

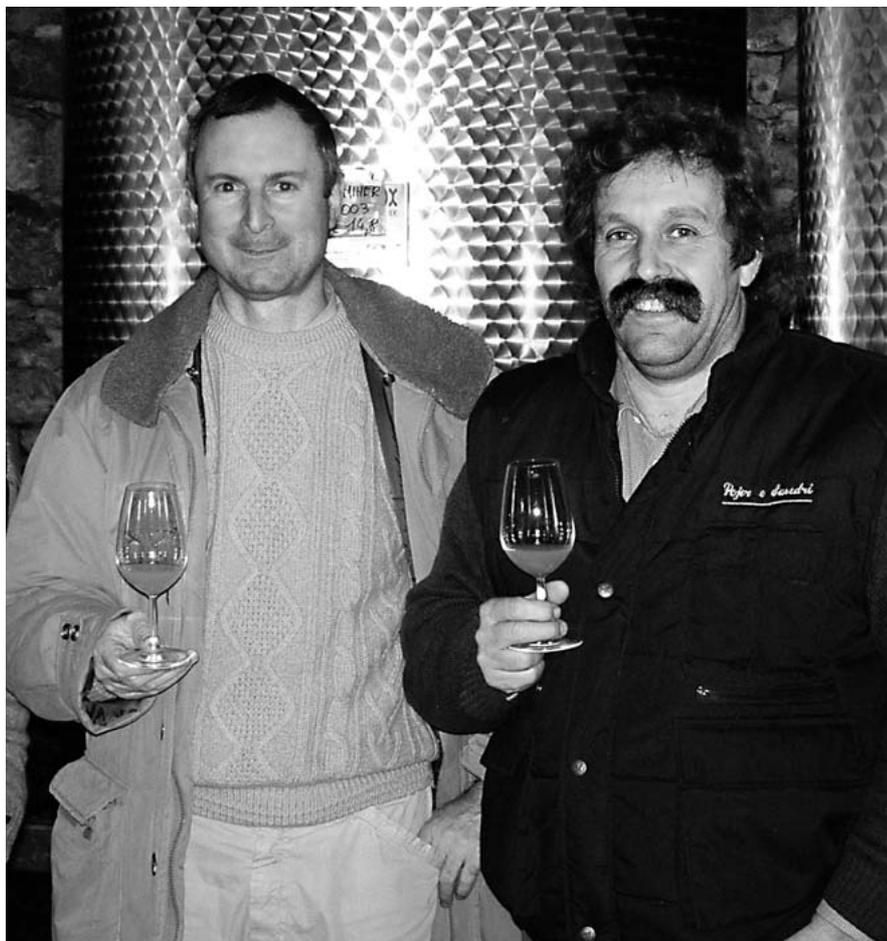
DOCUMENTO
TECNICO

***Fulvio Mattivi**
***Giuseppe Versini**
***Urška Vrhovsek**
****Mario Pojer**
*****Marco Zanoni**

*Istituto Agrario di San Michele
all'Adige (TN)

**Azienda Agricola Pojer &
Sandri, Faedo (TN)

***Azienda Agricola Maso Furlì,
Pressano di Lavis (TN)



Da sinistra:
F. Mattivi e
M. Pojer

UN METODO INNOVATIVO DI PRESSATURA IN PRESSIONE POSITIVA SOTTO GAS INERTE

La pressatura sotto gas inerte permette di produrre dei mosti di qualità superiore, completamente protetti dalle ossidazioni enzimatiche in fase fermentativa. Permette una estrazione efficace dei composti organoletticamente attivi e degli antiossidanti localizzati nella buccia. Un primo consuntivo su questa nuova tecnica di lavorazione delle uve.

Introduzione

Ossigeno e vino bianco. L'ossigeno è un elemento indispensabile per la vita, ma solo fino a quando le sue concentrazioni sono sotto controllo. Infatti, ad alte concentrazioni esso è estremamente nocivo, tanto che gli organismi viventi hanno dovuto sviluppare una serie di sistemi di protezione per mantenerne sotto controllo le forme attivate, causa del danno ossidativo. L'ossigeno può indurre la trasformatio-

ne ed il deterioramento di bevande ed alimenti: in enologia, il contatto tra vino ed ossigeno durante la lavorazione e l'affinamento risulta cruciale per definire le caratteristiche del prodotto ottenuto.

La gestione del contatto con l'ossigeno può essere abbastanza flessibile nel caso del vino rosso, protetto dalla presenza di abbondanti concentrazioni di antiossidanti della classe dei polifenoli, che sono in grado di neutralizzare gli effetti negativi dei radicali liberi dell'ossigeno

(Rigo et al, 2000). La presenza non sufficientemente controllata dell'ossigeno può invece risultare particolarmente critica nella vinificazione in bianco, che presenta un basso contenuto di antiossidanti. La scelta delle modalità di protezione dall'ossigeno rappresenta in questo caso uno dei fattori principali per definire lo stile del vino (Fig. 1).

Nel corso degli anni la tecnica enologica ha proposto l'utilizzo di processi estremamente differenziati, che



Tab. 1 - Comparazione del contenuto di polifenoli nei vini Muller-Thurgau prodotti dallo stesso vigneto con diverse tecniche

Anno	Polifenoli totali	Flavanoli (cat., mg/L)	Acido trans-caftarico	Acido cis-p-cutarico	GRP	Acido-trans-p-cutarico	Acido trans-fertarico	Acido trans-caffeico	Acido trans-cumarico	Acido trans-ferulico	Somma HCA	Note
1980	97	10	2,75	0,71	0,00	2,58	0,51	1,06	1,95	0,54	10,1	pressa meccanica
1981	102	9	2,83	0,91	0,00	2,95	0,53	1,11	1,92	0,70	11,0	pressa meccanica
1983	108	5	1,45	0,76	2,12	0,00	0,60	0,79	1,88	0,68	8,3	solfitazione ritardata
1989	62	4	2,82	0,65	0,00	2,16	0,63	0,58	1,27	0,31	8,4	pressa pneumatica
1990	79	6	3,55	0,67	2,79	0,00	0,61	0,59	1,15	0,35	9,7	solfitazione ritardata
1992	85	2	3,14	0,95	0,00	1,56	0,58	0,54	1,44	0,36	8,6	solfitazione ritardata
1993	73	4	2,06	0,58	2,06	0,00	0,81	0,46	1,19	0,41	7,6	solfitazione ritardata
1994	80	4	3,03	0,97	3,22	0,00	1,34	0,00	0,96	0,45	10,0	solfitazione ritardata
1995	110	16	5,09	1,12	4,74	0,00	1,44	0,00	1,02	0,34	13,8	acido ascorbico
1996	115	16	2,65	1,30	5,43	0,00	0,78	0,48	1,25	0,57	12,5	acido ascorbico
1998		11,2	4,04	0,96	1,42	1,27	1,41	0,55	1,06	0,54	11,3	acido ascorbico
1999		21,3	5,52	0,87	0,00	1,25	0,74	0,54	0,77	0,21	9,9	acido ascorbico
2000		33,9	18,50	1,74	1,27	3,23	1,37	0,81	0,64	0,24	27,8	ottimizzazione riduzione
2001		31,6	22,64	2,14	1,97	3,59	1,34	0,68	0,34	0,15	32,9	ottimizzazione riduzione
2002	154	40,7	26,46	2,12	1,15	4,93	1,12	0,94	0,60	0,14	37,5	iper-riduzione sotto azoto
2003	142	29,1	22,41	2,11	1,36	3,76	1,27	0,69	0,22	0,19	32,0	iper-riduzione sotto azoto
2002(*)	128	24,0	29,06	3,01	2,31	4,90	0,92	0,31	0,00	0,00	40,5	inertizzato con azoto-1
2002(*)	121	21,5	21,09	2,38	2,95	2,69	0,94	0,28	0,00	0,00	30,3	testimone in riduzione-1
2002(*)	120	36,6	31,64	3,15	2,19	5,93	0,93	0,29	0,00	0,00	44,1	inertizzato con azoto-2
2002(*)	99	24,3	25,08	3,05	2,51	4,00	0,95	0,26	0,00	0,00	35,9	testimone in riduzione-2

(*) vinificazione sperimentale

Schema 1 - Forme attivate dell'ossigeno

La riduzione dell'ossigeno ad acqua richiede il progressivo trasferimento di quattro elettroni, generando tre forme intermedie di elevata reattività – radicale anione superossido [$^{\circ}\text{O}_2^-$], acqua ossigenata [H_2O_2] e radicale idrossile [$^{\circ}\text{OH}$] - secondo il seguente schema:

Schema 1 $\text{O}_2 \rightarrow ^{\circ}\text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow ^{\circ}\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

spaziano dai sistemi di stabilizzazione per ossidazione, quali la iperossigenazione, fino a sistemi di vinificazione in riduzione, finalizzati a preservare la espressione di particolari aromi varietali, tecniche ormai largamente diffuse nella vinificazione del Sauvignon Blanc e di altre varietà, per incrementare la nota apportata dagli aromi solforati varietali.

La scelta della tecnica di vinificazione iniziale condiziona anche la attitudine del prodotto ottenuto verso i successivi trattamenti (affinamento in barrique, conserva-

zione sui lieviti, rifermentazione, etc.) che devono essere coerenti alle impostazioni iniziali, particolarmente nel caso dei vini ottenuti in riduzione che vanno in generale protetti dal contatto con l'ossigeno anche durante l'invecchiamento.

Le tecnologie consolidate

Caratteristiche dei vini ottenuti con la tecnologia corrente. Le tecniche attualmente disponibili permettono di produrre svariati stili diversi di vini di elevata qualità e sono ampiamente collaudate. Non esiste naturalmente uno schema valido per tutte le situazioni, dato che ciascuna tecnica ha specifici vantaggi e limitazioni, a cui si vuole brevemente accennare in questo capitolo.

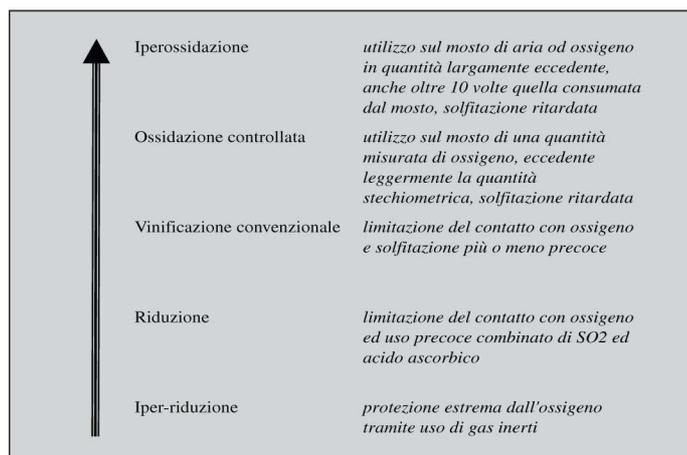
Le tecniche ossidative impoveriscono il vino dal mo-

mento che eliminano dal mosto, in fase precoce, i componenti più ossidabili dell'uva. Gli acidi cinnamici vengono infatti quasi completamente rimossi dai vini in caso di iperossidazione con volumi largamente eccedenti di ossigeno, indicativamente sopra ai 400 mg/L (Nicolini et al., 1991). Nei mosti iperossidati è stata osservata una diminuzione dei composti all'origine della nota da fruttato di origine fermentativa e dovuta sia agli acetati che agli esteri (Nicolini et al., 1991). Anche il 4-vinilfenolo ha tenori limitati, a causa della rimozione ossidativa del diretto precursore, che è l'acido p-cumarico libero (Grando et al., 1993). Contrariamente all'opinione corrente, non c'è invece evidenza sperimentale di un effetto ossidativo sui terpeni: è stato osservato che i monoterpenoli non vengono asportati dal processo di iperossigenazione di



Tab. 2 - Comparazione del contenuto di polifenoli in vini Sauvignon Blanc e Traminer Aromatico prodotti in iper-riduzione con azoto o anidride carbonica

Azienda	Gas usato	Anno	Varietà	Indice di vanillina (catechina, mg/L)	Acido trans-caftarico	Acido cis-p-cutarico	GRP	Acido-trans-p-cutarico	Acido trans-fertarico	Acido trans-caffeico	Acido trans-p-cumarico	Acido trans-ferulico	Somma ICT
A	CO2	2002	Sauvignon Blanc	16,0	31,16	2,83	4,37	5,10	0,66	0,85	0,19	0,00	45,16
A	N2	2002	Sauvignon Blanc	15,0	39,95	2,35	3,92	6,52	0,64	0,86	0,26	0,00	54,50
A	CO2	2002	Traminer Aromatico	6,9	0,17	0,73	8,30	0,32	1,16	0,00	0,11	0,20	10,99
A	TEST	2002	Traminer Aromatico	1,4	0,14	0,58	5,90	0,24	1,10	0,17	0,10	0,19	8,42
B	N2	2002	Traminer Aromatico (Faedo)	16,5	9,54	0,70	1,11	1,09	0,51	0,47	0,00	0,00	13,42
B	N2	2002	Traminer Aromatico (Coveli)	16,5	11,11	0,82	1,21	1,68	0,50	0,31	0,00	0,00	15,63
B	N2	2003	Traminer Aromatico	37,8	28,06	1,94	1,82	3,41	1,85	3,51	0,64	0,68	41,91

Fig. 1 - Principali stili di vinificazione in bianco. La freccia indica livelli crescenti di contatto con l'ossigeno

mosti delle cv. Muscadelle, Sauvignon e Semillon (Doubourdieu e Lavigne, 1990). Semplificando, si può affermare che le tecniche ossidative sono volte a stabilizzare il vino attraverso la sottrazione dal mosto dei composti causa di instabilità, a scapito però della qualità varietale del vino. È una scelta giustificata particolarmente per prodotti fortemente marcati dalla tecnologia e dagli aromi secondari prodotti durante l'affinamento, quali vini spumanti, liquorosi o affinati in barrique.

Tecniche ossidative meno

spinte, quali l'ossidazione controllata, sono state approfonditamente studiate dai ricercatori dell'Università di Udine. In laboratorio si può produrre una ossidazione controllata del mosto con bassi livelli di ossigeno (26-44 mg/L), mentre in cantina il mosto non solfitato è già in partenza fortemente stabilizzato e la ossigenazione dovrebbe avere il ruolo di completare la stabilizzazione (Zirioni et al, 2000). La tecnica però non è di semplice applicazione in quanto il dosaggio varia secondo la composizione della varietà. Inoltre, l'interruzione del trattamento o la solfitazione precoce sembrano controindicate.

La vinificazione in bianco convenzionale, nelle sue diverse varianti, è di uso corrente per la produzione di vini anche di elevata qualità, ma non è in grado di far esprimere compiutamente tutte le varietà. Inoltre, il decorso delle reazioni ossidative causa inevitabilmente un consumo di anidride solforosa sia per ossidazione della stessa, che indirettamente per formazione di composti che si combinano con essa. Nella vinificazione convenzionale è quindi richiesto un uso importante di anidride solforosa per mantenere la presenza di

una frazione tecnologicamente attiva, mentre sarebbe preferibile contenerne maggiormente l'uso per ragioni salutistiche.

La vinificazione in riduzione

La vinificazione in riduzione in presenza di acido ascorbico ed anidride solforosa è una tecnica che enfatizza alcuni aspetti aromatici del vino, in particolare quelli legati ai composti solforati varietali a 6 atomi di carbonio, tipici del Sauvignon Blanc, caratterizzati da note floreali da ginestra, pompelmo, frutto della passiflora, e con soglie olfattive estremamente basse (0,8 ng/L per il 4-mercapto-3-metil-pentan-2-one, 4-MMP). Il 4-MMP ed il 3-mercaptoesano (3-MH) sono aromi fondamentali anche per altri vini quali il Traminer aromatico ed i Moscati e Riesling alsaziani, e sono considerati importanti anche per diverse altre varietà (Petit Manseng, Grand Manseng, Arvine, Colombard, Chenin Blanc, Scheurebe) e per i vini rosati e rossi prodotti con le varietà bordolesi (Ribereau-Gayon et al., 1998). Sembra pertanto che si possano considerare dei



Tab. 3 - Comparazione del contenuto di composti volatili nei vini Müller-Thurgau 2002 prodotti dallo stesso vigneto con diverse tecniche (analisi dicembre 2002)

Composti (mg/L)	MT 2002 test prova 1	MT 2002 N2 prova 1	MT 2002 test prova 2	MT 2002 N2 prova 2
metanolo	31,7	29,3	25,3	24,6
1-propanolo	15,0	14,2	11,5	10,0
2-metilpropanolo	25,1	18,4	21,4	28,4
2-metilbutanolo	41,0	33,1	31,0	37,4
3-metilbutanolo	216,0	195,1	168,9	192,1
Alcoli superiori totali	297,1	260,8	232,8	267,9
acetaldeide	25,7	28,5	15,8	16,3
acetato etile	41,0	40,2	40,6	35,5
composti (ug/L)				
oss linalolo furanico trans	1,8	1,8	2,1	3,7
oss linalolo furanico cis	0,30	0,5	< 1	< 1
oss linalolo piranico trans	15	17	18	20
oss linalolo piranico cis	3,7	3,8	2,9	4,2
linalolo	36	38	34	44
a - terpineolo	10	11	9,7	13
citronellolo	11	8,3	6,9	6,5
nerolo	0,8	0,9	< 1	< 1
Geraniolo	11	11	13	11
HO diolo (I)	436	474	695	688
HO trienolo	26	12	24	38
Somma (HO-di+Ho tr)	462	486	720	726
alcol benzilico	11	10	15	12
Alcol B-feniletilico	56000	49000	41300	53700
esanolo	1607	1245	2286	1568
trans 3-esenolo	162	113	123	106
cis 3-esenolo	44	43	69	55
trans 2-esenolo	< 1	1,6	1,2	< 1
cis 2-esenolo	4,1	3,1	2,4	2,0
acetato isobutile	77	52	67	76
acetato isoamile	4271	4187	4137	3318
acetato n-esile	224	183	546	295
acetato B-feniletilico	685	685	712	834
butirrato di etile	270	305	251	211
capronato di etile	673	900	894	791
caprilato di etile	1071	1313	1359	1191
caprato di etile	298	398	401	335
acidi isovalerianici	786	682	671	784
acido capronico	3314	4233	4126	3662
acido caprilico	6315	8273	8077	7847
acido caprico	1847	2608	2746	2460
4-vinilfenolo	433	350	527	587
4-vinilguaiacolo	195	125	188	177
N-3-(metilbutil) acetamide	1036	662	195	185
4-OH-butirr. Etile	2161	2049	1720	2176

composti semi-ubiquitari, che possono quindi concorrere all'aroma di molte varietà, anche se a causa delle difficoltà nell'analisi i dati compositivi per le diverse varietà sono scarsi o assenti.

I composti solforati del

Sauvignon Blanc esistono nel mosto in forma legata come tioeteri della cisteina, e vengono liberati in parte con formazione dei mercaptani liberi durante la fermentazione alcolica (Tominaga et al., 1998). Il 3-mercapto-esanolo

è presente nella buccia e nel mosto in forma coniugata con il glutatione, che per idrolisi enzimatica può trasformarsi nel coniugato con la cisteina (Peyrot des Gachons et al., 2002). E' importante osservare che i precursori del 4-MMP nel Sauvignon Blanc sono in buona parte localizzati nella buccia, e vengono incrementati dalla macerazione, specie se a bassa temperatura. La liberazione del 4-MMP dai suoi precursori (tioeteri) è promossa per via chimica dall'acido ascorbico e, durante la fermentazione, dal lievito. Gli altri fattori importanti sono il rame, che deve essere inferiore a 2,5 mg/L nel mosto, ed il grado di protezione dall'ossigeno, dal momento che i tioli liberati durante la fermentazione reagiscono preferenzialmente con i chinoni residui nel mosto (Darriet, 1994).

Acido ascorbico e solforosa

La vinificazione in riduzione con il solo acido ascorbico è sconsigliata in enologia, in quanto esso riduce inizialmente il potenziale redox, ma in seguito agisce nel vino come pro-ossidante. Infatti l'acido ascorbico, in presenza di catalizzatori metallici, favorisce l'attivazione dell'ossigeno che viene convertito in anione superossido (Scarpa et al., 1983; Rigo et al., 1985) che tende a reagire immediatamente secondo lo Schema 1, producendo acqua ossigenata.

L'acqua ossigenata in presenza di acido ascorbico e catalizzatori metallici quali gli ioni ferro e rame può inoltre generare il radicale idrossile (Halliwell, 1996).

Nella pratica quindi, la vinificazione in riduzione come oggi praticata necessita della presenza, assieme all'acido ascorbico, di anidride solforosa che è in grado di neutralizzare la formazione di queste tre specie reattive dell'ossigeno.

Anche i polifenoli presenti nel vino possono però agire in competizione con l'anidri-



Tab. 4 - Comparazione del contenuto di composti volatili nei vini Müller-Thurgau prodotti dal vigneto Palai con diverse tecniche (analisi dicembre 2002)

Annata	2000 (*)	2001 (*)	2002 (§)	2003 (§)
composti (mg/L)				
metanolo	32	28	27	24
1-propanolo	17,6	14,1	13,1	10,6
2-metilpropanolo	18,4	21,8	24,2	20,9
2-metilbutanolo	28,2	30,0	30,5	34,5
3-metilbutanolo	166,5	175,5	172,7	177,6
Alcoli superiori totali	230,7	241,4	240,6	243,5
acetaldeide	23,7	25,5	22,5	24,8
acetato etile	28,0	43,5	26,2	24,9
composti (ug/L)				
linalolo	68	74	64	47
a - terpineolo	71	52	55	19
citronellolo	3,1	5,0	2,4	5,6
geraniolo	14	13	8,8	8,7
HO diolo (I)	355	389	503	167
HO trienolo	45	38	89	65
alcol benzilico	16	31	45	24
alcol B-feniletile	34700	46000	57200	53500
esanolo	1787	1691	1040	993
trans-3-esenolo	126	130	86	115
cis 3-esenolo	58	61	34	17,0
trans 2-esenolo	2,1	< 1	< 1	< 1
cis 2-esenolo	5,2	2,2	2,0	< 1
acetato isobutile	29	49	34	28
acetato isoamile	1701	3309	933	1289
acetato n-esile	91	153	35	80
acetato B-feniletile	308	607	247	325
butirrato di etile	341	353	231	112
capronato di etile	1013	952	611	481
caprilato di etile	1494	1376	835	905
caprato di etile	297	326	147	214
acidi isovalerianici	576	748	542	840
acido capronico	4978	5219	3500	3350
acido caprilico	8600	8937	6953	6616
acido caprico	1840	2250	1094	1862
4-vinilfenolo	10	8,8	30	82
4-vinilguaiacolo	21	22	20	102
N-(3-metilbutil) acetamide	613	435	972	302
4-OH-butirrato di etile	193	340	188	334

(*) analisi dicembre 2002 - (§) analisi agosto 2004

de solforosa, in quanto sono anch'essi in grado di reagire con l'anione superossido generando a loro volta una specie radicalica, il semichinone [^oQH], la cui presenza come radicale di elevata stabilità è stata dimostrata nel vino rosso (Rossetto et al., 2001). In presenza di ossigeno, il semichinone può andare incontro a reazioni di oligomerizzazione con complessivo effetto antiossidante (Bors, 2000),

oppure ciclare attraverso una serie di reazioni radicaliche a catena (Singleton, 1987), con produzione di acqua ossigenata ed effetto pro-ossidante. L'acqua ossigenata generata in queste reazioni interagisce sia con i polifenoli stessi che con gli altri componenti del vino, ad esempio formando acetaldeide per ossidazione dell'etanolo. Inoltre, l'ossidazione dei polifenoli è autocatalitica, per cui un vino che

inizia ad imbrunire tende ad accelerare il suo deterioramento (Singleton, 1987).

Di conseguenza, è prassi consolidata in enologia quella di tenere sotto controllo la concentrazione dei composti polifenolici nei vini bianchi, particolarmente se a pH elevato. La loro presenza eccessiva è vista come un fatto potenzialmente destabilizzante che può innescare fenomeni di imbrunimento e maderizzazione durante la conservazione.

I fenomeni ossidativi

Per questo fenomeno non è ancora stato trovato un rimedio efficace: infatti, se la vinificazione in riduzione riesce a garantire una buona protezione dalle ossidazioni enzimatiche in fase fermentativa, è però stato osservato che la presenza contemporanea di acido ascorbico ed anidride solforosa non assicura nel tempo un effetto complessivo antiossidante, ed anzi la presenza di acido ascorbico può indurre nel corso dell'invecchiamento del vino il passaggio da una iniziale fase protettiva ad una seconda fase pro-ossidante (Peng et al., 1998), sconsigliando quindi l'uso dell'acido ascorbico per vini destinati ad un medio o lungo invecchiamento.

Una ulteriore limitazione della vinificazione in riduzione è che - a causa del rapido dilavamento degli antiossidanti dalle uve nel mosto fiore - lascia comunque completamente aperto il problema della protezione dei componenti delle uve dalla ossidazione durante la pigiatura e nelle frazioni di pressatura, operazione che viene normalmente effettuata con aria ambientale, contenente circa il 21% di ossigeno. La sostituzione di questo ossigeno con un gas inerte può rappresentare un punto importante per conseguire condizioni ancora più protette, per le quali può essere proposto il nome di vinificazione in iper-riduzione tramite uso di gas inerti.



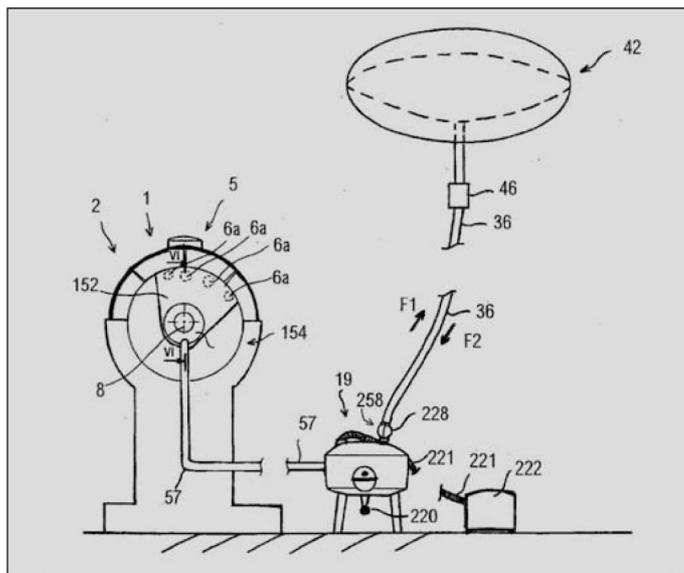
La protezione con gas inerti

La vinificazione in iper-riduzione tramite inertizzazione con azoto, argon od anidride carbonica della fase di pressatura, può quindi essere di particolare interesse per ottenere delle frazioni di pressatura di qualità superiore, utilizzabili per assicurare una estrazione efficace dei composti organoletticamente attivi, che risultano maggiormente localizzati nella buccia. La messa a punto di questa tecnica è molto recente, e la valutazione della sua applicabilità ed utilità in enologia è quindi ad oggi solo minimamente esplorata.

A partire dal 2002, grazie ad alcune brillanti intuizioni di Mario Pojer e Marco Zanoni, un enologo ed un vignaiolo trentini, sono stati risolti i principali problemi operativi, e la pressatura in pressione positiva sotto gas inerte è diventata, per la prima volta, applicabile con estrema efficienza in scala industriale, adattando opportunamente delle presse pneumatiche largamente diffuse in enologia. Si tratta di una configurazione che va in una diversa direzione rispetto alla pressatura sottovuoto per aspirazione, già diffusa industrialmente. Questa ultima infatti punta alla limitazione della macerazione operando velocemente ed a bassa pressione, mai superiore a quella atmosferica, limitando in tal modo le estrazioni dalle parti solide (Delpiano, 1992). Inoltre, la nuova soluzione in pressione positiva qui discussa integra un sistema originale di riciclo del gas inerte, cruciale per l'economicità del sistema.

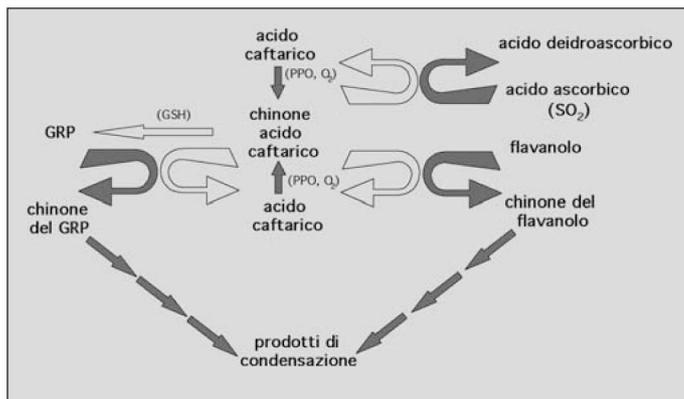
Dal punto di vista meccanico, i punti chiave di questa innovazione, coperta da brevetto (Pojer et al., 2002), sono essenzialmente due (Fig. 2): il primo riguarda l'introduzione di un serbatoio a volume variabile dove il gas inerte utilizzato durante le lavorazioni viene trasferito quando non serve alla pressa, e da dove viene rapidamente

Fig. 2 - Schema esemplificativo di un impianto brevettato per la pressatura sotto gas inerte



Su gentile concessione di Mario Pojer e Marco Zanoni. Legenda: 1, pressa pneumatica; 42, serbatoio a volume variabile gas inerte; 222 pompa da vuoto; 19 serbatoio intermedio (autoclave)

Fig. 3 - Reazioni degli acidi cinnamici (caftarico e p-cutarico) e dei flavanoli (catechine e proantocianidine) in presenza di polifenolossidasi (PPO) ed ossigeno



Legenda: frecce piene, ossidazione; frecce bianche, riduzione; GSH, glutatione

reimpresso in pressa quando richiesto. Si tratta quindi di un contenitore compensatore di gas, una specie di polmone che permette di sostituire con gas inerte l'atmosfera della pressa durante il ciclo di pressatura. Il secondo punto critico è costituito da un sistema di aspirazione sottovuoto in grado di evacuare completamente la pressa e tutte le tubazioni di raccordo e di servizio, ed anche di strappare l'aria dal mosto, in modo da asportare l'ossigeno atmosferico prima di immettere il gas inerte, al fine di mantenere l'atmosfera priva

di ossigeno e da preservare la purezza del gas utilizzato.

Il circuito del mosto in uscita dalla pressa è chiuso e collegato ad una autoclave che comunica sia con il contenitore compensatore di gas che con la pompa da vuoto (Fig. 2). Una volta scaricata l'aria tramite il circuito da vuoto, il circuito dalla pressa viene messo in collegamento con il serbatoio compensatore già saturo di gas inerte.

Questa soluzione, apparentemente semplice, configura in realtà un forte passo in avanti rispetto agli impianti fin qui disponibili, in quanto

permette di abbattere drasticamente l'ossigeno presente, a valori sempre sotto lo 0.9% fin dalle prime configurazioni pilota in scala di cantina condotte nel 2002. Il sistema, lavorando in pressione positiva, permette di produrre vini bianchi arricchiti particolarmente nella frazione dei composti localizzati nella buccia e concentrati nelle frazioni di pressatura, protette grazie alla atmosfera inerte. Inoltre, il sistema chiuso permette di condurre i numerosi cicli di pressatura riciclando continuamente lo stesso gas inerte, e quindi riduce drasticamente gli ingenti costi per la produzione dei gas inerti necessari al processo (al momento quantificabili indicativamente ad esempio in circa 3 Euro/m³ per l'azoto in bombole).

E' iniziato quindi un periodo di intensa sperimentazione che ha coinvolto sia le cantine aziendali che l'Istituto Agrario di San Michele.

In questo lavoro presentiamo, per mezzo di alcuni esempi di vinificazione in iper-riduzione realizzati in scala industriale nelle vendemmie 2002 e 2003, il percorso di validazione effettuato e discutiamo le possibili implicazioni per la qualità dei vini ottenuti.

I marker di processo

Acidi cinnamici. Al fine di validare i risultati ottenuti nelle prove di cantina, era necessario individuare degli opportuni marker di processo in grado di misurare con precisione il grado di protezione dalle ossidazioni ottenuto nel processo sperimentale. Gli acidi cinnamici, che sono la principale classe chimica di antiossidanti fenolici presenti nei vini bianchi, rappresentano a nostro avviso uno strumento di indagine ideale. La concentrazione degli acidi cinnamici nella bacca (278-467 mg/L), e nel mosto completamente protetto dalle ossidazioni (135-281 mg/L), è di gran lunga superiore a quella che si osserva nei vini



Tab. 5 - Evoluzione nel tempo del contenuto di composti volatili nei vini Müller-Thurgau 2002 prodotti dallo stesso vigneto con diverse tecniche (dati in microgrammi/ L)

Vino Data analisi	Prova 1						Prova 2			
	MT 2002 Test			MT 2002 N2			MT 2002 Test		MT 2002 N2	
	dic-02	dic-03	ago-04	dic-02	dic-03	ago-04	dic-02	dic-03	dic-02	dic-03
oss linalolo furanico trans	1,8	10,1	12	1,8	9,5	11	2,1	12	3,7	13
oss linalolo furanico cis	0,30	2,60	3,9	0,5	2,4	3,9	<1	3,6	<1	3,4
oss linalolo piranico trans	15	12	12	17	13	11	18	16	20	16
oss linalolo piranico cis	3,7	2,5	1,9	3,8	2,1	1,5	2,9	2,5	4,2	2,4
linalolo	36	65	61	38	71	62	34	80	44	74
a - terpineolo	10	59	77	11	66	75	9,7	64	13	63
citronellolo	11	3	3,9	8,3	1,8	2,5	6,9	2,1	6,5	1,4
nerolo	0,8	1,9	2,4	0,9	1,9	2,0	<1	2,2	<1	1,8
Geraniolo	11	9	11	11	9	9,1	13	11	11	9
HO diolo (I)	436	326	402	474	365	517	695	445	688	409
HO trienolo	26	88	66	12	81	51	24	137	38	115
Somma (HO-di+Ho tr)	462	414	467	486	446	568	720	582	726	524
alcol benzilico	11	29	35	10	30	32	15	28	12	20
Alcol B-feniletile	56000	55000	60500	49000	45100	50100	41300	37100	53700	52300
acetato isobutile	77	22	13	52	24	10	67	23	76	19
acetato isoamile	4271	1573	954	4187	1398	930	4137	1580	3318	1057
acetato n-esile	224	76	25	183	58	35	546	187	295	86
acetato B-feniletile	685	301	250	685	293	245	712	329	834	364
butirrato di etile	270	227	184	305	237	204	251	199	211	144
capronato di etile	673	609	601	900	721	753	894	728	791	637
caprilato di etile	1071	1009	814	1313	1145	1117	1359	1117	1191	893
caprato di etile	298	252	136	398	330	228	401	238	335	130
acidi isovalerianici	786	654	668	682	520	642	671	523	784	591
acido capronico	3314	3180	3465	4233	4176	4610	4126	3947	3662	3612
acido caprilico	6315	5586	5968	8273	7428	7953	8077	6361	7847	5891
acido caprico	1847	1565	1463	2608	2315	2131	2746	1537	2460	1505
4-vinilfenolo	433	100	<5	350	101	<5	527	156	587	152
4-vinilguaiaacolo	195	57	6	125	51	5	188	65	177	53
N-3-(metilbutil) acetamide	1036	899	1135	662	486	733	195	172	185	157
4-OH-butirr. Etile	2161	268	225	2049	242	230	1720	213	2176	264

bianchi (Vrhovsek, 1998), a causa principalmente della estrazione solo parziale dalle bucce e delle perdite nel mosto causate da reazioni di ossidazione enzimatica (Vrhovsek e Wendelin, 1998a e 1998b). Il lavoro di Vrhovsek (1998) fornisce anche le condizioni sperimentali per stimare con esattezza in laboratorio il contenuto di acidi cinnamici del mosto completamente protetto dalle ossidazioni, producendo un valore di riferimento assoluto da confrontare con il risultato di cantina.

Le reazioni di ossidazione e polimerizzazione ossidativa a carico dei polifenoli dei vini bianchi in presenza di poli-

fenolossidasi (PPO) ed ossigeno, che causano la ossidazione ed imbrunimento del mosto nelle prime fasi della vinificazione in bianco, sono state studiate approfonditamente in una serie di lavori principalmente di V. Cheynier e collaboratori (Figura 3). Queste reazioni decorrono in tempi molto brevi a partire immediatamente dalla pigiatura.

L'insieme delle informazioni disponibili ci indica quindi chiaramente come la mancata estrazione dei composti localizzati nelle parti solide e le ossidazioni enzimatiche in fase fermentativa sono i due fattori determinanti per la concentrazione

finale di questi composti nel vino. La loro concentrazione quindi crescerà nel vino – a parità di condizioni di pressatura – in funzione del grado di controllo dei processi di ossidazione enzimatica in fase prefermentativa.

Inoltre, ai fini della presente applicazione:

- gli acidi caftarico e p-cutarico sono i migliori marker della protezione dalle ossidazioni enzimatiche governate dalla polifenolossidasi, di cui sono il substrato preferenziale.

- l'acido p-cutarico che è fortemente localizzato nelle bucce è il miglior marker della estrazione dalle bucce, per evidenziare la effettiva prote-



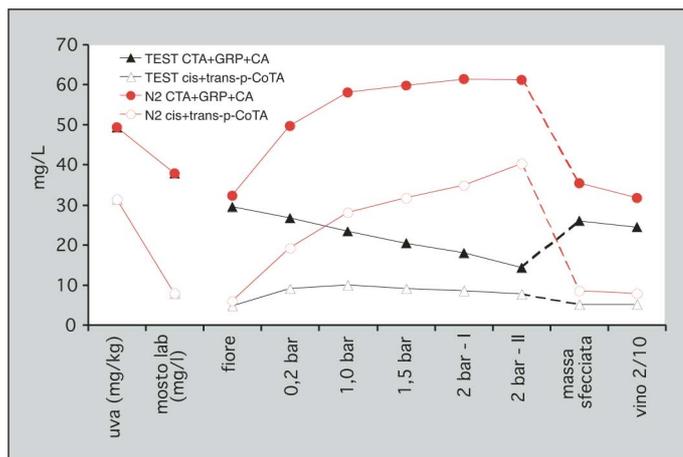
zione dalle ossidazioni ottenibile nelle frazioni di pressatura.

• Anche il colore del mosto è un parametro associabile al decorso delle reazioni ossidative enzimatiche e può quindi anch'esso essere utilizzato per monitorare il decorso delle reazioni in fase di pressatura.

• La ossidazione enzimatica causa la rimozione preferenziale delle catechine e delle proantocianidine, per reazioni redox accoppiate. Una minore ossidazione degli acidi cinnamici dovrebbe produrre anche un aumento nel vino dei tenori delle catechine e delle proantocianidine.

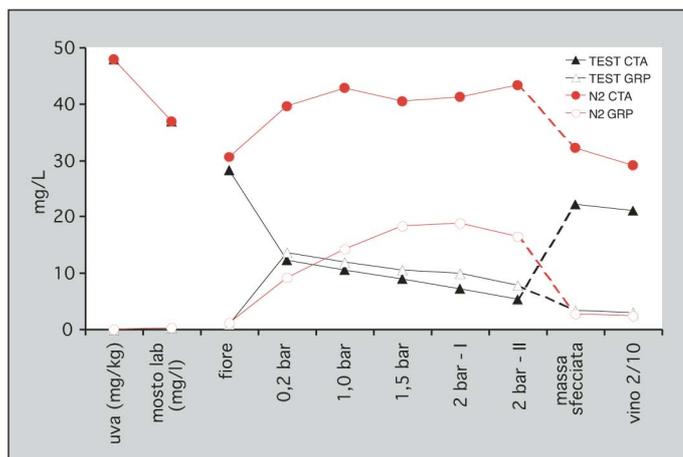
Composti volatili a 6 atomi di carbonio. Una seconda classe di composti che può essere utilizzata per verificare il grado di protezione dalle ossidazioni enzimatiche è costituita dai composti a 6 atomi di carbonio. La loro formazione è stata studiata in dettaglio nelle foglie di tè, evidenziando come essi derivano per via ossidativa, ad opera della lipossigenasi in presenza di ossigeno, a partire dagli acidi grassi polinsaturi alfa-linolenico e linoleico (Hatanaka, 1993). Il decorso della reazione è rapidissimo, a seguito della macinazione di foglie estive di tè la formazione dei composti a C6 associati all'odore "verde" decorre in 1-3 minuti. Nel caso dell'uva i composti più rilevanti che sono riscontrabili nel vino a seguito di questo processo sono l'esanolo, il cis-3-esenolo (alcol di foglia, a forte odore verde, fresco, fruttato, e sovrappiù gustativa a 30 microgrammi per litro) ed il trans-3-esenolo. Secondo Bayonve e coll. (1987) gli acidi polinsaturi precursori di C6 sono nell'uva circa 250-300 mg/kg, mentre quelli nei glicolipidi, ritenuti i diretti precursori, sono circa 40 mg/kg. Dato che la conversione di 15 mg basta a formare i 5 mg/L riscontrabili nel mosto, la disponibilità del precursore non dovrebbe essere un aspetto limitante. Lo è invece la protezione dalle ossidazioni, come già osservato da Nicolini et al

Fig. 4 - Contenuto complessivo dei derivati dell'acido caffeico



(acido trans-caftarico, CTA; acido 2-S-glutationil-caftarico, GRP; acido trans-caffeico, CA) e dell'acido p-cumarico (cis- + trans-p-cutarico, p-CoTA) nell'uva, nel mosto ottenuto in laboratorio in completa protezione dalla ossidazione, nelle diverse fasi di pressatura e nel vino finito ottenuti in iper-riduzione (N2) o nel testimone in riduzione (TEST)

Fig. 5 - Contenuto in acido trans-caftarico, CTA ed in acido 2-S-glutationil-caftarico, GRP



(1996) per la vinificazione del Müller-Thurgau. Se la solfitazione del mosto è fatta immediatamente all'uscita dalla pressa i valori di esanolo nel vino sono quasi dimezzati e quelli di cis-3-esenolo e trans-3-esenolo sono di gran lunga superiori rispetto a quelli che si ottengono se la solfitazione viene ritardata. Inoltre, la solfitazione precoce con presenza di acido ascorbico e solforosa riduce ulteriormente anche il tenore di trans-3-esenolo (Nicolini et al., 1996). E' quindi atteso che la riduzione del contatto con l'ossigeno produca effetti nella stessa direzione della esperienza cita-

Materiali e metodi

Uva Müller-Thurgau.

Tutte le vinificazioni sono riferite ad uno stesso vigneto, coltivato a Faedo (Trento, Italia), in località Palai, situato a 600-720 mslm. E' costituito da terreno limoso calcareo da depositi werferiani di arenarie, siltiti, marne, calcari e dolomie.

La prova n.1 della vendemmia 2002 è stata realizzata il 20 settembre su una partita di ca. 100 q.li, raccolta in bins da 200 kg e messa in cella frigo. All'indomani, la partita è stata suddivisa in 2

lotti da 25 cassoni cadauno, che sono stati lavorati in giornata sulla stessa linea, al mattino sotto azoto ed al pomeriggio il testimone.

In data successiva, la prova è stata ripetuta in condizioni identiche su un secondo lotto di uve (prova n. 2).

Vinificazione del Müller-Thurgau in iper-riduzione sotto azoto. Prova n.1.

Sono state realizzate due vinificazioni separate, un testimone con aria atmosferica secondo la lavorazione convenzionale, ed uno in iper-riduzione con pressatura sotto azoto. Il ciclo di lavorazione è il seguente: l'uva, alla temperatura di 9,5°C, è stata diraspata, pigiata e pompata in pressa con l'aggiunta a livello tramoggia di 5 g/hL SO₂ + 4 g/hL di acido ascorbico, con dosaggio volumetrico automatico in continuo nel punto di rottura dell'acino. Questo testimone rappresenta il massimo livello di riduzione ottenibile nelle condizioni aziendali utilizzate per la prova, prima dell'utilizzo dei gas inerti.

La pressatura è avvenuta in una pressa pneumatica chiusa (Bucher RPM 45). Il ciclo di pressatura è stato impostato su tre ore, ossia 70 min a 0,2 bar, 60 min da 0,2 a 2 bar, 50 min a 2 bar. Questa modalità corrisponde a 18 sgretolamenti della vinaccia (2 giri cadauno).

La prova sotto azoto è stata realizzata con gli accorgimenti descritti in precedenza (vedi anche Fig. 2): il circuito del mosto in uscita dalla pressa è chiuso, collegato ad una autoclave che a sua volta comunica con un contenitore compensatore di gas. Con l'uso del vuoto è possibile strappare l'aria dal circuito e dal mosto. Una volta scaricata l'aria, si mette in collegamento il circuito pressa con il serbatoio compensatore già saturo di azoto, e l'intera pressatura viene fatta sotto azoto. L'atmosfera a contatto con la vinaccia è stata monitorata in continuo; il sistema adottato ha garantito un livello di O₂ sempre inferiore allo 0,9%.



Tab. 6 - Composti volatili nei vini Traminer Aromatico prodotti in riduzione o iper-riduzione in due diverse aziende

Azienda Anno	B 2000	B 2001	B 2002 (Faedo)	B 2002 (Covelli)	B 2003	A 2002	A 2002
Tecnologia Data di analisi	Riduz. dic-02	Riduz. dic-02	N ₂ dic-02	N ₂ dic-02	N ₂ ago-04	N ₂ dic-02	CO ₂ dic-02
Composti (mg/l)							
metanolo	48	36	52	44	29	60	36
1-propanolo	26,5	22,4	35,4	21,4	17,9	52,0	54,6
2-metilpropanolo	21,2	19,6	21,3	21,0	23,2	25,8	24,5
2-metilbutanolo	28,8	29,7	24,6	30,5	36,5	39,0	31,7
3-metilbutanolo	175,8	173,0	170,4	187,4	179,0	192,6	179,2
alcoli superiori totali	252,3	244,7	251,7	260,3	256,5	309,4	290,0
acetaldeide	30,3	29,1	39,8	36,3	41,3	35,2	47,2
acetato etile	63,8	57,0	99,0	71,1	43,0	61,7	70,0
Composti (ug/l)							
oss linalolo furanico trans	17	12	1,2	1,4	4,0	0,9	1,7
oss linalolo furanico cis	8,3	5,3	1,2	0,8	2,0	0,7	1,7
oss linalolo piranico trans	5,3	4,1	5,6	4,6	2,3	3,1	10
oss linalolo piranico cis	3,9	3,4	3,4	3,0	1,5	2,3	4,4
ossido rosa trans	3,6	1,9	2,1	1,5	2,1	2,1	4,1
ossido rosa cis	0,4	0,2	0,9	0,6	0,3	0,8	1,6
linalolo	67	49	7,0	8,9	42	6,3	12,5
a - terpineolo	45	26	2,9	3,6	21	2,8	5,1
citronellolo	27	18	27	20	44	26	35
nerolo	12	4,1	6,6	4,8	13	14	18
geraniolo	58	25	37	24	63	65	95
Ho-diolo (I)	82	106	73	115	74	22	134
Ho-trienolo	7,2	7,9	<1	<1	9,4	<1	3,7
alcol benzilico	76	29	16	9	22	78	90
alcol beta-fenilettilico	25106	31317	21345	36837	45130	42848	27997
esanolo	1318	1359	677	648	868	795	303
trans 3-esenolo	72	125	24	30	88	37	27
cis 3-esenolo	26	49	11	18	30	12	11
trans 2-esenolo	3,4	1,2	<1	<1	15	<1	0,8
cis 2-esenolo	8,6	4,4	4,5	2,5	1,0	6,3	2,8
acetato isobutile	48	46	103	95	29	88	98
acetato isoamile	2794	3027	6118	6226	1787	4314	5699
acetato n-esile	61	129	144	164	77	82	68
acetato beta-feniletile	209	309	522	675	394	482	631
butirrato di etile	439	344	477	395	262	331	337
capronato di etile	1085	979	868	846	661	848	1028
caprilato di etile	1480	1566	1457	1196	1013	1223	1934
caprato di etile	246	357	496	283	217	515	1221
4-vinilfenolo	166	153	687	610	408	269	137
4-vinilguaiacolo	279	326	734	585	1092	564	529
N-3-(metilbutil) acetamide	1304	1375	3825	2784	885	712	327

La composizione del mosto ottenuto, con una resa 72% (litri per quintale di uva), è la seguente: Brix 20,4, alcool potenziale 11,6°, pH= 3,15, acidità titolabile 7,5 g/L, acido malico 3,16

g/L, acido tartarico 5,37 g/L.

Il mosto è stato decantato con bentonite (20 g/hL), la fermentazione dopo inoculo con 2 ceppi selezionati è stata condotta a T=18-20°C. Dopo sfeccatura in atmosfera pro-

tetta, il vino ha sostato sul lievito fino a gennaio con rimiscolamento del fondo. Tutte le fasi di lavorazione fino all'imbottigliamento manuale, effettuati nei mesi di gennaio e febbraio 2003 per le prove del 2002, sono state condotte in atmosfera inerte.

Il campionamento e le analisi

Campionamenti. Tutte le fasi di lavorazione sono state campionate. Nel caso del mosto, questo è stato campionato direttamente all'uscita della pressa in doppio, e precisamente 1) sgrondo; 2) 0,2 bar; 3) 1,0 bar; 4) 1,5 bar; 5) 2 bar, inizio; 6) 2 bar, fine; 7) massa sfecciata (tutte le frazioni riunite). Un campione è stato immediatamente imbottigliato senza ulteriore protezione, mentre il secondo è stato inserito in una bottiglia di vetro che conteneva un forte eccesso di acido ascorbico ed anidride solforosa, in modo da bloccare completamente le reazioni enzimatiche e ridurre i chinoni presenti.

Le bottiglie di vino delle due tesi sono state conservate nelle normali condizioni di cantina e seguite per due anni, fino ad inizio settembre 2004.

I lotti separati delle singole prove di pressatura sono stati comparati anche con i vini aziendali del 2002 e 2003, ottenuti dall'assemblaggio delle diverse partite dello stesso vigneto prodotte con la tecnica della iper-riduzione.

In parallelo sono stati campionati anche vini aziendali delle varietà Traminer aromatico e Sauvignon Blanc, realizzati in iper-riduzione sotto azoto o sotto CO₂ nelle cantine Pojer & Sandri e Maso Furlì, in Trentino, nelle vendemmie 2002 e 2003.

Analisi. Tutte le analisi dei mosti del 2002 sono state effettuate nel più breve tempo, subito dopo il campionamento. I vini delle vendemmie 1998-2002 sono stati analizzati nel mese di gennaio 2003. I vini aziendali delle



annate precedenti sono stati analizzati nel corso del settembre 1997. I vini della annata 2003 sono stati analizzati a fine vendemmia e ad agosto 2004.

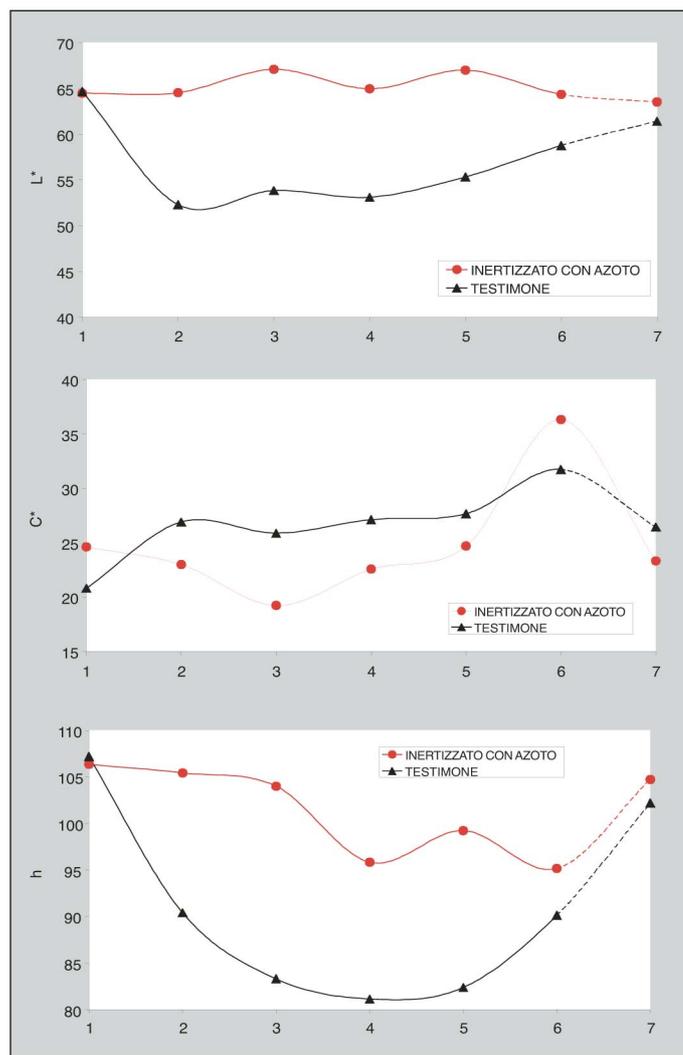
I polifenoli totali reattivi al Folin-Ciocalteu ed i flavanoli (catechine e proantocianidine) reattivi alla vanillina sono stati dosati per via spettrofotometrica, nelle condizioni riportate in letteratura (Rigo, 2000) ed espressi come equivalenti di (+)-catechina, mg/L.

Gli acidi cinnamici dei mosti e dei vini sono stati dosati per HPLC dopo separazione su colonna C18 RP18 (200 x 2.1 mm) secondo il metodo descritto in letteratura (Nicolini et al., 1991; Spagna et al., 1996) e quantificati come equivalenti del corrispondente acido libero (caffeico, p-cumarico o ferulico), mg/L. Gli acidi cinnamici estratti dalle uve ed il mosto ottenuto in laboratorio in totale assenza di ossidazione (Vrhovsek, 1998) sono stati analizzati nelle stesse condizioni, in modo da comparare la composizione dell'uva con il risultato della vinificazione, ed i risultati sono stati espressi rispettivamente come mg/kg di uva e mg/L di mosto.

Le caratteristiche cromatiche dei mosti sono state misurate per colorimetria tristimolo a riflessione, su un volume esattamente misurato di mosto campionato in uscita dalla pressa ed analizzato immediatamente. Le caratteristiche cromatiche del succo sono state misurate con colorimetro tristimolo a riflessione (Minolta CR-300, piastra di lettura in teflon bianca, 1 mL, calibrazione con acqua distillata), previa omogeneizzazione. Si è utilizzata l'illuminante D65, e si sono ottenuti i parametri cromatici CIELAB L* (luminanza), a*, b*, C* (croma), h (tinta). Paragonando i dati medi di ciascuna frazione di pressatura con i dati medi della frazione di sgrondo è possibile inoltre misurare i valori medi di differenza globale di colore, ΔE^* .

Le prove di maderizzazione sono state effettuate in

Fig. 6 - Caratteristiche cromatiche (L*, C*, h) dei mosti campionati direttamente all'uscita della pressa



1=sgrondo; 2=0,2 bar; 3=1,0 bar; 4=1,5 bar; 5= 2 bar, inizio; 6=2 bar, fine; 7= massa sfecciata (tutte le frazioni riunite). Media di tre misure in riflettanza

provettoni di vetro, sterilizzati, chiusi con spazio di testa costituito da aria per il 50% del volume totale e riscaldati in stufa a 50 °C per 3 settimane con misure a cadenza settimanale (Simpson, 1982). L'indice di maderizzazione è definito come l'incremento relativo del colore determinato a 420 nm in cella da 10 mm.

Le analisi dei composti volatili sono state eseguite secondo le seguenti procedure:

a) metanolo, alcoli superiori, acetaldeide ed acetato di etile, dopo distillazione 1:1 di 100 ml di vino portato a pH 7 ed aggiunto di standard interno 2-metil-2-butano. I composti sono stati

dosati in GC-FID usando una colonna impaccata in vetro [2 m x 2 mm diam int.; Carbopack C 60-80 mesh, 0.2% CWAX 1500 (Gabri e Salvaggio, 1980)];

b) composti volatili minori, dopo arricchimento estrattivo su resina polistirenica XAD-2 (0.25 mm, Alltech) percolando 100 ml di vino diluiti 1:1 con acqua ed aggiunti di standard interno 1-eptanolo (ca. 250 ug/l di vino) e recuperando le forme libere con eluizione con 80 ml di pentano/cloruro di metilene, 2:1, v/v (Gunata et al., 1985; Versini et al., 1988). La soluzione organica è stata anidrificata con Na₂SO₄, quindi concentrata a ca. 1 ml con l'ausilio di una corta co-

lonna Vigreux ed analizzata in HRGC-FID (colonna capillare in silice fusa DB-WAX, 30 m x 0.32 mm x 0.25 um film tickn.) e conferma identificativa e dosaggio per alcuni composti anche in HRGC-MS (colonna capillare in silice fusa DB-WAX, 60 m x 0.32 mm x 0.5 um film tickn.). I composti sono stati quantificati in riferimento allo standard interno assumendo RF=1.

Risultati e discussione

Acidi cinnamici dei mosti e dei vini. Il mosto fiore è identico nella prova in iper-riduzione e nel testimone in riduzione (Fig. 4), mentre si osservano livelli complessivi di derivati dell'acido caftarico da 2 a 4 volte più elevati nelle frazioni di pressatura in iper-riduzione rispetto al testimone in riduzione; nelle stesse frazioni, i livelli di derivati dell'acido p-cumarico sono da 2 a 5 volte maggiori. Dato che il fiore rappresenta la quantità maggiore del mosto, la massa finale ed il vino in iper-riduzione sono arricchiti del 25 e del 60% rispettivamente rispetto al testimone. E' importante osservare che, per entrambe le famiglie di composti, le concentrazioni presenti nella massa finale del mosto e nel vino finito sono prossime a quelle del mosto ottenuto in laboratorio in totale assenza di ossidazioni, ossia, in altre parole, è stato possibile portare nel vino finito pressochè la totalità degli acidi cinnamici estrabili dall'uva nelle condizioni di pressatura.

Il GRP è prodotto in seguito alla ossidazione dell'acido caftarico e dell'acido p-cutarico per successiva addizione nucleofila del glutatione. Pertanto la sua presenza è correlabile alla intensità delle ossidazioni, che nelle fasi iniziali portano alla formazione di GRP, e successivamente alla scomparsa dei derivati cinnamici per formazione di prodotti di condensazione (Fig. 3).

Il mosto fiore ottenuto in



riduzione contiene minime tracce di GRP (Fig. 5), dato che la combinazione di ascorbico e solforosa riesce a impedire efficacemente le ossidazioni, sia limitando l'azione della polifenolossidasi, sia rigenerando le forme ridotte dai chinoni eventualmente formati (figura 3). L'acido caftarico è però da 3 a 5 volte più elevato nelle frazioni di pressatura protette, dove inoltre CTA>GRP; mentre nel testimone le concentrazioni di entrambi sono inferiori e CTA<GRP. La massa finale riunita ed il vino ottenuto in iper-riduzione sono arricchiti circa del 50% in CTA rispetto al testimone, mentre i tenori del GRP sono leggermente inferiori.

Il colore dei mosti e dei vini

Il colore dei mosti. Come mostrato in Fig. 6, il colore finale dei mosti ottenuti sotto azoto è simile. Ad eccezione della ultima frazione di pressatura che presenta un C* molto elevato e di conseguenza un colore molto diverso dallo sgrondo ($\Delta E^*=13.1$), i mosti ottenuti sotto azoto presentano all'uscita dalla pressa una differenza di colore limitata rispetto allo sgrondo ($\Delta E^*=1.7-6.0$), come pure la massa finale dopo sfeccatura ($\Delta E^*=1.8$). Nel testimone invece le variazioni di colorazione indotte dalla maggiore ossidazione sono invece rilevanti, sia per le frazioni di pressatura ($\Delta E^*=14.6-17.0$) che per la massa finale ($\Delta E^*=6.8$). Nel complesso le frazioni di pressatura inertizzate sono rispetto a quelle testimone meno scure (Luminanza, L* più elevato), con una saturazione (Chroma, C*) inferiore, ed un colore molto meno aranciato (tinta, h, superiore). Questo testimonia l'efficacia del trattamento sotto azoto, ben visibile anche ad occhio nudo nel colore sia dei campioni di mosto (Fig. 7) che delle vinacce allo scarico della pressa (Fig. 8).

Fig. 7 - Il colore dei campioni prelevati in uscita dalla pressa, non ulteriormente protetti, alla fine della prova



In alto, pressatura sotto azoto, in basso il testimone

Il colore dei vini. Il colore dei vini ottenuti si è mantenuto, in tutti i casi ed anche nella conservazione, nella norma per la tipologia di prodotto.

Le prove di imbrunimento accelerato condotte con il test di Simpson (1982) ad oltre un anno di conservazione (Fig. 9, in alto) indicano un comportamento normale di tutti i vini considerati, con valori dell'indice di maderizzazione a 3 settimane medio-bassi (tra 1.44 e 2.95). I valori erano leggermente più elevati, ma ancora pienamente nella norma per vini bianchi anche a due anni di conservazione (figura 9, in basso). Delle due prove del 2002, in un caso è risultato leggermente più resistente il vino prodotto in riduzione (prova 1) e nell'altro quello prodotto in iper-riduzione con azoto (prova 2). Due ulteriori lotti di Müller-Thurgau prodotti in iper-riduzione nel 2003, con una configurazione sperimentale ulteriormen-

te migliorata e più giovani al momento del test, presentavano una stabilità eccellente alla maderizzazione (Figura 10).

Tenore in antiossidanti fenolici nei vini Müller-Thurgau ottenuti con le diverse tecniche. Al fine di comprendere l'entità della variazione del contenuto di polifenoli indotta dal trattamento, è stata effettuata una comparazione con la serie storica dei vini prodotti nell'arco di 22 annate, nella stessa azienda e con le uve dello stesso vigneto. I risultati sono stati ottenuti con due cicli di analisi realizzati nel 1997 ed a gennaio 2003. Si vede come i contenuti molto ridotti di flavanoli e di acidi cinnamici (Tab. 1) siano rimasti molto stabili in tutti i vini prodotti fino al 1994 con tecniche convenzionali.

Anche la introduzione della vinificazione in riduzione nel 1995 non ha cambiato in maniera sostanziale il tenore

di acidi cinnamici, mentre ha innalzato significativamente (2-4 volte) il contenuto di flavanoli. La ottimizzazione della vinificazione in riduzione grazie all'inserimento del dosaggio volumetrico continuo degli antiossidanti ha permesso di incrementare ulteriormente il contenuto di flavanoli (fino ad oltre 30 mg/L) e di acidi cinnamici (fino a 32,9 mg/L), differenziandosi significativamente dai vini delle annate precedenti.

Infine, nel 2002, si vede come l'inertizzazione con azoto porti per questa varietà ad un ulteriore innalzamento tendenziale delle concentrazioni di entrambe le classi, ma limitato complessivamente a circa un +30% per gli acidi cinnamici e variabile nelle due prove per i flavanoli. Se confrontati ai vini delle annate anteriori al 1995, vinificate in maniera convenzionale, i tenori in acidi cinnamici e catechine dei vini ottenuti in iper-riduzione sotto azoto sono aumentati mediamente di circa il 400%.

Nella sostanza, la introduzione della inertizzazione con azoto in pressatura ha permesso nel caso del Müller-Thurgau di proteggere perfettamente le frazioni di pressatura, producendo vini di composizione ulteriormente arricchita in antiossidanti fenolici rispetto alla vinificazione in riduzione, ma non troppo dissimili dai vini prodotti lavorando in riduzione la stessa varietà. Si può quindi ipotizzare in base ai dati ottenuti che il rischio di instabilità dei vini di Müller-Thurgau prodotti con questa tecnica sia simile a quello dei vini prodotti in riduzione.

A titolo esemplificativo si riportano in Tab. 2 i valori ottenuti su altre varietà nelle cantine durante la messa a punto della tecnica. Il Sauvignon Blanc prodotto in iper-riduzione ha valori di acidi cinnamici più elevati e di flavanoli inferiori rispetto al Müller-Thurgau, con risultati simili per uso di azoto o anidride carbonica. Il Traminer ha presentato nelle diverse



prove sempre valori piuttosto limitati di polifenoli, con l'eccezione del vino del 2003, prodotto con una configurazione sperimentale ulteriormente ottimizzata e che ha dato una composizione aromatica (vedi tabella 6) particolarmente interessante.

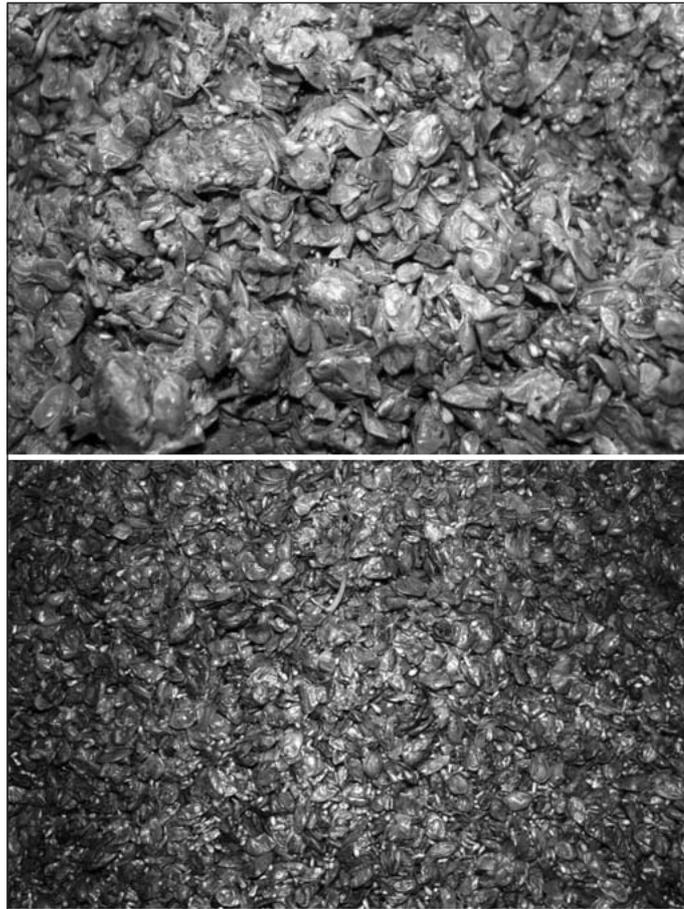
Inibizione della lipossigenasi

Composti volatili a 6 atomi di carbonio. Anche per i composti a C6 emergono chiare differenze fra le tecnologie di vinificazione (Fig. 11, in alto). Soprattutto l'esanolo si riduce in media del 27%, a riscontro della minore presenza di ossigeno nel mosto e quindi nel mezzo durante la fermentazione; anche il trans 3-esenolo è inferiore in media del 22% nelle due prove in iper-riduzione rispetto al testimone in riduzione. Osserviamo inoltre che il livello di acetato di esile (nota da mela Golden) si riduce in corrispondenza.

Anche verificando la composizione dei vini aziendali prodotti nello stesso vigneto nelle diverse annate, a partire dal 2002 mediante iper-riduzione e precedentemente in riduzione (Fig. 11, in basso) si trova conferma che già nei vini del 2000 e 2001 i tenori di esanolo erano molto bassi, in ragione della lavorazione in riduzione, considerando che il Müller-Thurgau è una fra le varietà che generano con la vinificazione convenzionale un elevato livello di esanolo, anche fino a 4 mg/l (Nicolini et al., 1995). Osserviamo inoltre valori ancora più bassi nei vini del 2002 e 2003. Il trans 3-esenolo è mediamente elevato e maggiore del cis 3-esenolo in ragione della vinificazione in forma riduttiva (Nicolini et al., 1996) ed è tendenzialmente inferiore nei vini prodotti in iper-riduzione.

In conclusione, l'analisi dei composti a C6 ha fornito la conferma che il processo di pressatura in presenza di gas inerti ha sortito un effetto di parziale inibizione del

Fig. 8 - Il colore delle vinacce prelevate allo scarico della pressa



In alto, pressatura sotto azoto, in basso il testimone

decorso delle reazioni di degradazione ossidativa degli acidi grassi polinsaturi ad opera della lipossigenasi.

Composti volatili nel Müller-Thurgau. Dal confronto della composizione dei vini MT 2002 in iper-riduzione e dei rispettivi test in riduzione (Tab. 3) non emerge nessuna differenza per metanolo ed alcoli superiori (con profilo dei singoli vini simile anche allo stesso vino aziendale in altre annate, vedi Tab. 4) come pure per l'acetaldeide. L'andamento è simile anche nell'evoluzione nel tempo, con il calo degli acetati di alcoli superiori e dell'esanolo.

Si ricorda che in entrambe le tesi le frazioni di pressatura erano state riunite alla massa, per cui non c'era differenza di intensità di pressatura ma solo di protezione dall'ossigeno. Per quanto ri-

guarda i monoterpeni, dosati in GC-MS, non si notano differenze fra le tecnologie e le due prove condotte danno risultati analoghi (tabella 3). Questo conferma che non c'è sensibilità dei terpeni a fenomeni ossidativi, fenomeni che invece accadono in presenza delle ossidasi della Botrite.

Si notano sia un profilo simile dei monoterpeni che analoghe evoluzioni nel tempo (Tab. 5), imputabili all'apporto delle forme legate - linalolo e ossidi furanici - ma anche alle trasformazioni chimiche di composti (es. linalolo) in altri (alfa-terpineolo) o dell'Ho-diolo (I) in Ho-trienolo. In altri casi si osservano delle costanze compositive interessanti come nel caso dell'Ho-diolo (I), probabilmente per apporto dalla forma legata, o geraniolo+neroli - comunque scarsi nel M-Th - alquanto stabili vista la difficoltà di

apporto dalle forme legate e comunque poi generanti nell'invecchiamento linalolo e alfa-terpineolo.

I tenori in vinilfenoli nei vini erano piuttosto elevati subito dopo la svinatura (Tabella 5) e quindi degradanti durante la conservazione per la parziale formazione di etossiderivati al doppio legame (Dugelay et al., 1993), non interessanti olfattivamente, o per polimerizzazioni. Le differenze tra le due coppie di vini TQ/N2 non sono significative.

Composti volatili nel Traminer Aromatico. I principali componenti di tipo varietale, prefermentativo, fermentativo/evolutivo in alcuni vini di tipo Traminer Aromatico sono riportati in Tab. 6.

In questo caso è possibile fare un paragone limitato a vini di annate diverse per l'azienda A, mentre presso l'azienda B sono state realizzate due vinificazioni comparabili in iper-riduzione rispettivamente con azoto e con anidride carbonica. I vini delle prove sono stati analizzati a ca. 5 mesi dalla vinificazione, quelli aziendali ad 1 o 2 anni di invecchiamento. Si discutono solo i dati più rilevanti ai fini della valutazione della tecnica.

Nella serie della azienda B, si trova conferma della protezione dalle attività della lipossigenasi: i valori di esanolo sono infatti piuttosto contenuti, e soprattutto dimezzati nei vini delle annate 2002 e 2003 prodotti in iper-riduzione, rispetto ai vini delle due annate precedenti, in riduzione. Il livello di trans-3-esenolo è tendenzialmente elevato - tenuto conto della sua variabilità nei vini - e maggiore di quello del cis-3-esenolo, quale indice di un efficace trattamento del mosto in protezione da ossidazioni.

Per quanto riguarda la nota fermentativa, gli acetati sono su valori importanti anche dopo 1 o 2 anni di conservazione, grazie ai valori di pH relativamente elevati nei vini che ne rallentano

l'idrolisi per via chimica; anche gli esteri etilici sono su livelli medio-alti o alti, fatto che denota una situazione fermentativa estremamente positiva sull'aroma del Traminer che è particolarmente 'rinforzato' dalla nota fruttata.

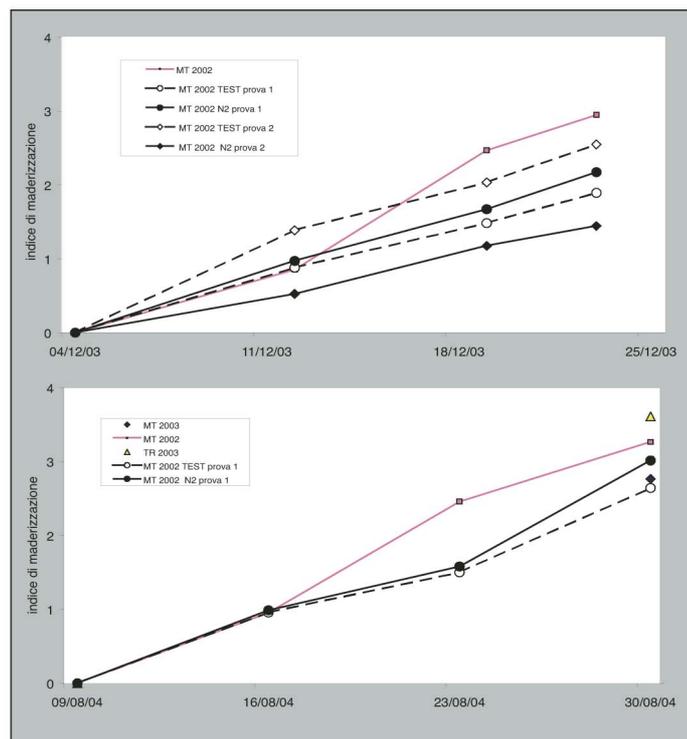
E' inoltre importante osservare che i vini Traminer hanno sempre tenori medio-alti di vinilfenoli, in particolare del 4-vinilguaiacolo che in questa varietà domina sul 4-vinilfenolo. La perdita nel tempo di tali fenoli - con azione positiva sull'aroma tipico - potrebbe forse in questa varietà essere rallentata nel tempo rispetto a quanto nel Muller-Thurgau. Notiamo l'elevato livello nel vino 2003.

Nella serie della azienda A, si nota una certa diversità nei composti monoterpenici 'attivi' (maggiori nella prova 'CO₂') come gli ossidi di rosa, linalolo, citronellolo e geraniolo: il minor tenore di metanolo ed etanolo in tale variante - se non si vuole mettere in relazione ad un effetto inibente della CO₂ (noto per la macerazione carbonica, ma non in una vinificazione classica) - potrebbe indicare tuttavia un'avvenuta minor pressatura proprio nella prova a maggior livello di monoterpeni (prevalentemente terpeni 'di buccia'), confortata dal minor livello di amide. In entrambe le produzioni, si hanno vini ricchi in note fruttate e in vinilfenoli. I composti C6 sono limitati in entrambe le prove, quella sotto azoto è sui livelli dei vini della ditta B, mentre il vino ottenuto sotto CO₂ ha tenori di esanolo ulteriormente dimezzati.

Gli sviluppi futuri

Antiossidanti esogeni. Arrivati a questo punto della discussione vale la pena di sottolineare come la via usuale di controllare in parte l'entità delle ossidazioni enzimatiche è quella chimica, legata all'uso della SO₂, da

Fig. 9 - Risultati delle prove di imbrunimento accelerato condotte sulle prove di vinificazione di Müller Thurgau 2002 e sul vino assemblato



Condotta a 15 mesi (in alto) ed a 23 mesi (in basso) di conservazione. Sono riportati a titolo di confronto anche i dati finali relativi ai vini Müller Thurgau e Traminer aromatico prodotti in iper-riduzione nel 2003 (in basso)

sola o con acido ascorbico. Infatti sono richiesti livelli di SO₂ libera superiori ai 10 mg/L per dimezzare l'attività della PPO (Boulton et al., 1996).

La pressatura in iper-riduzione sotto gas inerte riesce a garantire condizioni riduttive con il meccanismo alternativo della rimozione dell'ossigeno. Riducendo il consumo di SO₂ dovuto alle ossidazioni enzimatiche nel mosto, dovrebbe in prospettiva essere possibile sperimentare la produzione di vini bianchi in riduzione con dosi limitate di questo antiossidante esogeno sull'uva e durante la fermentazione.

La pressatura in iper-riduzione dovrebbe quindi essere considerata come una tecnica utile per ridurre i tenori complessivi di anidride solforosa necessari nella vinificazione in bianco.

Questo è sicuramente un altro fronte di avanzamento futuro molto importante e desiderabile per gli aspetti salutistici del vino.

Considerazioni conclusive

È opportuno cercare di fare un bilancio, alla luce di questa esperienza, dei possibili vantaggi e svantaggi della vinificazione in iper-riduzione tramite la inertizzazione con azoto, o altri gas inerti, in pressatura.

Tra i vantaggi, come nel caso del Müller-Thurgau, del Traminer aromatico e di altre varietà aromatiche, va sicuramente annoverata la possibilità di arricchire il vino nei componenti localizzati nella buccia e di conseguire una ulteriore "tipicizzazione" varietale del prodotto.

Altrettanto importante è la possibilità, che deve essere verificata con ulteriori sperimentazioni ma è verosimile attendersi in base ai dati disponibili, di ridurre la SO₂ necessaria per assicurare la stabilizzazione, dato che la stessa non viene consumata nelle ossidazioni enzimatiche in fase prefermen-

tativa.

Il vino così prodotto ha una composizione più simile all'uva da cui è ottenuto, ed è in particolare arricchito in composti antiossidanti (acidi cinnamici e catechine) di possibile interesse salutistico.

Un terzo aspetto economico riguarda la possibilità di valorizzare quel 10-12% di frazione di pressatura, altrimenti tutto o in parte declassato per vini di pregio inferiore.

E' atteso inoltre un miglioramento della qualità della vinaccia ai fini della distillazione, dato che è stata meglio preservata dalle ossidazioni.

La tecnica può essere personalizzata con la scelta del gas, non limitato ai soli gas nobili; ad esempio la CO₂ è un forte solvente alle pressioni di esercizio della pressa.

È però opportuno richiamare anche i possibili svantaggi, che ci portano a non consigliare una generalizzazione della tecnica senza preventiva ed adeguata sperimentazione.

Tra questi vanno annoverati una possibile diversa evoluzione (shelf-life) del vino ottenuto, con potenziale aumentata suscettibilità alla maderizzazione. Va detto però che nelle prime prove fin qui realizzate non è stata osservata alcuna tendenza alla maderizzazione, rispetto ad una vinificazione in riduzione convenzionale. I vini ottenuti nelle prime due campagne si sono finora mantenuti stabili, senza eccezioni, per cui il problema della diversa evoluzione potrebbe essere confinato ai casi di non corretta conservazione.

Un secondo svantaggio è legato ai costi di realizzazione, che possono però essere essenzialmente quelli di modifica dell'impianto, dato che quelli di esercizio sono piuttosto modesti.

Il terzo punto, già richiamato, evidenzia la necessità di uno stretto controllo del processo e di adattamento alla varietà, per cui sono attesi



minori rischi per la vinificazione di partite controllate di adeguata qualità e sicura origine.

Nel complesso i risultati fin qui ottenuti, anche suffragati da controlli fino a due anni di invecchiamento di diverse partite aziendali, e dalle positive valutazioni sensoriali (qui non riportate) dei prodotti ottenuti in scala industriale, sono molto incoraggianti e fanno confermare l'interesse scientifico ed anche la curiosità di comprendere a fondo le enormi potenzialità ed i limiti di questa tecnica, che abbinata alle giuste varietà può permettere di produrre vini con uno stile innovativo, non convenzionale.

Riassunto

Nel corso degli anni la tecnica enologica ha proposto l'utilizzo di processi estremamente differenziati per la estrazione del mosto, nei quali la gestione del contatto con l'ossigeno ha un ruolo centrale, condizionando così in maniera importante lo stile del vino.

La presenza non sufficientemente controllata dell'ossigeno può infatti risultare particolarmente critica nella vinificazione in bianco, che presenta un basso contenuto di antiossidanti. Anche la vinificazione in riduzione, con uso combinato di acido ascorbico ed anidride solforosa, lascia aperto il problema della protezione dei componenti delle uve dalla ossidazione durante la pigiatura e nelle frazioni di pressatura.

La vinificazione in iper-riduzione tramite inertizzazione con azoto, argon od anidride carbonica della fase di pressatura, può essere di particolare interesse per ottenere delle frazioni di pressatura di qualità superiore, utilizzabili per assicurare una estrazione efficace dei composti organoletticamente attivi e degli antiossidanti fenolici, che risultano maggiormente localizzati nella buccia.

A partire dal 2002, grazie ad alcune brillanti intuizioni

Fig. 10 - Risultati delle prove di imbrunimento accelerato condotte dopo 3 mesi di conservazione sui vini Müller Thurgau 2003 prodotti in iper-riduzione

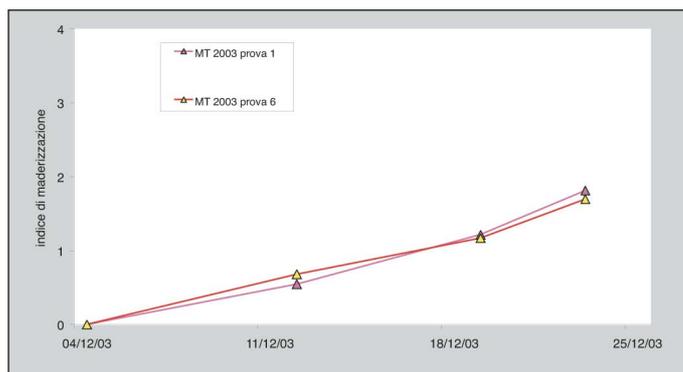
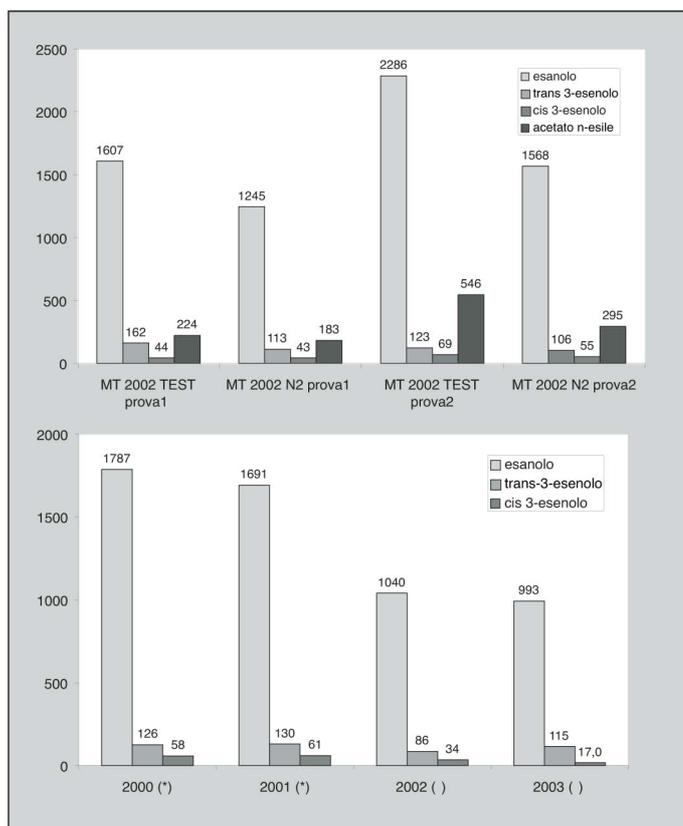


Fig. 11 - Variazione dei principali composti C6 nei Müller Thurgau Palai



a) vini del 2002 prodotti in iper-riduzione confrontati con i vini prodotti in riduzione (in alto); b) confronto dei vini aziendali tra le annate 2000-2001 (in riduzione) e 2002-2003 (in iper-riduzione)

di un enologo e di un vignaiolo, Mario Pojer e Marco Zanoni, sono stati risolti i principali problemi operativi, e la pressatura in pressione positiva sotto gas inerte è diventata, per la prima volta, applicabile con estrema efficienza in scala industriale.

E' iniziato un periodo di intensa sperimentazione che

ha coinvolto sia le cantine aziendali che l'Istituto Agrario di San Michele.

Questo lavoro propone, anche per mezzo di alcuni esempi applicativi realizzati in scala industriale nelle vendemmie 2002 e 2003, il principio su cui si basa questa nuova tecnica di lavorazione dei mosti, spiega il

percorso di validazione effettuato e discute le possibili implicazioni per la qualità dei vini così ottenuti.

Queste esperienze vengono utilizzate per fare un primo punto di questa tecnica ad oggi solo minimamente esplorata, della sua applicabilità ed utilità in enologia e per ipotizzarne le prospettive future.

Summary

The technology of wine-making encompasses a number of different approaches for must extraction, where the management of the contact with oxygen plays a major role.

The excessive presence of oxygen can indeed be very critical for the production of white wines, which are characterized by a low content of endogenous antioxidants. Even the winemaking under reducing conditions, by the combined addition of ascorbic acid and sulphur dioxide, leaves completely unresolved the problem of the protection of the press juices and of the pomace during the pressing.

The winemaking in hyper-reduction, obtained by the use of inert gases such as nitrogen, argon or carbon dioxide during pressing, can be of strong interest for the obtainment of press juices of higher quality, specifically enriched of flavour-active compounds and phenolic antioxidants which are preferentially localised in the grape skin.

This paper discusses some applications made at the industrial scale during the vintages 2002 and 2003, for the production in hyper-reduction, by the use of nitrogen during the pressing, of Müller-Thurgau wines. The analysis of the hydroxycinnamoyl-tartaric acids, of the flavanols, of the colour and of the volatile compounds were employed as useful markers of the effectiveness of the extraction and of the protection from the oxidation. On the basis of such preliminary experience, we



suggested the possible field of application in oenology of this technique, to date almost completely unexploited.

Ringraziamenti. *Gli autori ringraziano i colleghi che hanno contribuito alla realizzazione delle sperimentazioni, ed in particolare: Fabio Weber, Remo Fontana, Lino Visintainer, Marino Brugnara, Michele Sandri, Mauro Fauri e Tullio Marinchele per le vinificazioni, e Paolo Barchetti, Giuliano Cova, Domenico Masuero, Sergio Moser, Diego Tonon e Debora Trainotti per le analisi.*

Bibliografia

- Bayonove C., Roufet M., Cordonnier R. (1987) Données sur les précurseurs d'arôme fermentaire: cas des acides gras insaturés du raisin., *Actes Conv. Int. Le sostanze aromatiche dell'uva e del vino, San Michele all'Adige*, 93-112.
- Bors W., Michel C., Stettmaier K. (2000): Electron paramagnetic resonance studies of radical species of proanthocyanidins and gallate esters. *Arch. Biochem Biophys.* 374, 347-55.
- Boulton R.B., Singleton V.L., Bisson L.F., Kunkee R.E. (1996) Principles and practices of winemaking. Chapman and Hall, New York. p. 82
- Darriet P. (1994) Ricerche sull'aroma e sui precursori di aroma nel Sauvignon. *Applicazioni tecnologiche. Ph.D Thesis, Ed. Unione Italiana Vini, Milano.*
- Delpiano L. (1992) Sitem's new vacuum system versus other pressing systems. *The Australian Grapegrower & Winemaker*, 342, 17-18.
- Dubourdiou D. e Lavigne V. (1990) Incidence de l'hyperoxygénation sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins blancs secs du Bordelais. *R. F. Oe.*, 124, 58-61.
- Dugelay I., Gunata Y.Z., Sapis J.C., Baumes R., Bayonove C. (1993) Intervention des préparations enzymatiques sur la formation de phénols volatils au cours de la vinification. In: *Actes du Symposium International: Connaissance aromatiques des cépages et qualité des vins, Montpellier, 9-10 Février 1993. Rev. Française d'Oenologie, Lattes*, pp. 297-3.
- Gabri G., Salvagiotto R. (1980) Dosamento gascromatografico simultaneo dell'acetaldede, del metanolo, dell'acetato e del lattato di etile, e degli alcool superiori nei distillati alcoolici. *Vini d'Italia, XXII*, 37-42.
- Gunata Z., Bayonove C., Baumes R., Cordonnier R. (1985) The aroma of grapes. I. Extraction and determination of free and glycosidically bound fraction of some grape aroma components. *J. Chromatography*, 331, 83-90.
- Halliwell B. (1996): Vitamin C: antioxidant or prooxidant in vivo? *Free Radical Research* 25, 439-454.
- Nicolini G., Mattivi F., Dalla Serra A. (1991): Iperossigenazione dei mosti: conseguenze analitiche e sensoriali su vini della vendemmia 1989. *Riv. Vitic. Enol.*, 3, 45-56.
- Hatanaka A. (1993). The biogenesis of green odour by green leaves. *Phytochemistry*, 34, 5, 1201-1218.
- Nicolini G., Mattivi F., Dalla Serra A. (1991) Iperossigenazione dei mosti: conseguenze analitiche e sensoriali su vini della vendemmia 1989 *Riv. Vitic. Enol.*, 3, 45-56.
- Nicolini G., Versini G., Dalla Serra A., Seppi A., Amadei E., Falchetti M. (1995) Aspetti compositivi di mosti e vini Müller-Thurgau del Trentino. *Riv. Vit. Enol.*, XLVIII/3, 47-61.
- Nicolini G., Versini G., Amadei E., Marchio M. (1996) 3-hexen-1-ol isomers in Müller-Thurgau wines: a "varietal" characteristic affected by must sulfiting time. *Vitis*, 35, 147-148.
- Peng Z., Duncan B., Pockock K.F., Sefton M.A. (1998): The effect of ascorbic acid on oxidative browning of white wines and models. *Australian J. Of Grape and Wine Research*, 4, 127-35.
- Peyrot Des Gachons C., Tominaga T., Dubourdiou D. (2002) Sulfur aroma precursor present in S-glutathione conjugate form: identification of S-3-(hexan-1-ol)-glutathione in must from *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon Blanc. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 4076-5079.
- Pojer M., Villa D., Zanoni M., Visintainer L. (2004) Apparatus and method for pressing vegetable products under controlled atmosphere. Patent number WO2004033192.
- Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdiou D. (1998) *Traité d'oenologie. 2. Chimie du vin - stabilisation et traitements.* Dunod, Paris.
- Rigo A., Scarpa M., Stevanato P., Viglino P. (1985): Generation of activated oxygen species in the oxidation of ascorbate e glutathione. In: *Greenwald R.A. (Ed.), Handbook of methods for oxygen radical research.* CRC Press, Boca Raton, FL USA 27-31.
- Rigo A., Vianello F., Clementi G., Rossetto M., Scarpa M., Vrhovsek U., Mattivi F. (2000): Contribution of the proanthocyanidins to the peroxy radical scavenging capacity of some Italian red wines. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 6, 1996-2002.
- Rossetto M., Vianello F., Rigo A., Vrhovsek U., Mattivi F., Scarpa M. (2001): Stable free radicals as ubiquitous components of red wines. *Free Rad. Res.*, 35, 933-939.
- Scarpa M., Stevanato P., Viglino P., RIGO A. (1983): Superoxide ion as active intermediate in the autoxidation of ascorbate by molecular oxygen. *Journal of Biological Chemistry*, 258, 6695-7.
- Singleton V.L. (1987): Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: observations and practical implications. *Am. J. Enol. Vitic.*, 38, 69-77.
- Simpson R. F. (1982) Factors affecting oxidative browning of white wine. *Vitis* 21, 233-239.
- Spagna G., Pifferi P. G., Rangoni C., Mattivi F., Nicolini G., Palmonari R. (1996): The stabilization of white wines by adsorption of phenolic compounds on chitin and chitosan. *Food Research International*, 29, 3-4, 241-248.
- Tominaga T., Peyrot Des Gachons C., Dubourdiou D. (1998) A new type of flavor precursors in *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon Blanc: S-cysteine conjugates. *J. Agric. Food Chem.* 46, 5215-5219.
- Versini G., Rapp A., Scienza A., Dalla Serra A., Dell'Eva M. (1988) Evidence of some glycosidically bound new monoterpenes and norisoprenoids in grapes. *Proc. Bioflavour '87, Würzburg, P. Schreier ed., W. de Gruyter, Berlino*, pp. 161-170.
- Vrhovsek U. (1998): Extraction of hydroxycinnoyltartaric acids from berries of different grape varieties. *J. Agric. Food Chem.* 46, 10, 4203-4208.
- Vrhovsek U., Wendelin S. (1998a): The effect of fermentation, storage and fining on the content of hydroxycinnamoyltartaric acids and on browning of Pinot blanc wines. *Vitic. Enol. Sci.*, 53, 2, 87-94.
- Vrhovsek U., Wendelin S. (1998b): Influence of wine-making technologies, storage and fining on the balance of white wine hydroxycinnamates. *Polyphenols Communications* 98, 2, 337-338.
- Vrhovsek U., Pojer M., Mattivi F. (2003): Gli acidi cinnamici come marcatori della tecnologia di estrazione del mosto nella produzione dei vini bianchi. *Quaderni della Scuola di Specializzazione in Scienze Viticole ed Enologiche 2002-2003, Università di Torino*, 121-138.
- Zironi R., Di Primio G., Battistutta F., Flocea V., Cellotti E., Ferrarini R. (2000) Aspetti applicativi della tecnica di iperossigenazione dei mosti di uve bianche. *Vignevini*, 27 (11) 40-43, 46-49.

