti fenolici valutati nelle uve Barbera d'Asti a fine settembre.

FINE OTTOBRE												
CAMPIONI	Alcool (%vol)	Zuccheri riducenti (g/l)	Estratto totale (g/l)	Estratto secco (g/l)	Acidità totale (g/l)	pH	Acidità volatile (g/l)	SO ₂ libera (mg/l)	SO ₂ totale (mg/l)	Acido tartarico (g/l)	Acido malico (g/l)	Acido lattico (g/l)
Nizza 1	11,00	58,66	90,96	32,30	9,00	3,17	0,19	08	29	7,70	1,89	0,00
Nizza 2	10,57	59,66	89,16	29,50	9,85	3,17	0,21	17	36	9,10	1,93	0,00
Nizza 3	9,14	85,29	121,24	35,95	10,81	3,15	0,28	13	32	7,25	1,86	0,00
Nizza 4	12,94	10,50	41,83	31,33	9,75	3,14	0,10	13	32	8,95	2,85	0,05
Nizza 5	10,06	79,84	123,26	29,85	8,85	3,24	0,10	10	32	8,00	1,40	0,10
Nizza 6	10,84	53,43	88,16	34,75	7,95	3,21	0,26	12	26	6,66	1,47	0,00
Nizza 7	13,50	17,58	50,88	33,30	10,15	3,08	0,28	08	28	8,01	0,00	1,05
Nizza 8	8,76	97,75	124,80	29,05	10,35	3,12	0,20	10	31	7,95	1,67	0,21
Nizza 9	7,76	101,44	130,24	28,80	9,20	3,18	0,10	18	38	6,95	2,12	0,05
Nizza 10	12,82	27,74	63,37	35,63	8,90	3,15	0,05	13	38	6,80	1,49	0,00
Nizza 11	10,30	69,70	104,54	34,84	9,10	3,15	0,10	13	36	7,00	1,15	0,00
Tinella 1	12,33	12,69	44,95	32,26	9,26	3,28	0,24	12	25	3,80	2,54	0,00
Tinella 2	13,19	1,58	34,58	33,00	8,43	3,45	0,16	10	28	3,42	2,40	0,00
Tinella 3	9,85	31,83	63,48	31,65	8,30	3,40	0,23	11	45	4,33	2,54	0,00
Tinella 4	9,93	74,50	104,25	29,75	9,75	3,17	0,10	13	26	5,95	2,95	0,00
Tinella 5	12,74	10,33	45,76	35,43	7,90	3,45	0,21	11	26	4,01	1,81	0,00
Tinella 6	13,00	21,80	55,52	33,72	8,05	3,39	0,19	13	31	3,95	2,43	0,00
Astiano 1	13,76	2,25	37,13	34,88	9,19	3,31	0,25	15	32	3,38	2,49	0,00
Astiano 2	13,75	19,75	55,20	35,45	10,75	3,28	0,18	13	36	4,53	1,89	0,00
Astiano 3	11,00	31,15	63,10	31,95	9,54	3,25	0,20	10	28	4,05	1,96	0,00
Astiano 4	14,00	1,75	34,20	32,45	8,85	3,35	0,25	13	26	3,42	2,14	0,15
Astiano 5	12,83	12,45	41,28	28,83	10,05	3,21	0,15	13	31	3,75	2,62	0,00

Tabella VIII. Parametri chimico-fisici dei vini Barbera d'Asti valutati a fine ottobre.

FINE OTTOBRE								
CAMPIONI	DO 520 nm	DO 420 nm	Intensità di colore	Tonalità di colore	Polifenoli totali (mg/l)	Antociani totali (mg/l)	Antociani monomeri (mg/l)	Tannini totali (mg/l)
Nizza 1	14,721	6,030	20,751	0,410	2966	894,3	25,30	1090
Nizza 2	15,333	5,851	21,184	0,382	3151	639,2	18,30	957
Nizza 3	15,978	6,656	22,634	0,417	2696	781,1	16,17	1900
Nizza 4	12,321	4,998	17,319	0,406	2344	597,5	13,20	1053
Nizza 5	15,751	6,348	22,099	0,403	3744	824,0	24,21	2724
Nizza 6	10,673	4,876	15,549	0,457	2107	601,1	18,16	1344
Nizza 7	14,933	4,583	19,516	0,307	1974	625,3	16,73	1052
Nizza 8	10,510	3,894	14,404	0,370	1873	574,5	17,15	975
Nizza 9	15,733	6,583	22,316	0,418	3504	881,4	19,25	2084
Nizza 10	13,005	5,013	18,018	0,385	2227	600,0	13,84	1975
Nizza 11	12,789	5,019	17,808	0,392	2035	621,2	16,44	1626
Tinella 1	5,462	2,797	8,259	0,512	1760	370,3	10,83	954
Tinella 2	8,063	3,734	11,797	0,46	2228	493,2	27,49	1275
Tinella 3	7,730	3,439	11,169	0,445	2737	417,2	23,12	1594
Tinella 4	15,531	6,210	21,741	0,340	2157	475,5	27,70	1090
Tinella 5	7,970	2,570	10,540	0,322	1957	501,3	19,50	905
Tinella 6	9,100	4,630	13,730	0,337	1874	395,2	25,50	958
Astiano 1	9,735	4,657	14,392	0,480	1830	485,1	14,07	995
Astiano 2	11,532	4,478	16,010	0,388	2150	578,0	18,75	1254
Astiano 3	9,795	4,723	14,518	0,482	1973	600,0	19,91	1053
Astiano 4	10,737	4,932	15,669	0,459	2051	625,0	17,16	1097
Astiano 5	9,572	4,433	14,005	0,463	1253	558,0	13,15	875

Tabella IX Quadro polifenolico dei vini Barbera d'Asti valutati a fine ottobre.

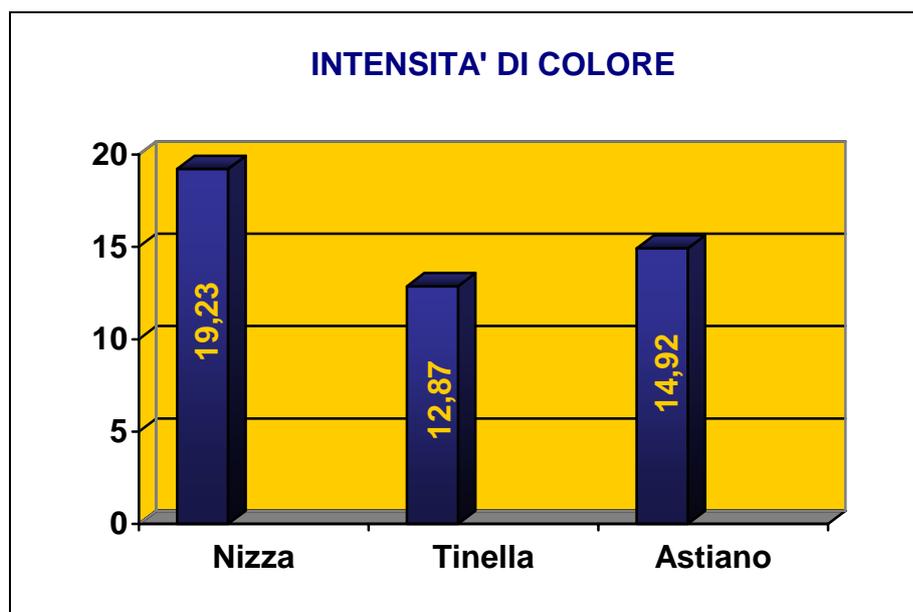
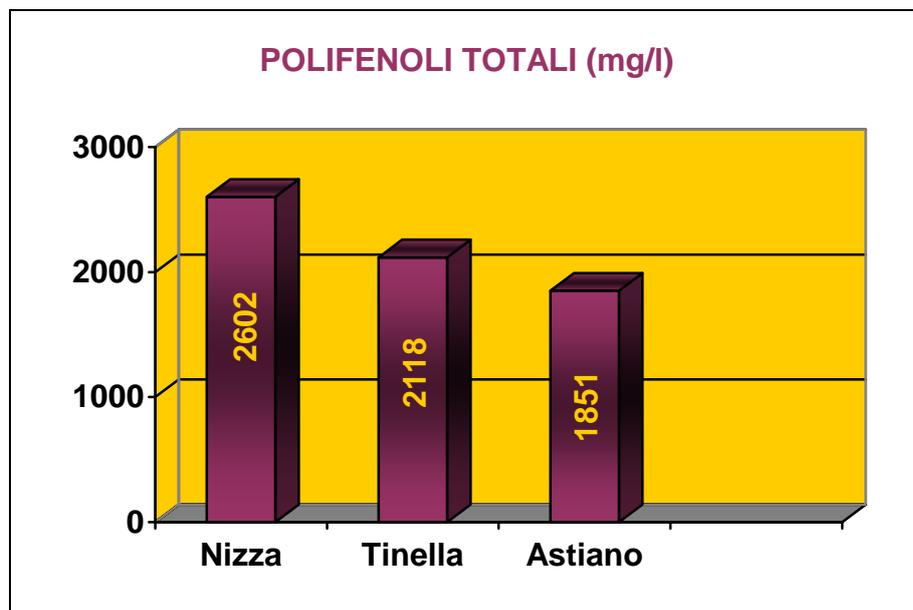


Figura 24. Differenze nei valori medi relativi ad alcuni composti fenolici valutati nei vini Barbera d'Asti a fine ottobre.

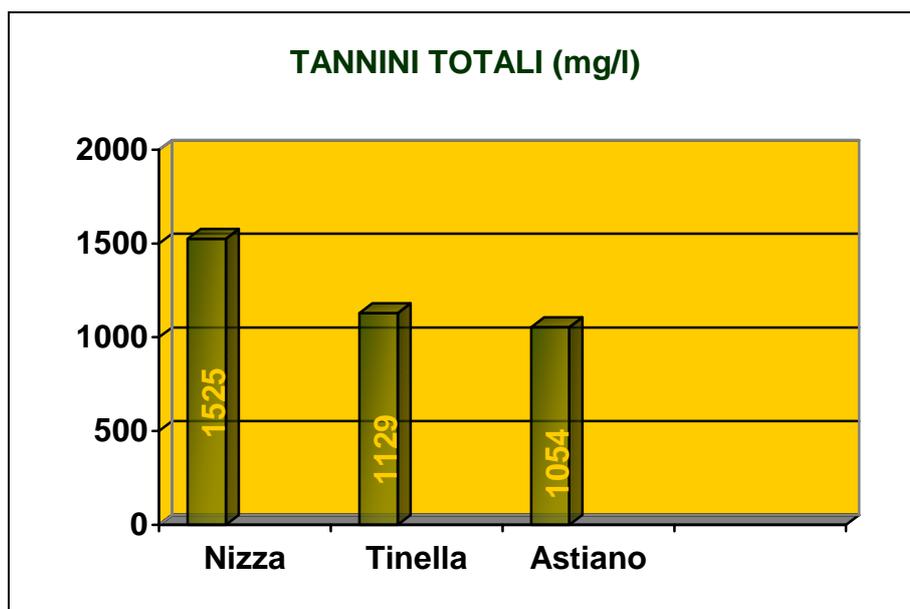
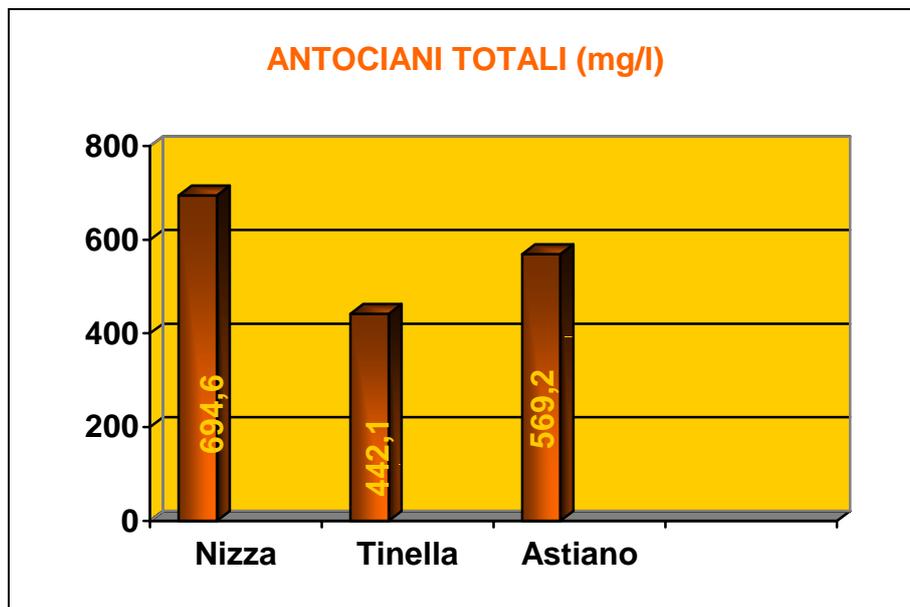


Figura 25. Differenze nei valori medi relativi ad alcuni composti fenolici valutati nei vini Barbera d'Asti a fine ottobre.

META' NOVEMBRE												
CAMPIONI	Alcool (%vol)	Zuccheri riducenti (g/l)	Estratto totale (g/l)	Estratto secco (g/l)	Acidità totale (g/l)	pH	Acidità volatile (g/l)	SO ₂ libera (mg/l)	SO ₂ totale (mg/l)	Acido tartarico (g/l)	Acido malico (g/l)	Acido lattico (g/l)
Nizza 1	14,00	5,59	29,29	23,70	8,84	3,23	0,21	13	31	4,05	1,88	0,00
Nizza 2	13,37	10,10	39,80	29,70	7,95	3,18	0,25	12	28	3,35	1,94	0,00
Nizza 3	13,02	19,23	52,17	32,94	9,79	3,10	0,28	16	27	4,74	1,73	0,00
Nizza 4	13,53	0,00	30,50	30,50	9,19	3,05	0,21	13	32	3,31	2,78	0,00
Nizza 5	13,54	15,75	51,15	35,44	8,99	3,15	0,15	12	28	2,95	1,45	0,10
Nizza 6	13,84	8,43	39,13	30,72	9,54	3,23	0,17	10	31	4,51	1,47	0,00
Nizza 7	14,62	0,00	34,20	34,25	9,36	3,21	0,15	11	24	4,25	0,00	1,08
Nizza 8	12,54	28,84	60,34	31,50	7,84	3,17	0,21	08	28	3,95	1,72	0,24
Nizza 9	11,75	32,35	67,15	34,82	8,90	3,15	0,24	13	31	4,02	2,20	0,00
Nizza 10	14,61	0,00	29,80	29,80	8,05	3,24	0,20	15	26	3,31	1,48	0,00
Nizza 11	13,75	11,35	43,35	32,00	9,23	3,18	0,20	13	24	3,54	1,21	0,00
Tinella 1	13,28	1,51	28,89	27,38	7,19	3,35	0,30	17	43	2,99	0,00	2,40
Tinella 2	14,27	1,50	36,22	34,72	8,30	3,36	0,18	12	20	3,51	1,85	0,00
Tinella 3	12,55	0,00	27,93	27,93	7,16	3,31	0,27	15	30	3,43	0,87	0,93
Tinella 4	13,63	17,74	53,15	35,41	8,01	3,27	0,18	18	35	3,87	1,74	0,10
Tinella 5	13,84	0,00	34,42	32,42	7,84	3,34	0,24	11	36	2,98	1,95	0,00
Tinella 6	14,23	0,00	28,00	28,00	7,10	3,34	0,21	12	24	3,31	0,84	0,63
Astiano 1	12,95	1,21	33,14	31,93	9,30	3,22	0,30	14	29	3,97	2,12	0,00
Astiano 2	13,54	5,47	40,01	34,54	8,80	3,24	0,21	12	29	2,95	1,87	0,00
Astiano 3	12,10	11,34	37,99	26,65	9,15	3,18	0,28	13	31	3,24	1,91	0,00
Astiano 4	14,00	0,00	29,80	29,80	8,95	3,10	0,15	12	28	3,31	0,00	1,17
Astiano 5	13,82	0,00	31,35	31,35	9,21	3,15	0,15	15	28	2,97	1,54	0,95

Tabella X. Parametri chimico-fisici dei vini Barbera d'Asti valutati a metà novembre.

META' NOVEMBRE								
CAMPIONI	DO 520 nm	DO 420 nm	Intensità di colore	Tonalità di colore	Polifenoli totali (mg/l)	Antociani totali (mg/l)	Antociani monomeri (mg/l)	Tannini totali (mg/l)
Nizza 1	12,511	5,253	17,764	0,420	2974	724,2	12,70	1030
Nizza 2	13,475	5,724	19,199	0,425	2823	584,1	13,90	854
Nizza 3	13,405	5,799	19,204	0,433	3133	620,9	22,48	1700
Nizza 4	10,541	4,777	15,318	0,453	2042	494,0	12,41	1154
Nizza 5	13,241	5,554	18,795	0,419	3274	700,6	18,77	2973
Nizza 6	9,950	4,211	14,161	0,423	2075	521,3	13,31	1243
Nizza 7	12,750	5,073	17,823	0,398	1751	524,0	17,12	999
Nizza 8	9,050	3,697	12,747	0,409	1694	454,0	13,27	874
Nizza 9	13,240	5,423	18,663	0,410	3051	751,3	17,24	1975
Nizza 10	11,730	4,332	16,062	0,369	1974	593,9	10,56	2054
Nizza 11	11,250	3,975	15,225	0,353	2800	521,0	12,73	1372
Tinella 1	4,466	2,272	6,738	0,510	1129	278,1	11,16	875
Tinella 2	11,987	6,483	18,470	0,540	2167	518,2	18,57	1124
Tinella 3	5,100	2,500	7,600	0,490	1404	284,6	13,09	1693
Tinella 4	7,843	2,974	10,817	0,379	1574	324,7	15,72	1174
Tinella 5	10,542	4,873	15,415	0,462	1393	400,5	18,53	784
Tinella 6	7,754	4,024	11,778	0,519	1541	321,2	19,72	900
Astiano 1	6,963	3,524	10,487	0,506	1740	304,4	16,33	885
Astiano 2	6,794	3,998	10,792	0,588	1974	451,1	13,47	1354
Astiano 3	6,743	3,431	10,224	0,509	1326	326,6	18,70	993
Astiano 4	9,748	5,421	13,169	0,556	2000	579,8	14,51	1115
Astiano 5	8,351	3,211	11,562	0,385	994	312,7	10,93	924

Tabella XI. Quadro polifenolico dei vini Barbera d'asti valutato a metà novembre.

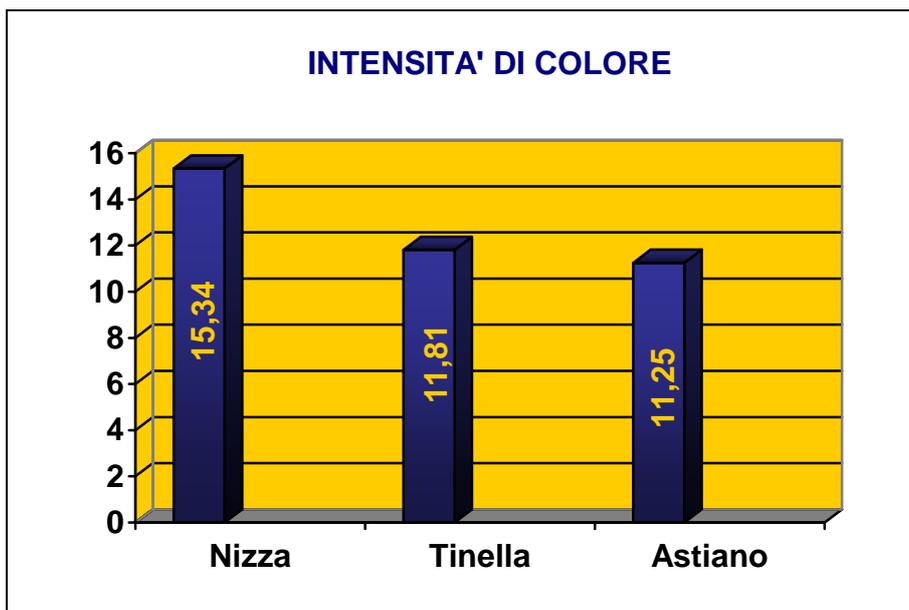
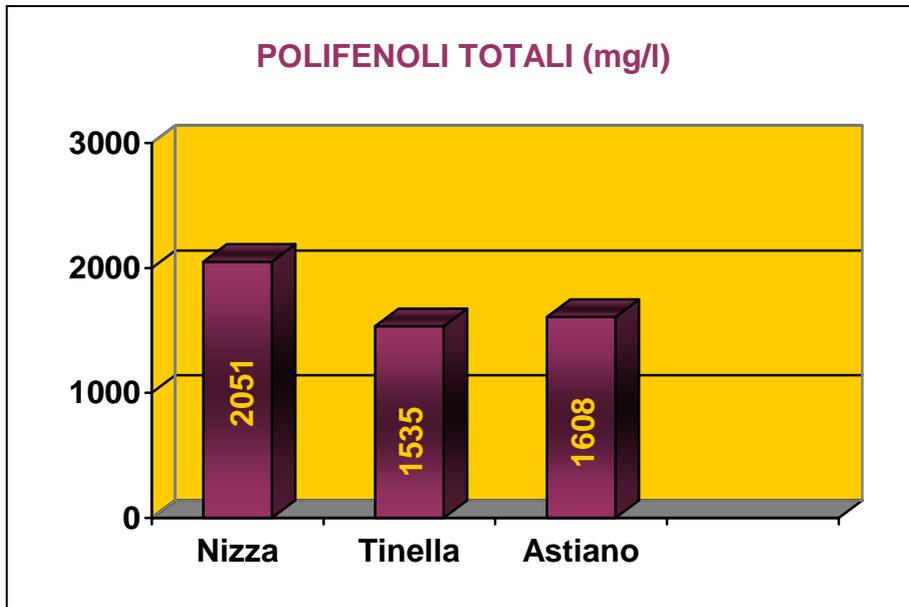


Figura 26. Differenze nei valori medi relativi ad alcuni composti fenolici valutati nei vini Barbera d'Asti a metà novembre.

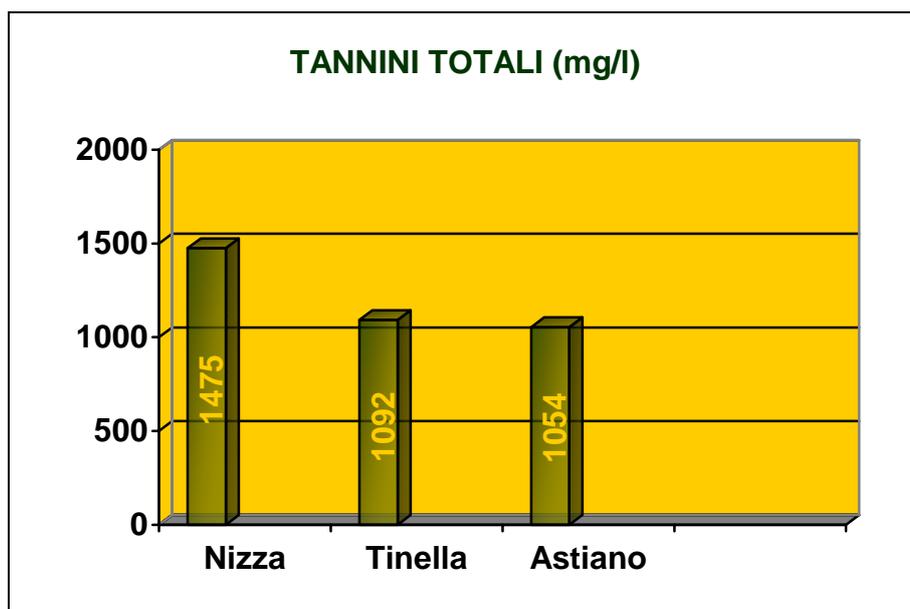
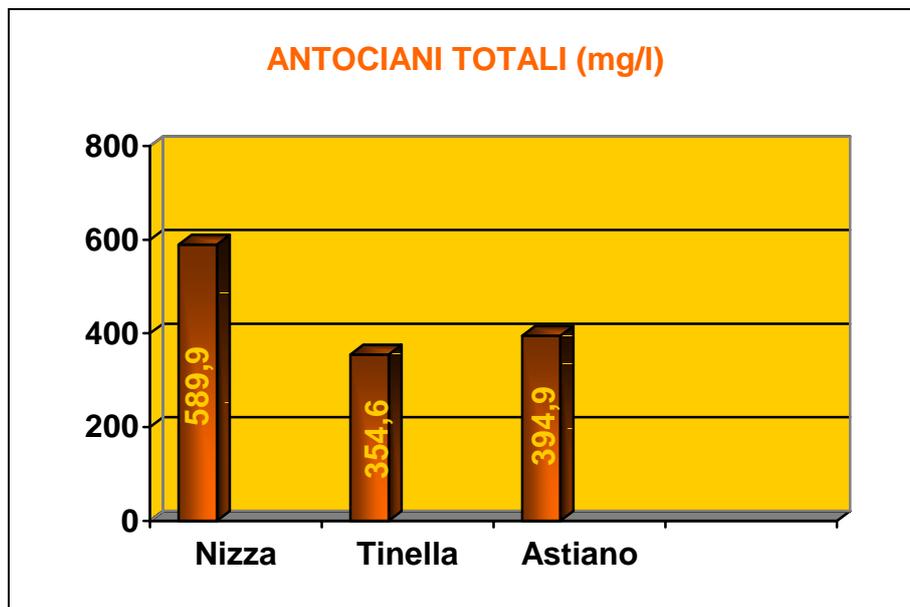


Figura 27. Differenze nei valori medi relativi ad alcuni composti fenolici valutati nei vini Barbera d'Asti a metà novembre.

META' APRILE												
CAMPIONI	Alcool (%vol)	Zuccheri riducenti (g/l)	Estratto totale (g/l)	Estratto secco (g/l)	Acidità totale (g/l)	pH	Acidità volatile (g/l)	SO ₂ libera (mg/l)	SO ₂ totale (mg/l)	Acido tartarico (g/l)	Acido malico (g/l)	Acido lattico (g/l)
Nizza 1	14,46	1,71	27,49	25,78	5,00	3,65	0,35	33	59	1,38	0,00	1,17
Nizza 2	14,15	0,00	27,09	27,09	5,87	3,56	0,31	11	28	2,06	0,00	1,20
Nizza 3	14,19	0,00	29,96	29,96	7,29	3,35	0,34	43	84	2,83	0,83	0,00
Nizza 4	13,57	0,00	28,42	28,42	5,48	3,52	0,30	22	52	1,35	0,00	2,32
Nizza 5	14,65	0,00	33,01	33,01	8,31	3,27	0,23	21	60	2,61	1,40	0,00
Nizza 6	14,24	0,00	30,51	30,51	6,81	3,40	0,32	20	40	2,61	0,20	0,82
Nizza 7	14,66	1,06	32,85	31,79	6,59	3,42	0,38	26	74	2,58	0,00	1,00
Nizza 8	14,31	1,20	30,88	29,68	7,16	3,38	0,36	12	37	2,51	0,00	1,43
Nizza 9	13,72	0,00	32,29	32,29	5,11	3,82	0,67	24	54	1,37	0,00	1,52
Nizza 10	14,69	0,00	29,69	29,69	6,90	3,53	0,44	15	51	2,11	0,13	0,92
Nizza 11	14,48	0,00	31,22	31,22	7,05	3,34	0,30	39	88	2,94	0,00	0,74
Tinella 1	14,25	1,94	27,70	25,76	5,66	3,55	0,42	16	66	1,73	0,00	2,38
Tinella 2	13,67	0,00	28,81	28,81	5,55	3,48	0,31	14	45	1,37	0,00	1,71
Tinella 3	12,86	0,85	27,70	26,85	5,66	3,48	0,48	27	81	1,99	0,00	1,97
Tinella 4	14,54	0,00	33,42	33,42	7,33	3,31	0,25	30	68	3,28	0,00	0,98
Tinella 5	13,53	0,00	30,33	30,33	6,69	3,48	0,45	14	32	2,31	0,00	1,92
Tinella 6	14,07	0,00	27,30	27,30	5,96	3,39	0,20	19	50	2,30	0,00	1,59
Astiano 1	13,27	0,00	28,29	28,29	5,67	3,55	0,43	15	40	1,64	0,00	1,51
Astiano 2	13,93	0,00	30,48	30,48	5,32	3,57	0,29	22	50	2,10	0,00	1,17
Astiano 3	13,00	1,06	25,32	24,26	5,52	3,52	0,32	10	32	1,52	0,07	2,15
Astiano 4	14,13	0,00	28,95	28,95	7,21	3,41	0,04	11	38	1,64	0,00	1,51
Astiano 5	13,67	0,00	29,67	29,67	7,33	3,31	0,20	20	71	2,61	0,79	0,00

Tabella XII. Parametri chimico-fisici dei vini Barbera d'Asti valutati a metà aprile.

META' APRILE								
CAMPIONI	DO 520 nm	DO 420 nm	Intensità di colore	Tonalità di colore	Polifenoli totali (mg/l)	Antociani totali (mg/l)	Antociani monomeri (mg/l)	Tannini totali (mg/l)
Nizza 1	7,948	4,483	12,431	0,564	2096	468,9	21,5	710
Nizza 2	7,403	4,733	12,136	0,639	1882	325,8	7,92	1020
Nizza 3	8,866	5,191	14,057	0,585	2910	419,0	28,3	1950
Nizza 4	5,245	3,063	8,308	0,584	1658	300,8	13,26	1055
Nizza 5	14,822	7,045	21,860	0,475	3693	692,1	17,95	2262
Nizza 6	8,330	4,883	13,213	0,586	2309	411,5	23,61	1070
Nizza 7	10,514	5,652	16,139	0,538	2971	564,3	22,64	1383
Nizza 8	7,672	4,624	12,296	0,603	2177	388,9	12,94	1155
Nizza 9	6,032	4,120	10,152	0,683	2533	354,1	6,15	1450
Nizza 10	7,806	4,858	12,664	0,622	2917	355,7	15,52	1293
Nizza 11	9,404	4,846	14,250	0,515	2879	591,0	11,32	1225
Tinella 1	4,773	2,785	7,558	0,583	1546	299,1	8,41	710
Tinella 2	6,360	4,146	10,506	0,650	1719	293,5	8,57	526
Tinella 3	4,240	2,392	6,632	0,564	1821	287,0	16,66	941
Tinella 4	11,260	5,669	16,929	0,503	2716	627,4	12,13	1230
Tinella 5	5,57	3,690	9,217	0,660	1882	273,3	7,92	612
Tinella 6	6,376	3,258	9,634	0,511	1862	352,5	16,49	1295
Astiano 1	6,994	4,347	11,341	0,621	1953	291,1	11,80	1228
Astiano 2	9,100	5,762	14,862	0,633	2828	344,42	7,44	1225
Astiano 3	3,802	2,493	6,295	0,656	1414	204,6	4,689	582
Astiano 4	9,804	5,484	15,228	0,560	2065	456,0	10,349	695
Astiano 5	6,246	3,937	10,183	0,630	1902	290,2	7,44	693

Tabella XIII. Quadro polifenolico dei vini Barbera d'Asti valutato a metà aprile.

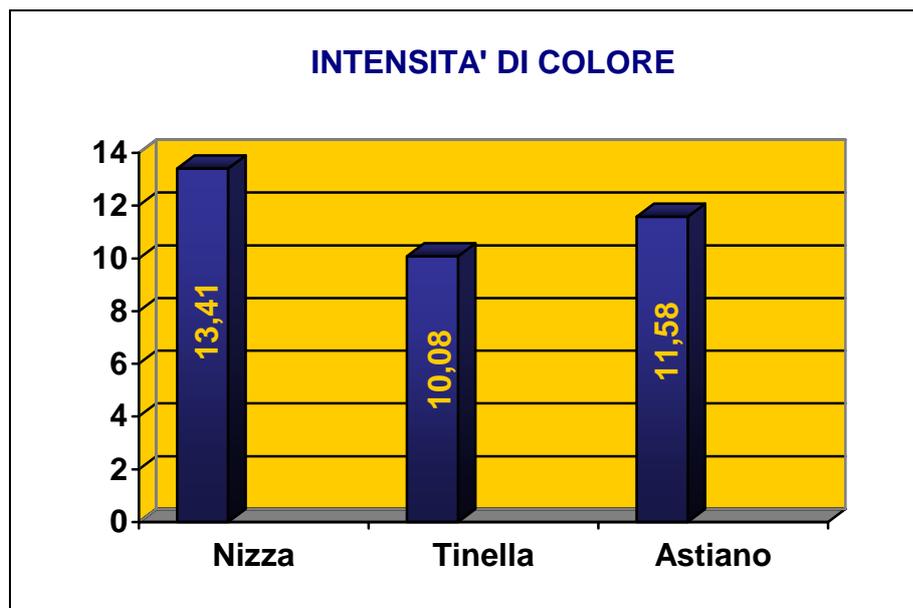
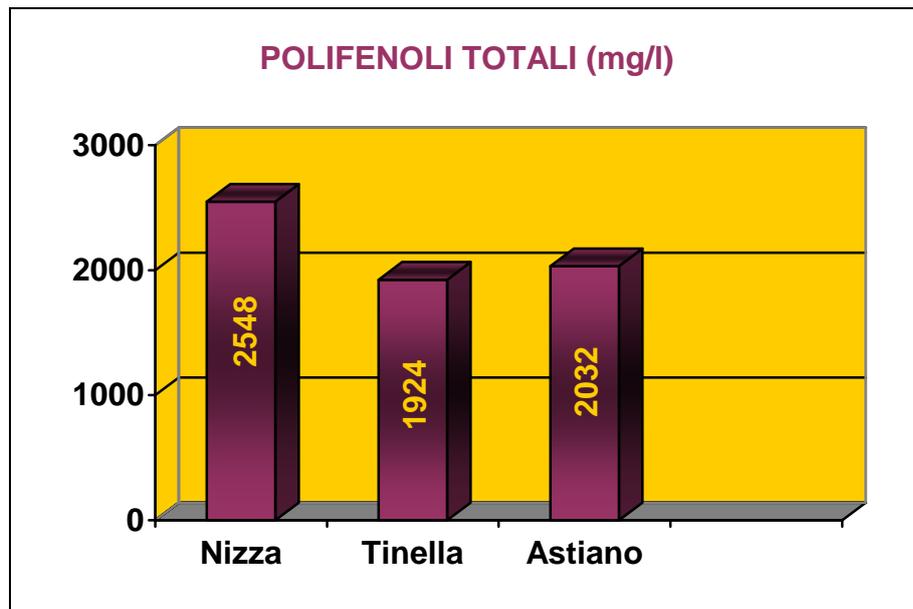


Figura 28. Differenze nei valori medi relativi ad alcuni composti fenolici valutati nei vini Barbera d'Asti a metà aprile.

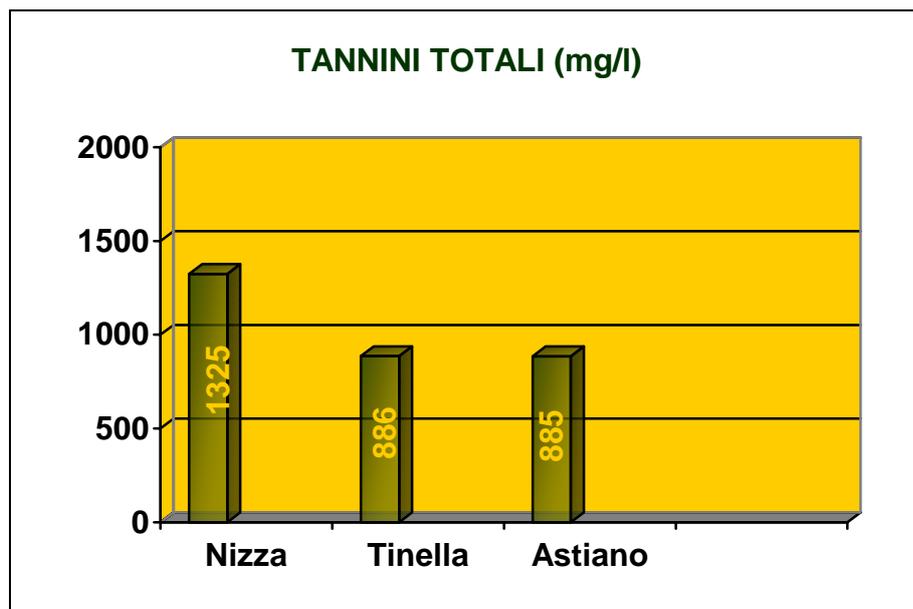
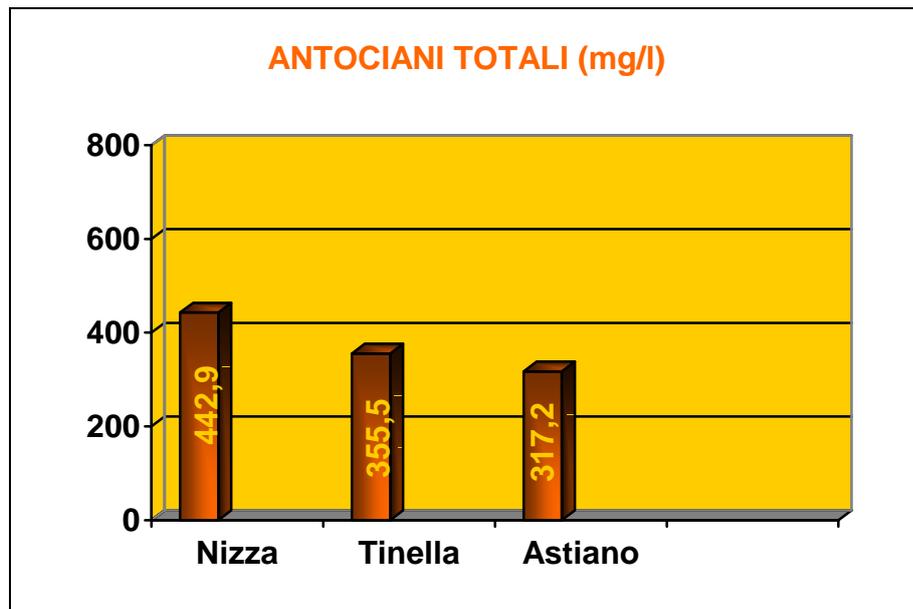


Figura 29. Differenze nei valori medi relativi ad alcuni composti fenolici valutati nei vini Barbera d'Asti a metà aprile.

Osservazioni

Dall'elaborazione dei dati è chiaramente visibile che il patrimonio polifenolico espresso nelle sue varie componenti principali, sia dell'uva prima, che del vino poi, è nettamente superiore in termini quantitativi nel Barbera d'Asti appartenente alla sottozona "Nizza".

Questa superiorità è confermata in tutte le fasi di maturazione e affinamento del mosto fino alla composizione definitiva del vino inteso come risultato delle trasformazioni chimico-biologiche dei vari componenti.

Si nota altresì una certa uniformità di ricchezza in polifenoli per le altre due sottozone.

ANALISI SENSORIALE

Sulla base di uno studio condotto dalla Regione Piemonte del maggio 2001, si è pensato di caratterizzare ulteriormente le tre diverse sottozone attraverso uno studio di analisi sensoriale andando a valutare tre vini per ogni sottozona.

I descrittori

Come descrittori si sono scelti quelli considerati dallo studio precedentemente citato, il quale si era basato per la scelta sulle frequenze di riconoscimento

Si era visto che i Barbera assaggiati, nel corso di quell'esperienza, presentavano due modalità cromatiche pressoché equivalenti: la tonalità rosso-violetto e quella rosso-rubino (Figura 30). Per quanto attiene alla valutazione cromatica del riflesso, di gran lunga ha prevalso quello violaceo.

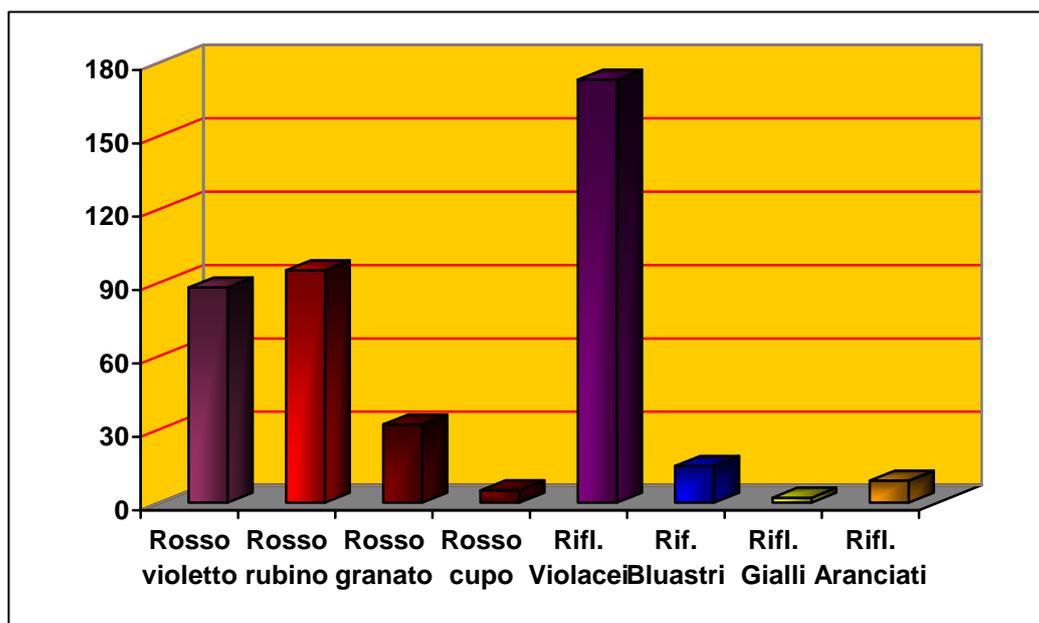


Figura 30. Frequenze dei riconoscimenti visivi.

La componente olfattiva è risultata rappresentata dal carattere floreale di 2° livello cui, tuttavia si è preferito l'accoppiata di descrittori specifici rosa e viola. Anche il carattere speziato è stato ben individuato e proposto in scheda con i descrittori specifici più importanti: pepe e chiodi di garofano. Il carattere fruttato è rappresentato in maniera preminente dalle bacche riportate in scheda unitamente al componente specifico più rilevato: more.

Altro carattere olfattivo individuato è stato il descrittore ciliegia. Accanto alla frutta fresca sono state individuate anche delle note olfattive che ricordano la frutta essiccata, in particolar modo la prugna. Anche il descrittore caramellizzato è stato affiancato al descrittore specifico più segnalato: confettura-marmellata. Altro carattere riscontrato con una certa frequenza è stato il sentore erbaceo individuato mediante i descrittori trito d'erbe e raspo per quel che riguarda l'erbaceo fresco, e fieno-paglia per l'erbaceo secco.

Per quel che riguarda i descrittori gusto-olfattivi il gruppo di assaggio dello studio della Regione Piemonte ha giudicato il Barbera poco astringente e morbido, mentre solo una piccola quota di assaggiatori lo ha reputato moderatamente astringente; per questo motivo è stato preferito il descrittore morbidezza.

La Figura 31 rappresenta, mediante istogrammi, la percezione della struttura del Barbera; come si può osservare prevalgono le impressioni di buona struttura e di "pieno". Questa constatazione ci pare sottolineare che il carattere riguardante il corpo, la struttura del vino, può costituire un buon punto di riferimento sensoriale e quindi essere adottato come descrittore.

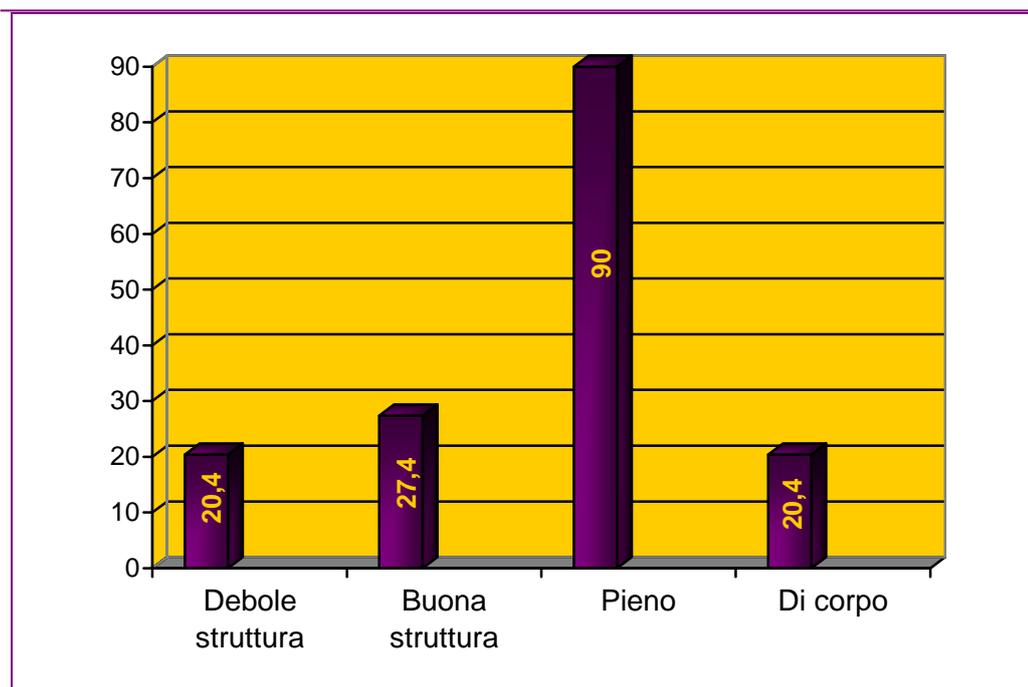


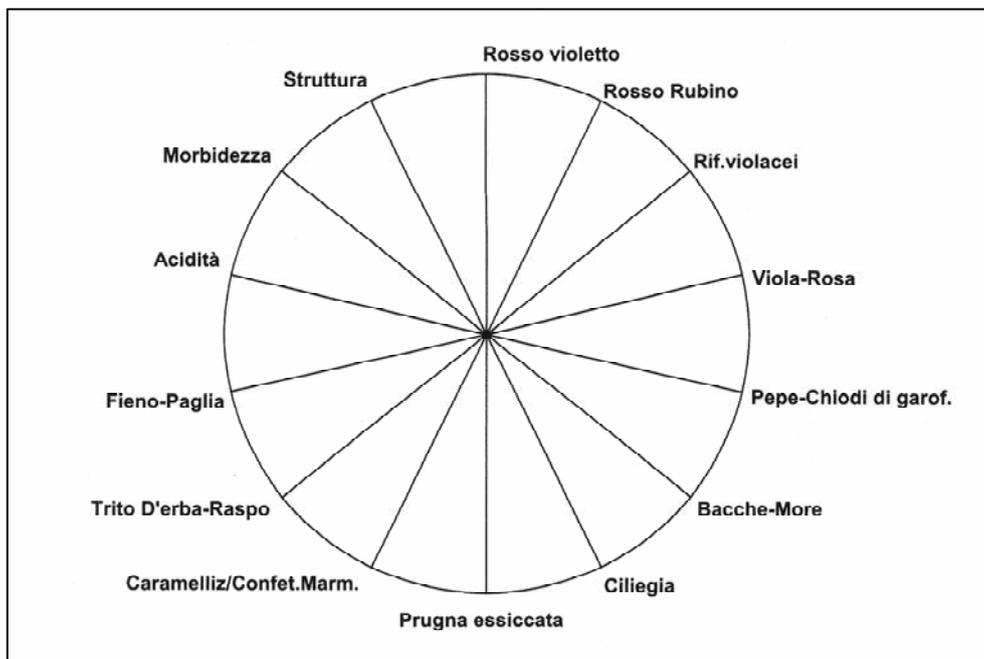
Figura 31. Frequenze dei riconoscimenti del carattere strutturale.

La scheda

Si è costituita, dunque, una lista di termini capaci di caratterizzare il vino Barbera. Tale lista è servita, corredando opportunamente ciascun descrittore di una scala di misura di tipo non strutturato, a misurare l'intensità delle percezioni riferibili ai descrittori individuati.

La scheda approntata (Figura 32) è stata impiegata per esprimere, sul piano sensoriale, le caratteristiche dei vini provenienti da ciascuna delle tre sottozone.

I vini sottoposti ad assaggio sono stati 9, 3 per ogni sottozona, e si sono prese in considerazione le valutazioni di 10 degustatori.



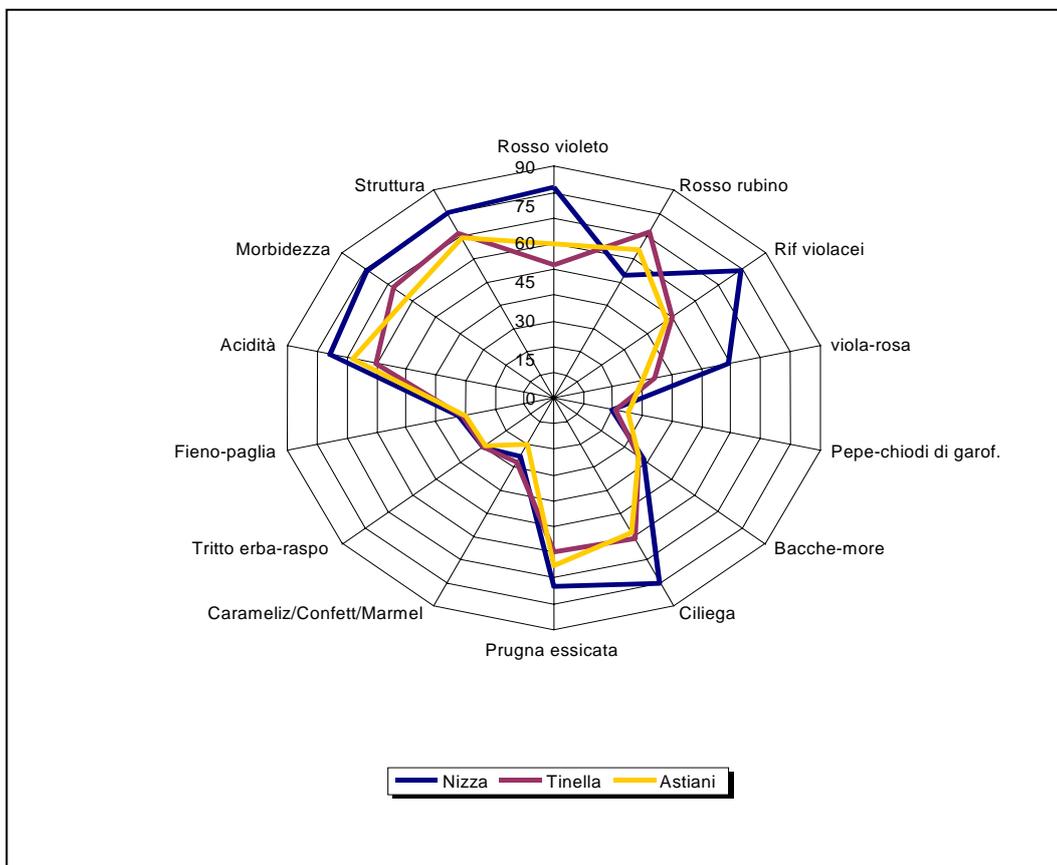


Figura 33. Confronto tra i profili medi relativi alle diverse sottozone.

Osservazioni

Dai dati raccolti con le schede è stato possibile tracciare i profili sensoriali del Barbera d'Asti sottozone "Nizza", "Tinella", e "Colli Astiani".

Dal loro confronto è possibile trarre alcune informazioni.

Inanzitutto si può affermare che i tre profili appaiono, in linea generale, abbastanza simili per quel che riguarda l'aspetto della percezione olfattiva, anche se è possibile notare una preponderanza di alcuni sentori (viola-rosa, ciliegia) per il Barbera proveniente dalla sottozona "Nizza".

Inoltre si è riscontrata una maggiore somiglianza tra i profili relativi alle sottozone "Tinella" e "Colli Astiano", il che può andare a conferma delle esperienze precedenti al termine delle quali avevamo già potuto notare questa analogia.

Il "Nizza", invece, è risultato essere più strutturato e con una colorazione più accentuata. Affermazione, quest'ultima, che può essere considerata come un'ulteriore conferma ai risultati scaturiti dall'esperienza precedente.

CONCLUSIONI

Si è dimostrato come, in effetti, una stessa varietà di uva (vitigno) coltivata in una zona a medesima vocazione storica, con medesime pratiche agronomiche (scelta del portainnesto e sistema di allevamento) e influenzata dallo stesso macroclima, dia risultati in termini di composizione chimica diversi.

Si conclude quindi che ciò che determina la variabilità di concentrazione di talune sostanze, quali i composti polifenolici, è la composizione naturale del suolo, soprattutto in associazione all'esposizione ed alla giacitura del terreno sul quale è coltivata la vite.

BIBLIOGRAFIA

- Amrani-Joutei K., Glories Y. -1995- Tannins et anthocyanes; localisation dans la baie de Tanins et mode d' extraction. *Revue Franc. D' Oenol.* **153**, 28-31
- Bourziex M., Weyland D., Heredia N. -1986- Etude des catéchines et des procyanidols de la grappe de raisin du vin et d' autres dérivés de la vigne. *Bull de l'O.I.V.* **59**, 669-670, 1171-1254.
- Castino M. -1991- Caratteristiche sensoriali dei polifenoli flavanici dei vini. *P. News.* **1**, 4-7.
- Cravero M.C., Di Stefano R. -1990- I composti polifenolici e l'origine delle uve. *Riv. Vitic.Enol.* **43** (1), 33-44.
- Cravero M.C., Guidoni S., Scheneider A., Di Stefano R. -1994- Caractérisation variétale des cépages musqués a raisin coloré au moyen de paramètres ampélographiques descriptifs et biochimiques. *Vitis.* **33**, 75-80.
- Di Stefano R., Borsa D., Gentilini N. -1994- Estrazioni degli antociani dalle bucce dell'uve durante la fermentazione. *L'Enotecnico* . **5**, 75-83.
- Di Stefano R., Maggiorotto G. -1995-. Antociani acidi cinnamiltartarici e flavonoidi del frutto, delle foglie, dei raspi e dei tralci della vite. *Rivista di viticoltura ed enologia.* **48** (2), 51-56.
- Flanzly C. -1998- Oenologie: fondements scientifiques et technologiques. *Tec. Doc., Paris.*
- Gao X., Xu Y.X., Janakiraman N., Chapman R.A., Gautman S.C. -2001- Immunomodulatory activity of resveratrol: suppression of lymphocyte proliferation, development off cell-medited cytotoxicity, and cytokine production. *Biochem Pharmacol* **62**,1299-1308.
- Gily M., Barreri P. -2001- Il Barbera. *Barbera. Supplemento al n.26 di "Quaderni della Regione Piemonte-Agricoltura"*. 7-11.

- Glories Y. -1978- Recherches sur la matière colorante des vins rouges. *Thèse Université de Bordeaux*.
- Glories Y. -1999- La maturità fenolica delle uve, primo parametro da controllare per la corretta vinificazione in rosso. *Vignevini* **3**, 46-50.
- Kampa M., Hatzoglou A., Notas G. -2000- Wine antioxidant polyphenol inhibits the proliferation of human prostate cancer cell lines. *Nutrition and Cancer* **37**, 223-233.
- Kimura Y., Okuda H. -2000- Effects of naturally occurring stilbene glucosides from medicinal plants and wine in tumor growth and lung metastasis in Lewi's lung carcinoma-bearing mice. *J Pharm Pharmacol* **52**, 1287-1295.
- Lanati D., Marchi D. -2000- Quale base per i vini rossi da invecchiamento? *Quad. Vitic. Enol. Univ. Torino* **24**, 149-161.
- Lanati d., Marchi D., Scienza A. -2003- *De Vino*, Edizioni Enosis
- Mollerup S., Ovrebo S., Haugen A. -2001- Lung cancerogenesis: resveratrol modulates the expression of genes involved in the metabolism of PAH in human bronchial epithelial cells. *Internat J Cancer* **92**, 18-25.
- Riberéau-Gayon P. -1965- Identification d'esters des acides cinnamiques et de l'acide tartrique dans les limbes et les baies de *Vitis vinifera*. *CR. Acad Sci, Paris*. 260-341.
- Riberéau-Gayon P. -1973- *Trattato di scienza e tecnica enologica*. AEB Brescia.
- Riberéau-Gayon P., Dubourdieu D., B. Doneche, A. Lonuvald. -1998-. L'utilizzo delle preparazioni enzimatiche industriali in vinificazione. *Trattato di Enologia* **1**, 326-327.
- Roggero J.P., Coen S., Raggonet B. -1986-. High performance Liquid Chromatography Surve on Changes in Pigment Content in ripening Grapes of Syrah. An Approach to Anthocyanin Metabolism. *Am. J. End. Vitic.* **37** (1), 77-83.
- Steward JR., Ward NE., Ioannides CG., O'Brian CA. -1999-. Resveratrol preferentially inhibits protein kinase c-catalysed phosphorylation of a cofactor-independent, arginine-rich protein substrate by a novel mechanism. *Biochemistry* **38**, 13244-51.

- Ubigli M. -1996- I polifenoli dei vini. Alcuni problemi connessi alla percezione dell'astringenza e del gusto amaro. *Quaderni di viticoltura ed enologia Università di Torino*. **20**, 105-120.
- Usseglio-Tomasset L. -1995- *Chimica Enologica*. Quarta edizione. AEB, Brescia.

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare innanzitutto le cantine che, fornendomi costantemente i campioni, mi hanno permesso di effettuare questo lavoro.

Un ringraziamento particolare va alla “Sinergo” di Nizza Monferrato,

omissis...

INDICE

SCOPO DELLA TESI	2
I COMPOSTI FENOLICI	3
COMPOSTI NON FLAVONOIDI	3
Acidi benzoici	3
Acidi cinnamici	4
Idrossistilbeni	5
COMPOSTI FLAVONOIDI	6
Antociani	6
Flavani	8
Flavonoli	11
TRASFORMAZIONE DELLE SOSTANZE COLORANTI NEI VINI ROSSI	12
INFLUENZA DEGLI ANTOCIANI E DEI TANNINI SUL COLORE	12
MODIFICAZIONI DEGLI ANTOCIANI	15
Influenza del pH	16
Influenza dell'anidride solforosa	16
Influenza del ferro	16
Influenza dei fenomeni redox	17
Condensazione dei tannini e copolimerizzazione antociani-tannini	18
IDROLISI DEGLI ETROSIDI ANTOCIANICI	20
STATO COLLOIDALE DEI PIGMENTI	21
LA MATURITA' FENOLICA DELLE UVE	22
EVOLUZIONE DEI COMPOSTI FENOLICI DURANTE LA MATURAZIONE	23
Evoluzione delle concentrazioni	23
EVOLUZIONE DELLA STRUTTURA DELLE MOLECOLE	25
METODI PER LA VALUTAZIONE DELLA MATURITA' FENOLICA	26
Metodo di Glories	26
Metodo Di Stefano (2002)	27
Metodo di valutazione della maturità fenolica mediante degustazione degli acini (Lanati e Marchi,2000)	28

LA VINIFICAZIONE IN ROSSO	29
PIGIATURA E DIRASPATURA	29
FERMENTAZIONE CON MACERAZIONE	30
Dissoluzione dei polifenoli durante la macerazione	30
EFFETTI BENEFICI DEI POLIFENOLI PER LA SALUTE UMANA	33
PREVENZIONE DELL'ATEROSCLEROSI	34
ATTIVITA' ANTICANCEROSA	34
POLIFENOLI E RICERCA DI UNA CURA PER L'INFEZIONE DA HIV	35
BIODISPONIBILITA' DEI COMPOSTI ANTIOSSIDANTI DEL VINO	36
IL BARBERA	37
LA STORIA	39
FASI FENOLOGICHE, PRODUZIONE DEL VITIGNO E CARATTERISTICHE CHIMICHE DELL'UVA BARBERA	40
COMPOSIZIONE POLIFENOLICA DELL'UVA BARBERA	41
LE DOC	42
LE SOTTOZONE DI PRODUZIONE DEL "BARBERA D'ASTI" DOC.	43
SOTTOZONA "NIZZA"	43
SOTTOZONA "TINELLA"	43
SOTTOZONA "COLLI ASTIANI O ASTIANO"	44
PARTE SPERIMENTALE	45
MATERIALI E METODI	45
QUADRO POLIFENOLICO DI GLORIES	45
Riferimenti	45
Principio del metodo	45
INTENSITA' E TONALITA' DI COLORE	46
Riferimenti	46
POLIFENOLI TOTALI: INDICE DI FOLIN-CIOCALTEU	46

Riferimenti	46
ANTOCIANI TOTALI	46
Riferimenti	46
ANTOCIANI MONOMERI	46
Riferimenti	46
TANNINI TOTALI: INDICE DI BATHE-SMITH	47
Riferimenti	47
ANALISI SENSORIALE: METODI CHE UTILIZZANO SCALE SENSORIALI	47
Riferimenti	47
RISULTATI E DISCUSSIONE	49
VALUTAZIONE DEL PATRIMONIO POLIFENOLICO DEL BARBERA D'ASTI RISPETTO A QUELLO DI ALTRI VINI ROSSI	49
Osservazioni	49
ANALISI DEL CONTENUTO IN COMPOSTI FENOLICI	50
Osservazioni	64
ANALISI SENSORIALE	65
I descrittori	65
La scheda	67
Osservazioni	68
CONCLUSIONI	69
BIBLIOGRAFIA	70