

PRECURSORI DEI TIOLI VARIETALI DURANTE LA MATURAZIONE E LA PRESSATURA DELLE UVE DEL TRAMINER AROMATICO

Gli autori riportano l'evoluzione, in crescita in prossimità della raccolta tecnologica indipendentemente dalle condizioni climatiche dell'annata, del glutationil- e del cisteinil-3-mercaptoesano, precursori dei tioli varietali. Ne riportano, inoltre, la concentrazione nelle diverse frazioni di pressatura. Tali precursori sono responsabili, previa fermentazione con adeguati ceppi di lievito, di note tropicali-agrumate che contribuiscono alla tipicità del Traminer.



Di

Giorgio Nicolini ^{1*}

Tomás Román ²

Maurizio Bottura ⁴

Mauro Paolini ⁵

Alice Barbero ⁶

Centro Trasferimento Tecnologico, Fondazione E. Mach - San Michele all'Adige (TN)

* autore corrispondente: giorgio.nicolini@fmach.it

Carlo Alberto Gasperi ³

Cantina Roveré della Luna - Aichholz S.C.A. Roveré della Luna (TN)

Emilio Celotti ⁷

Dipartimento di Scienze AgroAlimentari, Ambientali e Animali, Università di Udine

INTRODUZIONE

● Benché il Traminer aromatico o Gewürztraminer (GWT) sia una varietà internazionale nota per l'elevata aromaticità di origine terpenica riconducibile - a livello di uva - principalmente a geraniolo, citronellolo, nerolo e ossido di rosa, altre molecole varietali sono state riportate più recentemente fra quelle in grado di rivestire un ruolo tecnologico operativo.

● È il caso specificatamente dei cosiddetti tioli varietali e dei loro precursori, presenti questi ultimi nelle uve come risultante di diverse vie biosintetiche e/o tecnogeniche. Non è certamente questa la sede per

una disanima di tali vie di formazione, vale però la pena ricordare almeno che:

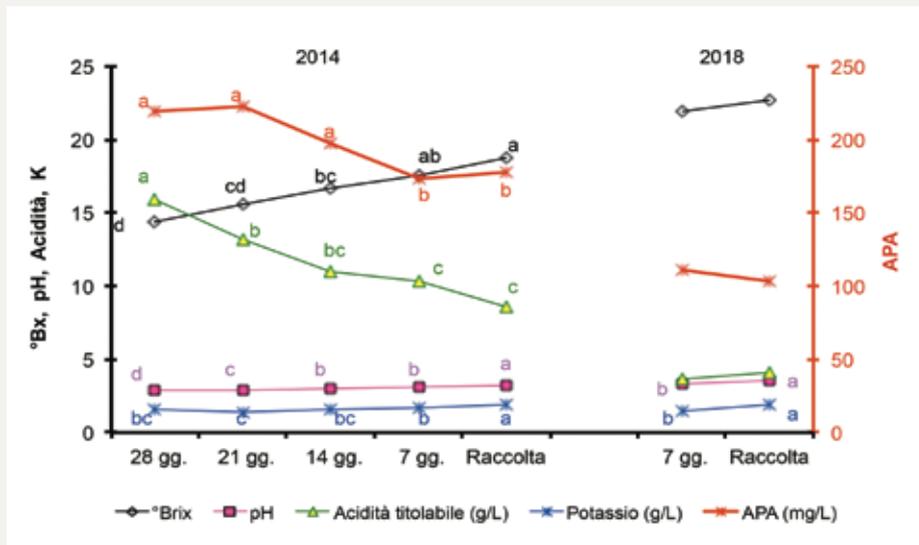
- i principali, benché non esclusivi, precursori sono il glutationil-3-mercaptoesano (GSH-3MH) e il cisteinil-3-mercaptoesano (Cys-3MH) (Dubordieu e Tominaga 2009; Roland *et al.* 2010 a, b; Concejero *et al.* 2014; Román Villegas *et al.* 2016; Nicolini *et al.* 2019) e che:

- il manifestarsi delle interessanti note da frutta tropicale, frutto della passione e pompelmo passa attraverso la liberazione dei sopraccitati precursori dalla componente azotata e la successiva acetilazione fermentativa del 3-mercaptoesano ad acetato di mercaptoesile, avendo come

risultante, nei vini GWT, un apprezzato incremento della tipicità (Román *et al.* 2018).

- In questa breve nota gli autori intendono presentare l'evoluzione dei precursori tiolici del 3-mercaptoesano durante la maturazione delle uve Traminer aromatico, così come osservata in Trentino Alto-Adige in due annate, il 2014 e il 2018, molto differenti dal punto di vista climatico e produttivo; il 2014 è stato infatti caratterizzato da temperature particolarmente fredde e significativa piovosità, mentre il 2018 da ben più favorevoli condizioni di clima e piovosità, associate però a livelli di produzione decisamente elevati (Bottura 2015, 2019).

Fig. 1 - Evoluzione dei valori medi della composizione di base dei mosti nelle annate 2014 e 2018. [Lettere diverse contraddistinguono valori statisticamente diversi al test HSD di Tukey, $p < 0.05$].



MATERIALI E METODI

● Nel 2014, l'evoluzione del GSH-3MH e del Cys-3MH è stata monitorata in 6 vigneti (Tenno, Ciago, Calliano, Faedo, Roveré, Cembra) distribuiti a coprire la gran parte delle aree vitate del Trentino tra i 120 ed i 550 m s.l.m.; in tali aree si è provveduto a campionare le uve a cadenza settimanale nell'ultimo mese prima della raccolta tecnologica.

● Nel 2018, invece, il campionamento si è limitato a due campionamenti pre-raccolta, a distanza di 7 giorni, in 12 tra le aree più rinomate e rappresentative per la coltura nei comuni di Roveré della Luna e di S. Michele all'Adige in Trentino, e nei limitrofi comuni di Magrè e Salorno in Alto Adige.

L'analisi dei precursori tiolici nei mosti, ottenuti a parità di condizioni di pressatura, è stata realizzata applicando il metodo in UHPLC proposto da Larcher *et al.* (2013), la componente terpenica è stata misurata in GC-MSMS secondo Paolini *et al.* (2018) mentre la composizione chimica di base è stata stimata in FTIR con un WineScan™ FT 120 Type 77310 (Foss Electric A/S Hillerød, Denmark) previamente calibrato con i metodi ufficiali.

RISULTATI E DISCUSSIONE

● La grande differenza sopra citata tra le annate 2014 e 2018 è resa particolarmente manifesta dagli andamenti, peraltro

coerenti con le attese, della composizione chimica di base riportati in Fig.1. La situazione acida particolarmente elevata e la limitatezza dei solidi solubili espressi attraverso il grado Brix nell'annata 2014 sono l'evidenza macroscopica delle difficili condizioni climatiche di freddo e piovosità dell'annata che hanno obbligato le cantine a raccolte precoci, a fronte di concreti arresti non superabili di maturazione causa la carenza di fotosintesi e il rischio di attacchi botritici.

● Mediamente, a raccolta tecnologica gli zuccheri erano al di sotto dei valori tipici varietali di ben 4-5 °Brix, mentre l'acidità titolabile - tradizionalmente molto bassa in GWT - era su valori più che doppi. Coerenti con le attese, i valori e gli andamenti

dell'azoto prontamente assimilabile in diminuzione con la maturazione (Nicolini *et al.* 2004 a), la cui componente di origine aminoacidica è tendenzialmente maggiore con l'avanzare della maturazione (Nicolini *et al.* 2004 b,c).

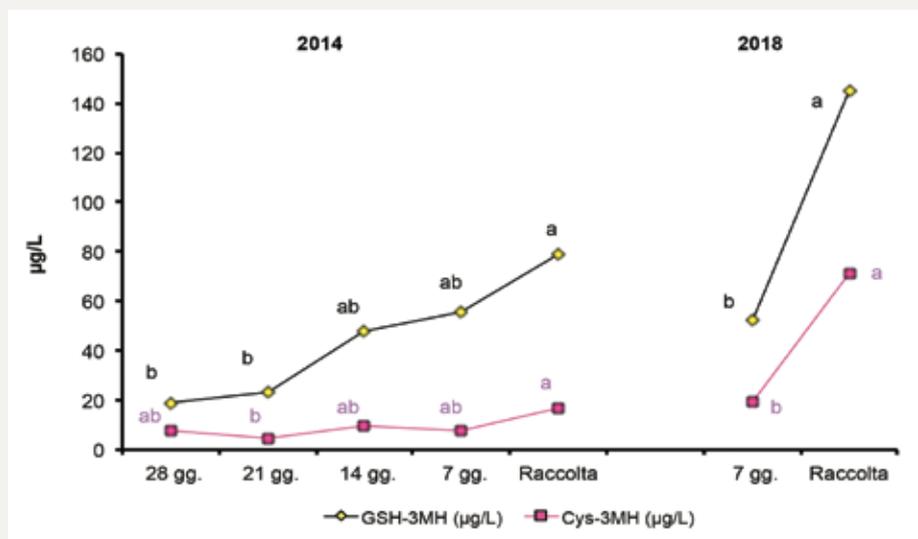
I precursori dei tioli varietali

● La Fig.2 mostra l'andamento, in crescita significativa in ambedue le annate, del GSH-3MH e del Cys-3MH, con un incremento medio rilevante in prossimità della raccolta tecnologica. Tale andamento conferma anche per il Traminer aromatico quanto già riscontrato per altre varietà, e specificatamente per la giapponese Koshu (Kobayashi *et al.* 2010), per il Sauvignon blanc (Roland *et al.* 2010c; Capone *et al.* 2011) e per il Grechetto (Cerreti *et al.* 2015).

● Con l'esclusione di un paio di campioni in cui è stato trovato - in concentrazione attorno ai 2 µg/L - il precursore cisteinilato del 4-mercapto-4-metilpentanone (Cys-4MMP), nessun altro precursore del 4MMP è stato trovato a livelli quantificabili in alcun campione di mosto; si conferma quindi nel GWT la limitatissima presenza dei precursori del 4MMP, che invece sono fortemente caratterizzanti il Sauvignon Blanc.

● La somma molare dei due precursori del 3MH misurati è riportata in Fig.3. Si osserva come nel 2014 la concentrazione dei precursori a raccolta sia stata su valori perlomeno comparabili se non mediamente maggiori di quelli della prima epoca di campionamento del 2018 che

Fig. 2 - Evoluzione dei valori medi del precursore glutationilato (GSH-) e cisteinilato (Cys-) del 3-mercaptoesano (3MH) nei mosti delle annate 2014 e 2018. [Lettere diverse contraddistinguono valori statisticamente diversi al test HSD di Tukey, $p < 0.05$].



aveva raggiunto un ben diverso tenore zuccherino; nel 2018, infatti, la prima epoca di raccolta aveva un grado Brix medio di 21.95 mentre la raccolta tecnologica 2014 ha dovuto essere realizzata con soli 18.74 °Brix, ossia più di 3 °Brix in meno.

La componente terpenica

● La somma delle forme libere e glicosilate di geraniolo, citronellolo, nerolo e linalolo - disponibile solo relativamente al 2018 - è stata di 337 ± 130 e 414 ± 191 µg/L rispettivamente nella prima e seconda epoca di campionamento. L'andamento in crescita dal primo al secondo momento di raccolta è sostanzialmente coerente con quanto atteso, tuttavia i valori osservati sono decisamente più bassi di quelli tipici per la varietà in territorio trentino. In questo, l'elevata produzione di uva dell'annata 2018 ha certamente giocato un ruolo rilevante e, complessivamente, penalizzante.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

● Le osservazioni sperimentali consentono di trarre qualche considerazione interessante. La prima è che l'evoluzione, in crescita con la maturazione, dei precursori dei cosiddetti tioli varietali sembra manifestarsi in buona parte in modo indipendente dalle condizioni dell'annata. Va da sé che il passaggio dai precursori al 3-mercaptoesanolo libero e all'acetato di mercaptoesile a seguito della fermentazione necessita dell'uso di adeguati ceppi di lievito.

● A questo riguardo non va dimenticato che, diversamente forse da quanto avviene per i precursori del 4-mercapto-4-metil-pentan-2-one, la gamma di ceppi "tiolici" disponibili sul mercato dotati di capacità liasica sui precursori del 3MH è piuttosto nutrita. Pare comunque che la differenza in termini di unità di flavour complessive fra i più comuni ceppi "tiolici" disponibili sia da ricondursi essenzialmente alla loro maggiore o minore capacità di acetilazione; nel caso da noi osservato riportato in Fig.4, ad esempio, i valori di 3MH e UF forniti dal ceppo 2 sono significativamente maggiori (Tukey test; $p < 0.05$) di quelli degli altri due ceppi.

● Analogamente, non va dimenticato che le eventuali scelte di nutrizione azota-

Fig. 3 - Valori medi e deviazione standard della somma molare dei precursori del 3-mercaptoesanolo nei mosti delle annate 2014 e 2018. [Lettere diverse contraddistinguono valori statisticamente diversi al test HSD di Tukey, $p < 0.05$].

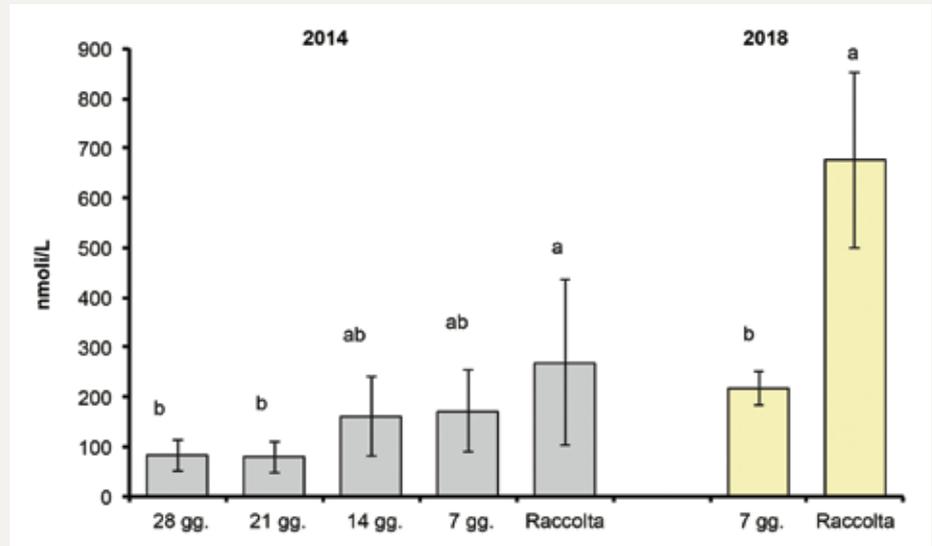
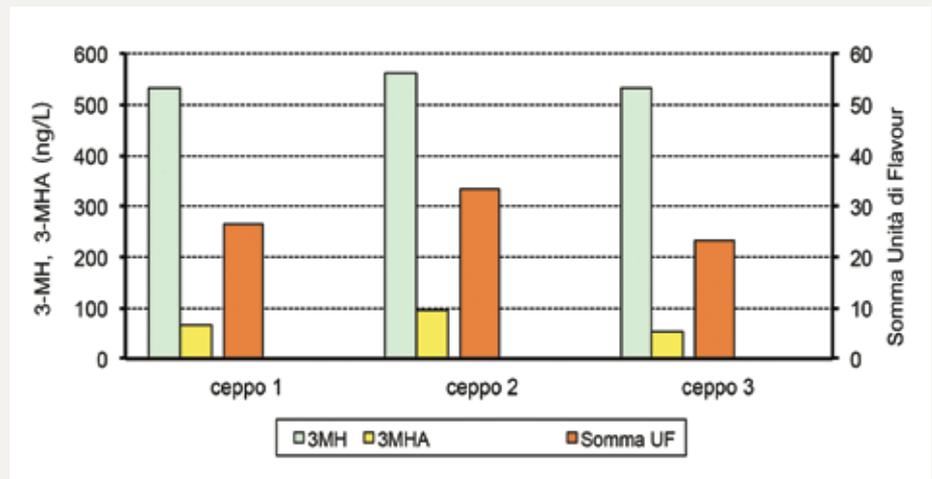


Fig. 4 - Valori medi in vino (N=6) di 3-mercaptoesanolo (3MH), di acetato di 3-mercaptoesile (3MHA) e della somma delle unità di flavour (UF) conseguentemente all'uso in fermentazione di 3 diversi ceppi di lievito su 6 mosti differenti.



ta fatte a livello di mosti impattano nella formazione fermentativa dei tioli varietali e che, comunque, l'acetato di mercaptoesile soggiacerà nel tempo all'idrolisi acida, con conseguente perdita parziale della nota fruttato-agrumata e mantenimento in sottofondo della componente, un poco più vegetale-verde, del 3MH.

● Un'ulteriore considerazione relativamente all'andamento di crescita dei precursori è che questo sembra avvenire e raggiungere concentrazioni tecnologicamente interessanti anche in annate piuttosto sfavorevoli in termini climatici, come nel 2014, o comunque sub-ottimali in termini di accumulo terpenico, come nel 2018. Ne deriva che, in tali situazioni, la possibilità di accedere alla riserva aromatica tiolica può essere fondamentale per incrementare alcune note da agrumi, tipo pompelmo, che sono associate ad essa

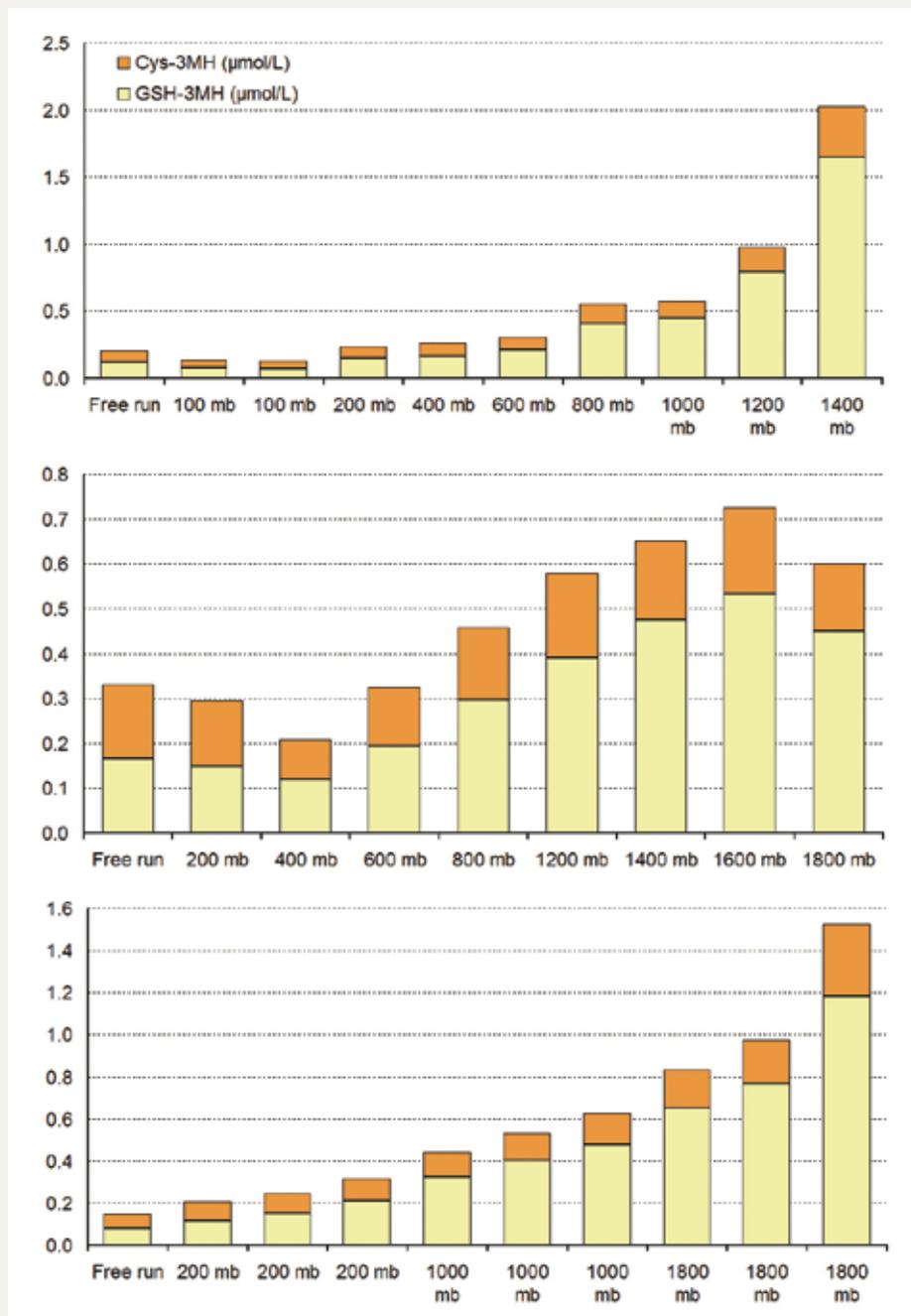
e contribuiscono alla tipicità percepita - benché prevalentemente terpenica - del Traminer aromatico. In tali annate, poi, sembra essere di particolare importanza riuscire a sfruttare, attraverso un'adeguata gestione delle modalità di pressatura, le disponibilità aromatiche presenti nelle bucce; questo, non solo relativamente alle componenti varietali terpeniche, norisoprenoidiche e sesquiterpeniche (Nicolini *et al.* 2013), ma anche relativamente ai precursori tiolici (Fig.5; Nicolini *et al.* 2017). Il 50% della quantità totale di questi ultimi è infatti presente nel 5% finale di mosto ottenuto applicando normali condizioni di pressatura industriale.

● Nel complesso, quindi, il giusto sfruttamento delle note tioliche correlate al 3-mercaptoesanolo e al suo acetato nel caso del Traminer aromatico andrà gestito dall'enologo con sapiente maestria. ■

BIBLIOGRAFIA

- Bottura M. (2015). Andamento climatico 2014 in Trentino. In: Rapporto CTT 2014, 8-9. <https://www.fmach.it/CTT/Pubblicazioni/Rapporti-di-attivita/Rapporto-2014>.
- Bottura M. (2019). Andamento climatico 2018. In: Rapporto CTT 2018, 16-17. <https://www.fmach.it/CTT/Pubblicazioni/Rapporti-di-attivita/Rapporto-2018>.
- Capone D.L., Sefton M.A., Jeffery W. (2011). Application of a modified method for 3-mercaptohexan-1-ol determination to investigate the relationship between free thiol and related conjugates in grape juice and wine. *J. Agric. Food Chem.* 59, 4649-4658.
- Cerreti M., Esti M., Benucci I., Liburdi K., de Simone C., Ferranti P. (2015). Evolution of S-cysteinylated and S-glutathionylated thiol precursors during grape ripening of *Vitis vinifera* L. cvs Grechetto, Malvasia del Lazio and Sauvignon Blanc. *Aus. J. Grape Wine Res.* 21, 411-416.
- Concejero B., Peña-Gallego A., Fernandez-Zurbano P., Hernández-Orte P., Ferreira V. (2014). Direct accurate analysis of cysteinylated and glutathionylated precursors of 4-mercapto-4-methyl-2-pentanone - and 3-mercaptohexan-1-ol in must by ultrahigh performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 812, 250-257.
- Dubourdieu D., Tominaga T. (2009). Polyfunctional Thiol Compounds. In: M. Victoria Moreno-Arribas and M. Carmen Polo (Eds.), *Wine Chemistry and Biochemistry*. Springer, New York, NY, pp. 275-293.
- Kobayashi H., Takase H., Kaneko K., Tanzawa F., Takata R., Suzuki S., Konno T. (2010). Analysis of S-3-(Hexan-1-ol)-Glutathione and S-3-(Hexan-1-ol)-l-Cysteine in *Vitis vinifera* L. cv. Koshu for Aromatic Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 61, 176-185.
- Larcher R., Nicolini G., Tonidandel L., Román Villegas T., Malacarne M., Fedrizzi B. (2013). Influence of oxygen availability during skin-contact maceration on 3-mercaptohexan-1-ol precursor formation in Mueller Thurgau and Sauvignon blanc grapes. *Aus. J. Grape Wine Res.* 19, 342-348.
- Nicolini G., Versini G., Larcher R. (2004a). Status of yeast assimilable nitrogen in Italian grape musts, and effect of variety, ripening and vintage. *Vitis* 43(2), 89-96.
- Nicolini G., Versini G., Corradin L., Larcher R., Berretta C., Olivari A., Eccli E. (2004b). Misura dell'azoto prontamente assimilabile dal lievito nei mosti d'uva ed esempi di applicazione. *Riv. Vitic. Enol.* 57(1), 5-21.
- Nicolini G., Larcher R., Eccli E. (2004c). L'azoto prontamente assimilabile dai lieviti nei mosti d'uva. *L'Informatore agrario* 60(34), 83-86.
- Nicolini G., Román T., Moser S., Tonidandel L., Raveane L., Barchetti D., Larcher R. (2013). Frazionamento degli aromi durante la pressatura del Traminer aromatico. *L'Enologo* 49(3), 77-86.
- Nicolini G., Tonidandel L., Celotti E., Larcher R., Román T. (2017). In berry distribution and extraction of thiol precursors in Gewürztraminer. In: 40th World Congress of Vine and Wine, 2017-1550. Sofia (BG), 29.05-02.06.2017.
- Nicolini G., Malossini U., Tonidandel L., Román T. (2019). Differenze clonali nella dotazione di precursori dei tioli varietali in Gewürztraminer. <http://hdl.handle.net/10449/55795>.
- Paolini M., Tonidandel L., Moser S., Larcher R. (2018). Development of a fast gas chromatography-tandem mass spectrometry method for volatile aromatic compound analysis in oenological products. *J. Mass Spectrom.* 53, 801-810.

Fig. 5 - Concentrazione di precursori del 3-mercaptoesano in frazioni successive ottenute a pressione [mbar] crescente in condizioni di pressatura industriale di partite di uva differenti.



- Roland A., Schneider R., Le Guernevé C., Razungles A., Cavelier F. (2010a). Identification and quantification by LC-MS/MS of a new precursor of 3-mercaptohexan-1-ol (3MH) using stable isotope dilution assay: Elements for understanding the 3MH production in wine. *Food Chem.* 121, 847-855.
- Roland A., Vialaret J., Moniatte M., Rigou P., Razungles A., Schneider R. (2010b). Validation of a nano-liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the identification and the accurate quantification by isotopic dilution of glutathionylated and cysteinylated precursors of 3-mercaptohexan-1-ol and 4-mercapto-4-methylpentan-2-one in white grape juices. *J. Chromatography A* 1217, 1626-1635.
- Roland A., Vialaret J., Razungles A., Rigou P., Schneider R. (2010c). Evolution of S-Cysteinylated and S-Glutathionylated Thiol Precursors during Oxidation

- of Melon B. and Sauvignon blanc Musts. *J. Agric. Food Chem.* 58, 4406-4413.
- Román T., Tonidandel L., Larcher R., Celotti E., Nicolini G. (2018). Importance of polyfunctional thiols on semi-industrial Gewürztraminer wines and the correlation to technological treatments. *European Food Res. Technol.* 244, 379-386.
- Román Villegas T., Tonidandel L., Fedrizzi B., Larcher R., Nicolini G. (2016). Novel technological strategies to enhance tropical thiol precursors in winemaking by-products. *Food Chem.* 207, 16-19.

Ringraziamenti

Si ringraziano per la collaborazione la Cantina Sociale di Roveré della Luna e Cavit s.c.