

I costituenti dell'uva e del vino

Polifenoli

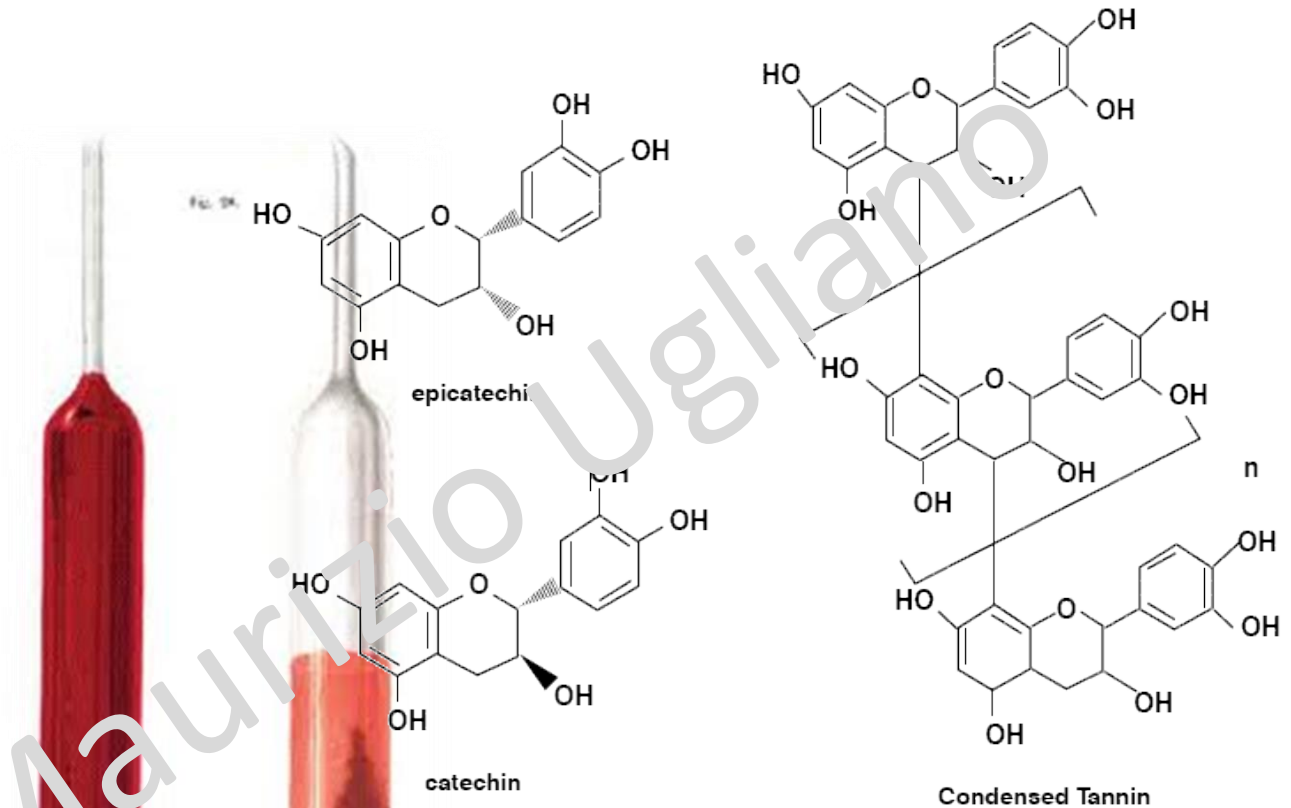
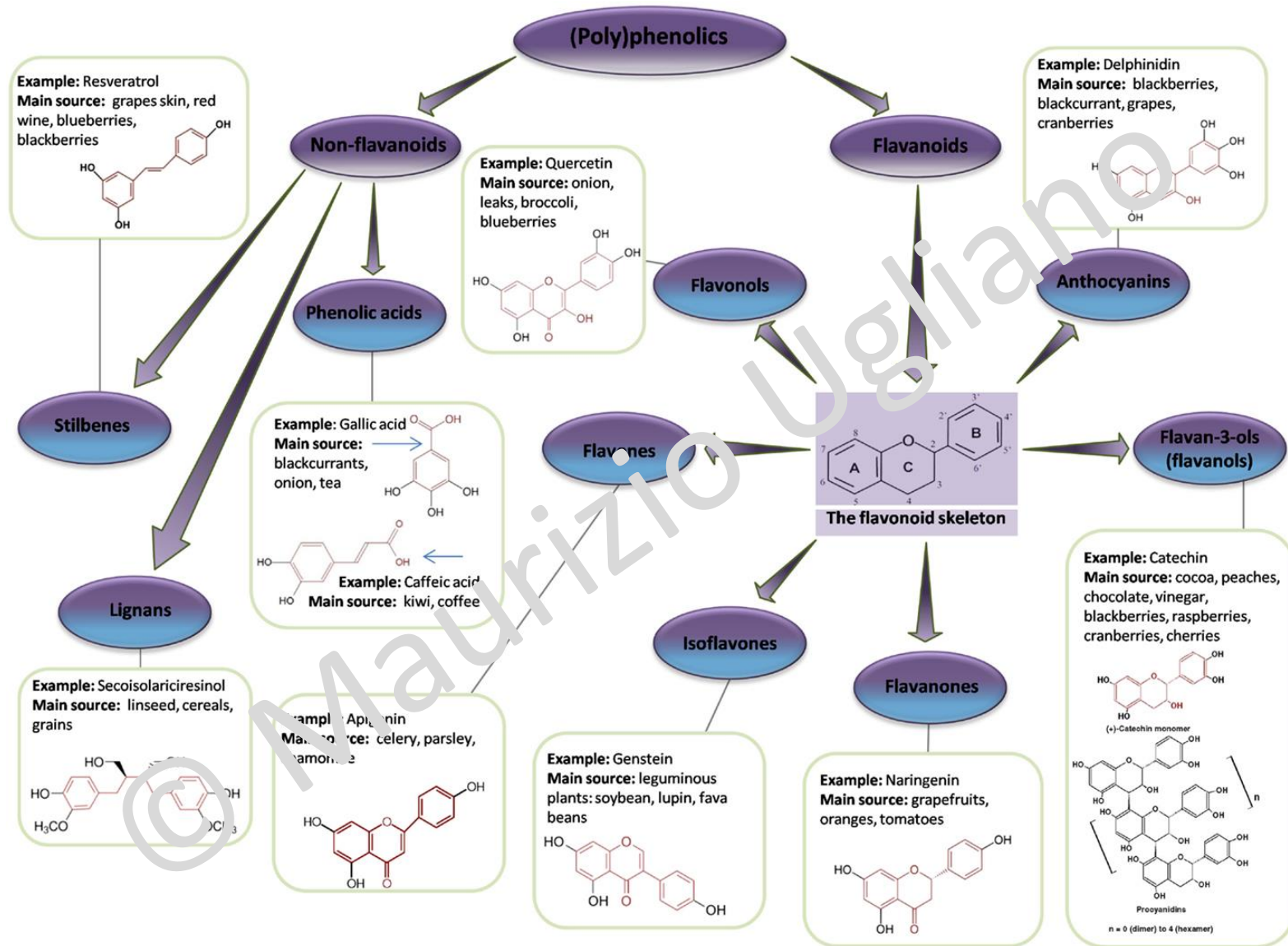


Figure 1

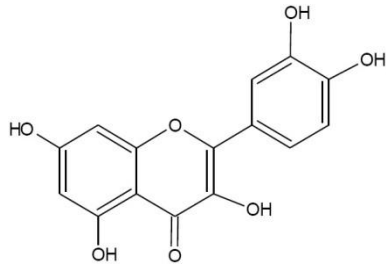
I costituenti dell'uva e del vino

Polifenoli

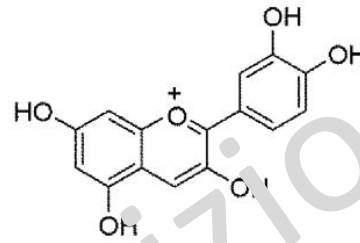


Antocianidine

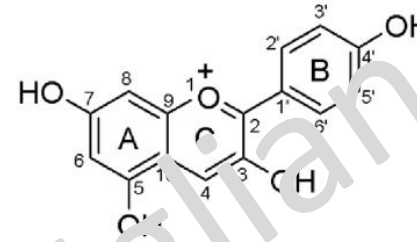
Flavonoli



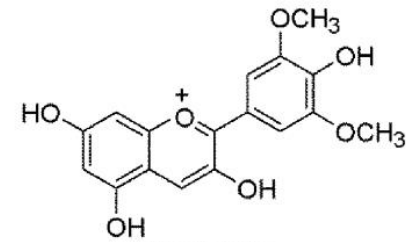
Quercetina



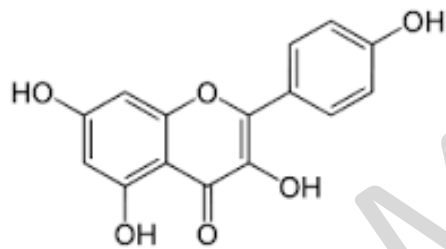
Cyanidin



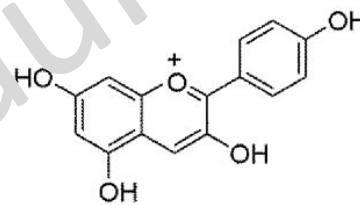
Delphinidin



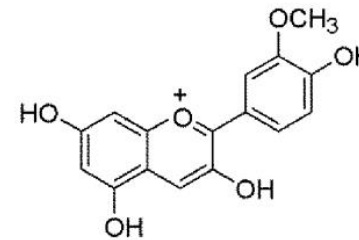
Malvidin



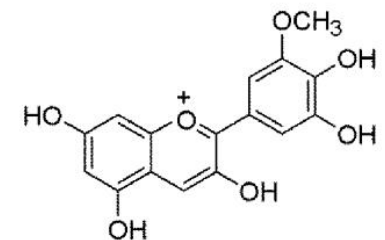
Kaempferolo



Pelargonidin

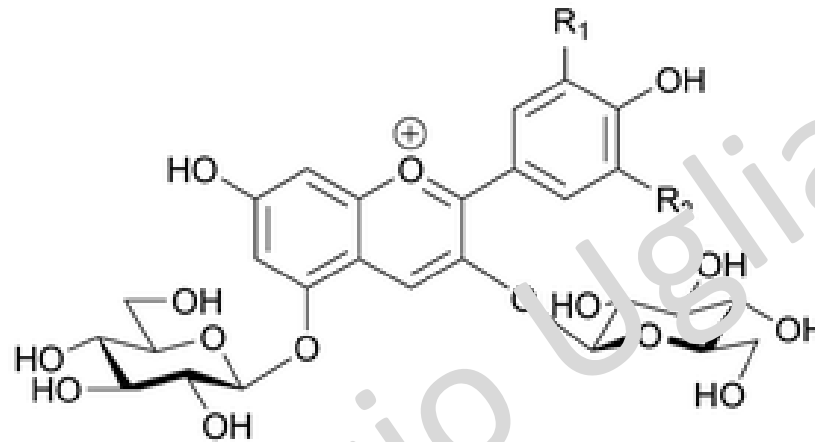


Peonidin



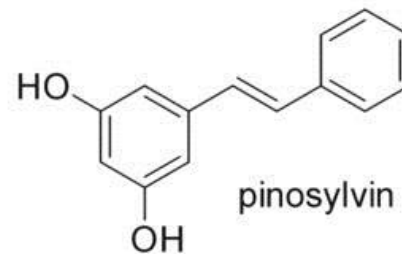
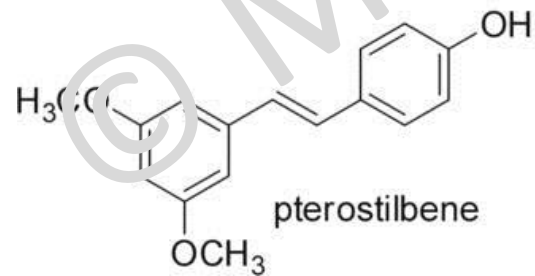
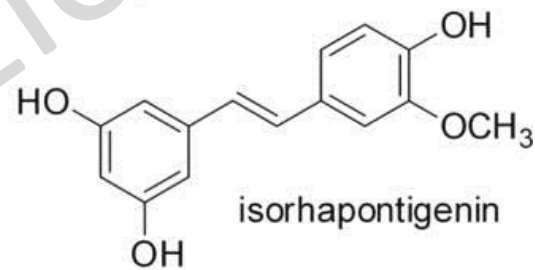
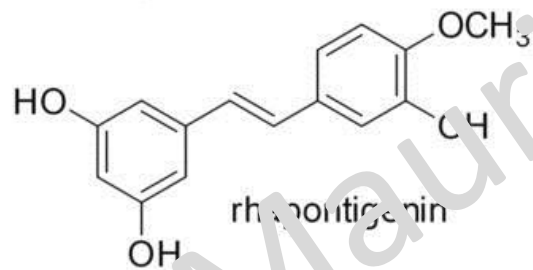
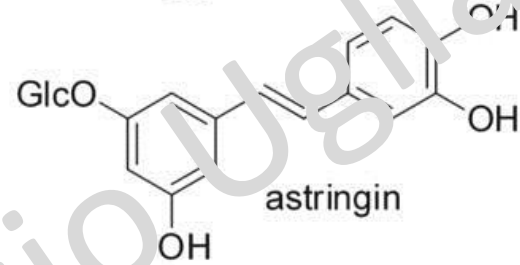
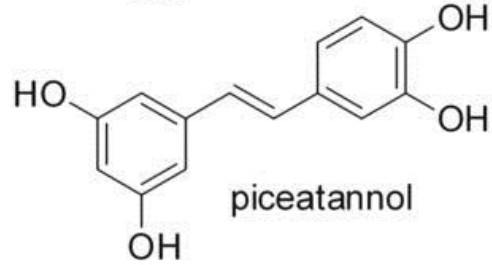
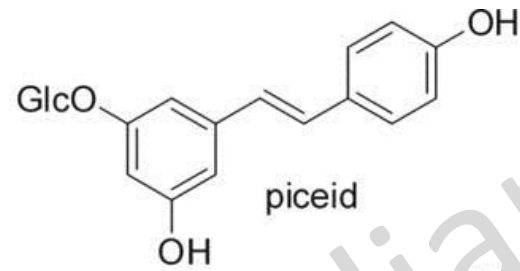
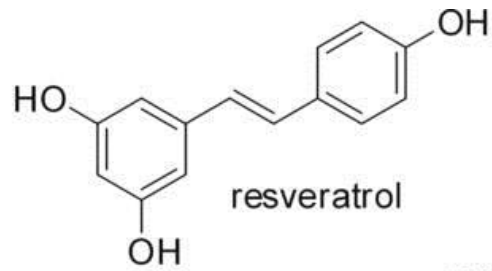
Petunidin

Antociani: forme glicosilate delle antocianidine, maggiormente presenti in uva e vino



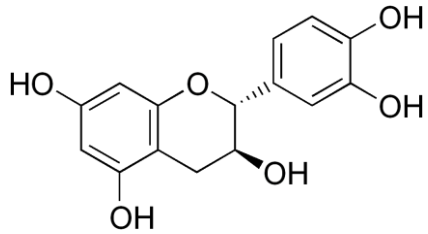
R ₁	R ₂	anthocyanin	aglycon
H	H	pelargonin	pelargonidin
OH	H	cyanin	cyanidin
OCH ₃	H	peonin	peonidin
OH	OH	delphin	delphinidin
OCH ₃	OH	petunin	petunidin
OCH ₃	OCH ₃	malvin	malvidin

Stilbeni

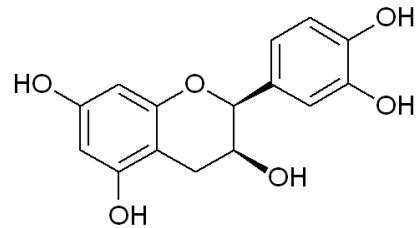


Polifenoli

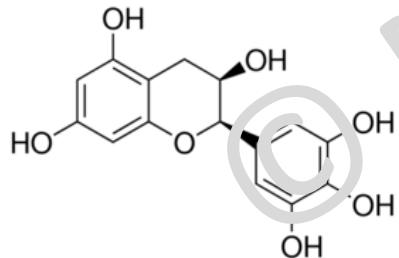
Flavan-3-oli



Catechina

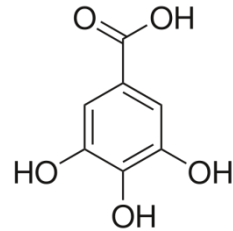


Epicatechina

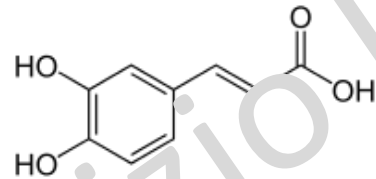


Epigallo
catechina

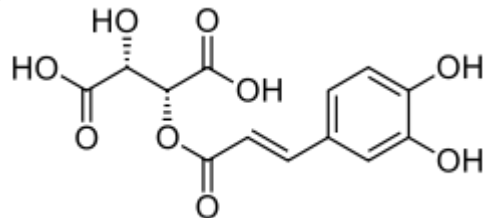
Acidi fenolici



Acido gallico

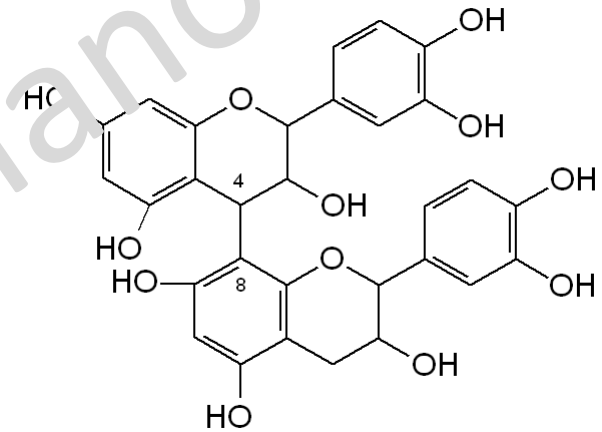


Acido caffeico

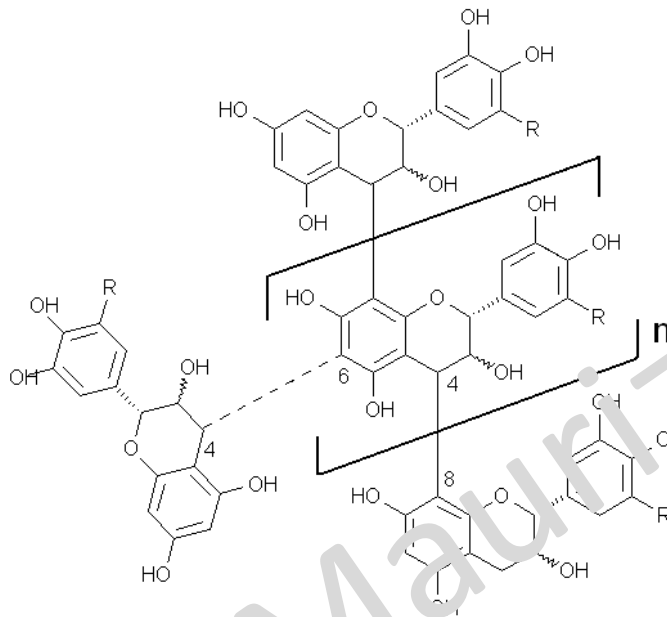


Acido caftarico

Tannini



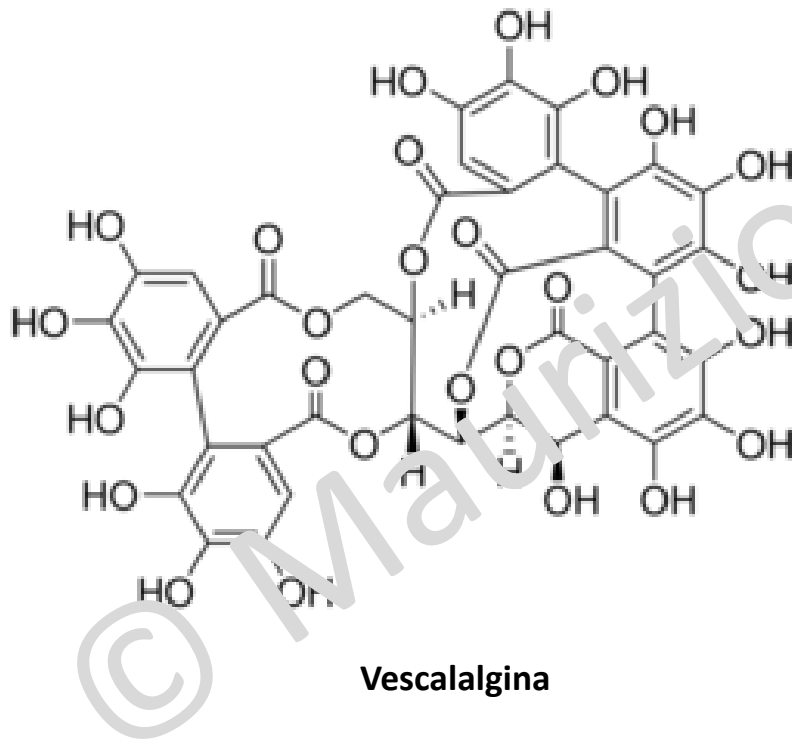
Tannini condensati (proantocianidine non idrolizzabili)



Catena polimerica di unità di flavan-3-oli unite mediante legame 4-8, con catene laterali (legame 6-4)

Presenti nell'uva

Tannini idrolizabili



Vesicalgalina

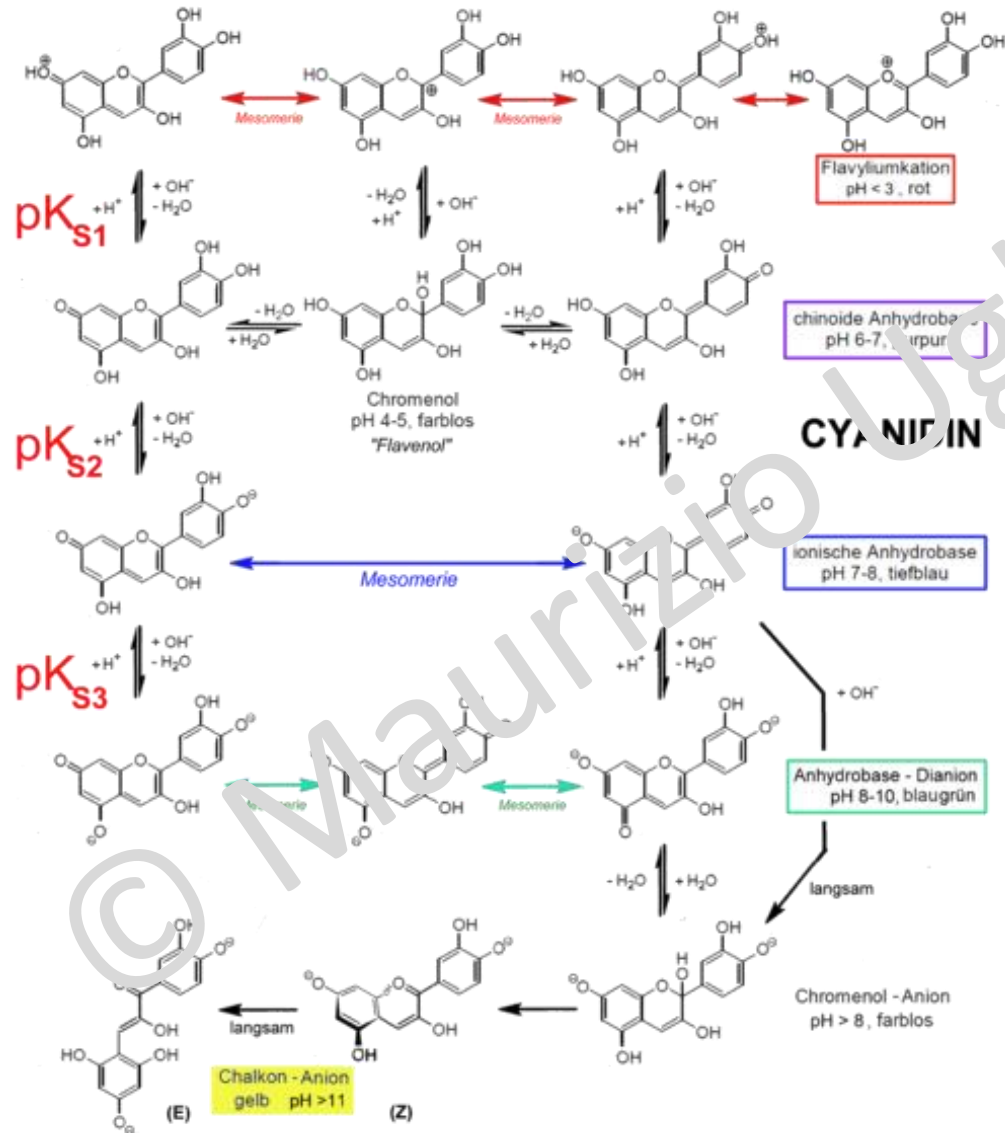
Polimeri di acido gallico

Derivati dal legno impiegato
per le barriques

Polifenoli

Relazioni struttura-funzione

Trasformazioni degli antociani in funzione del pH



Rosso
vivo

Rosso
porpora

Blu

Verde

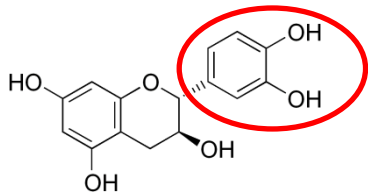
Incolore

Giallo

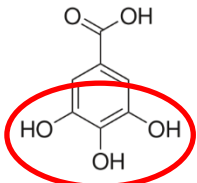
Polifenoli

Relazioni struttura-funzione

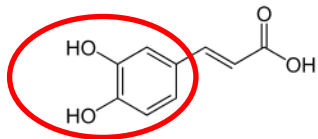
L'ossidazione degli orto-difenoli



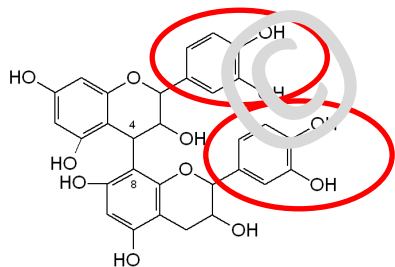
Catechina



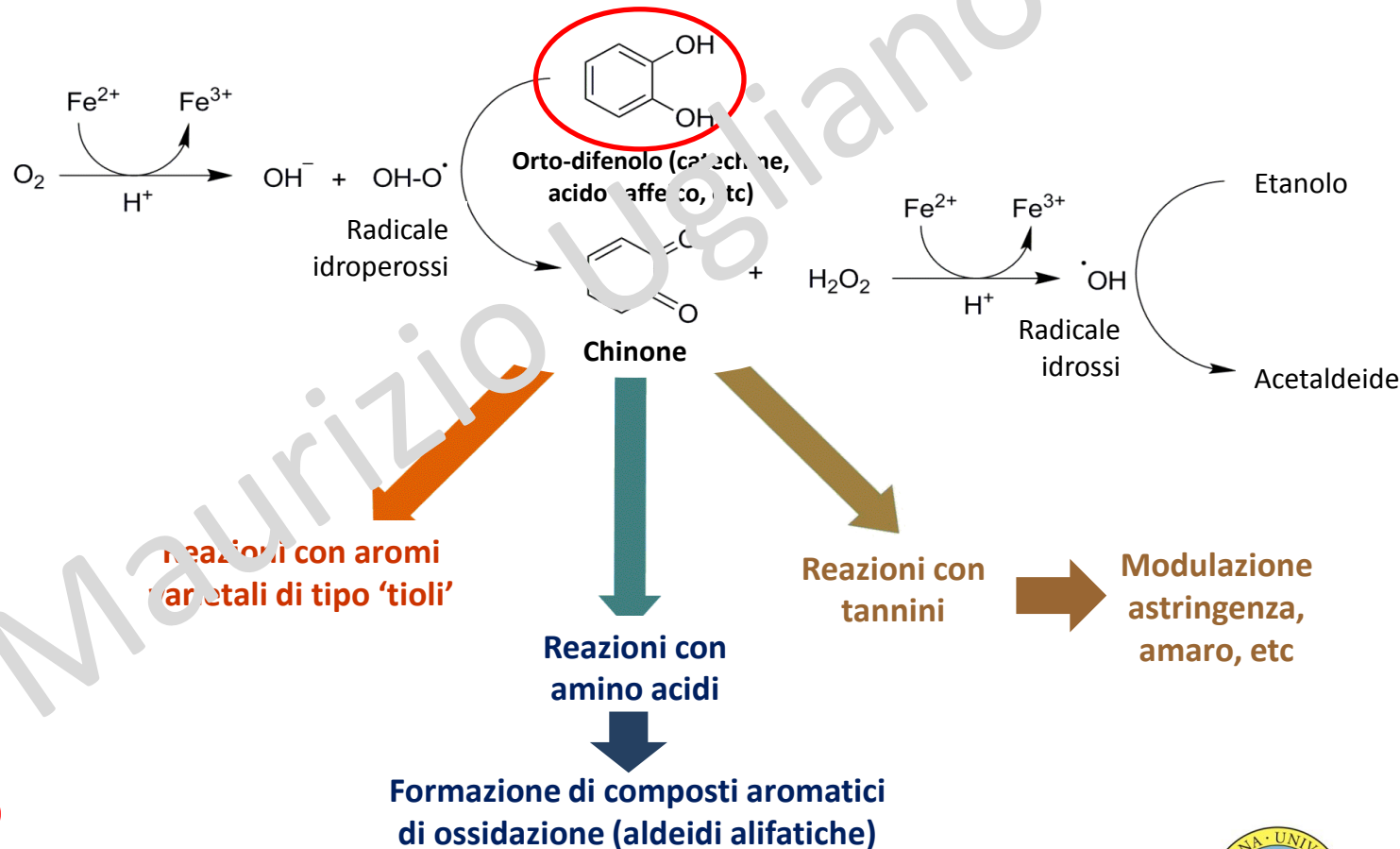
Acido gallico



Acido caffeico



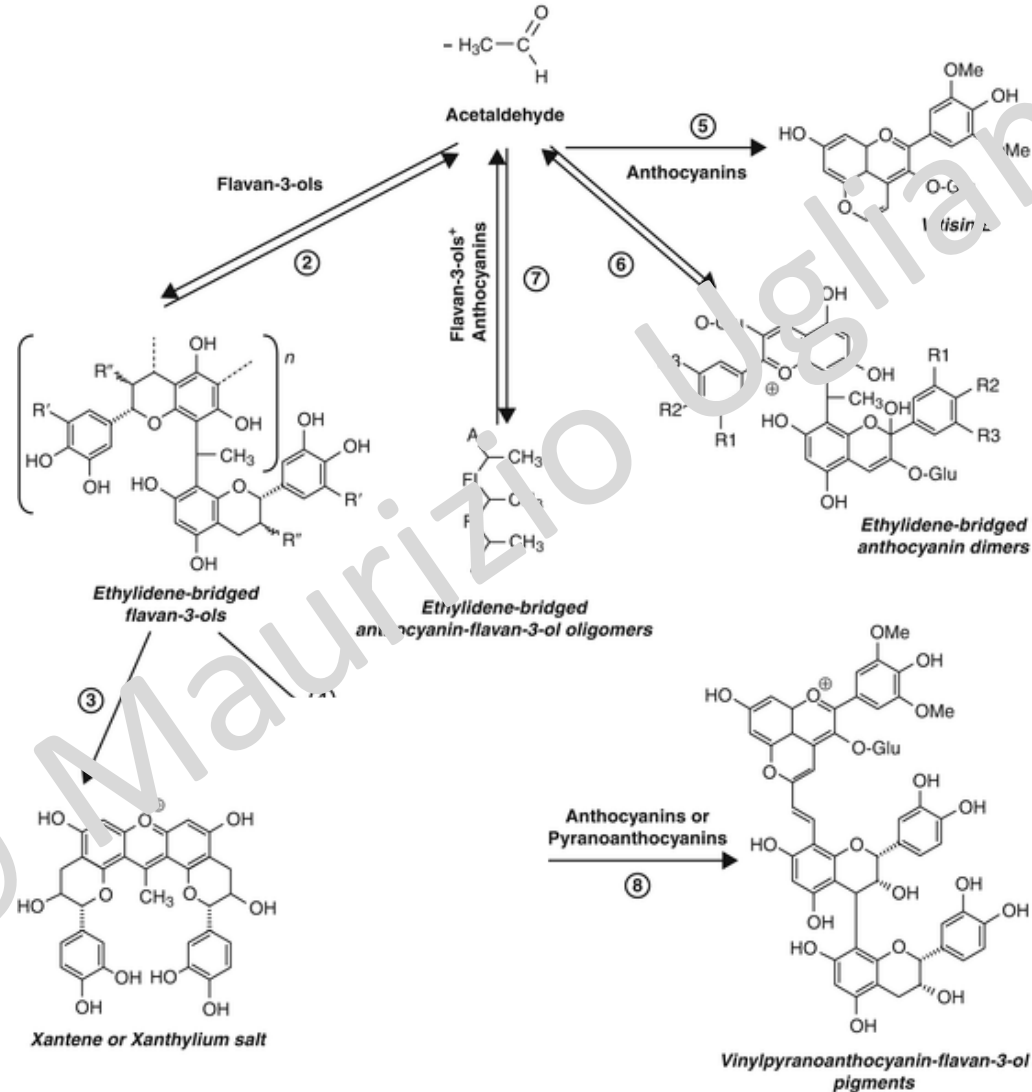
Tannini



Polifenoli

Relazioni struttura-funzione

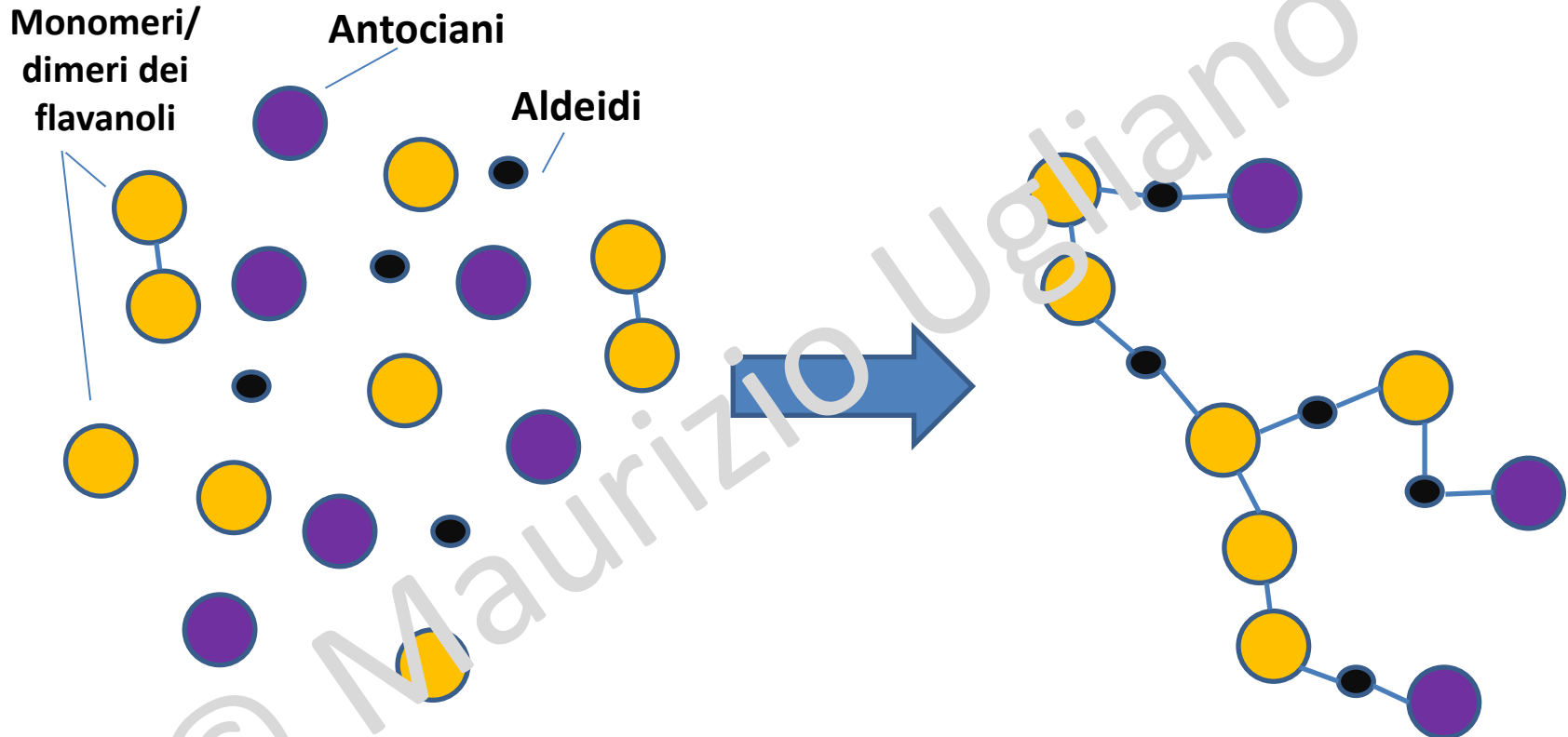
Reazioni con i composti carbonilici



Polifenoli

Relazioni struttura-funzione

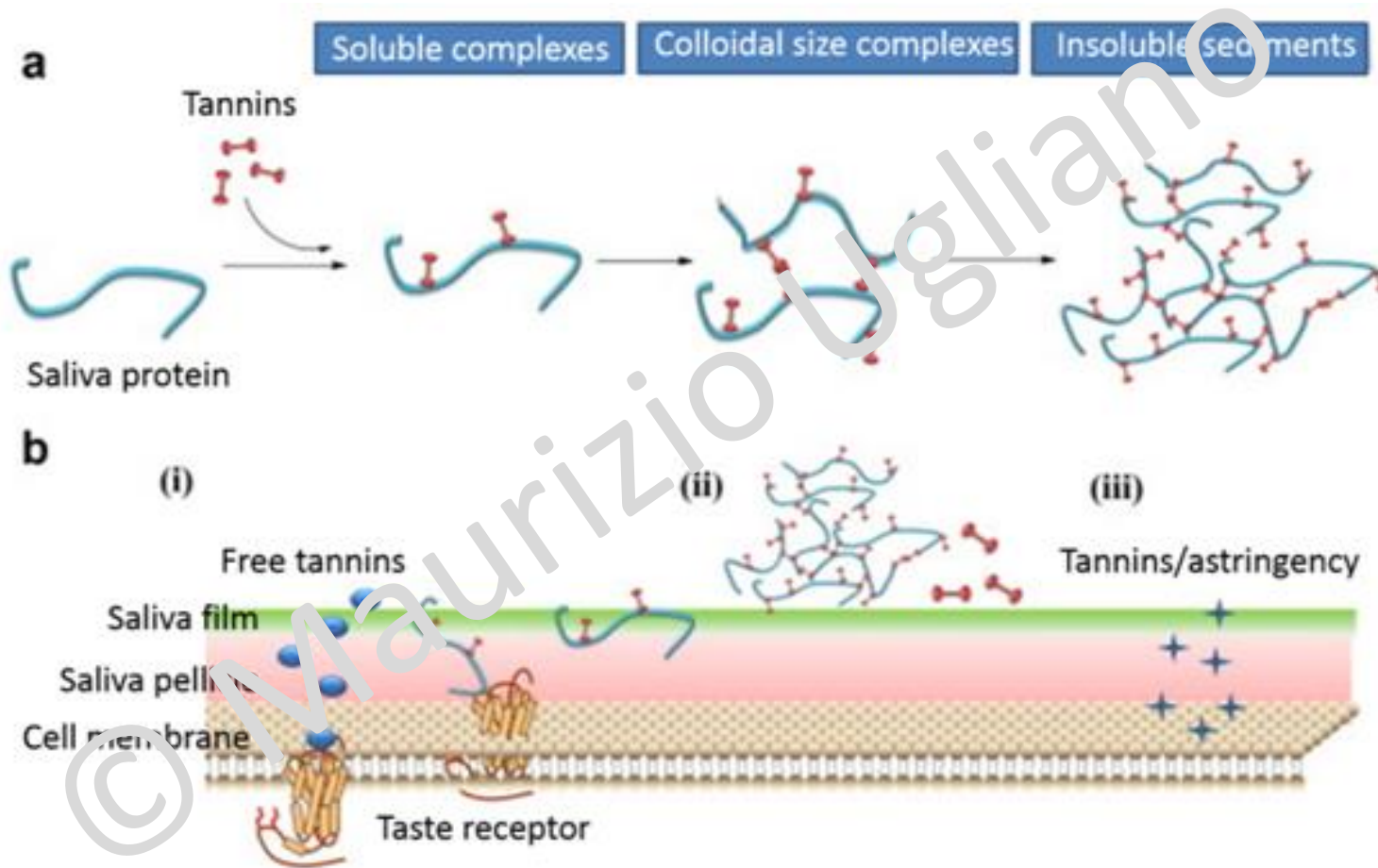
Reazioni con i composti carbonilici



Polifenoli

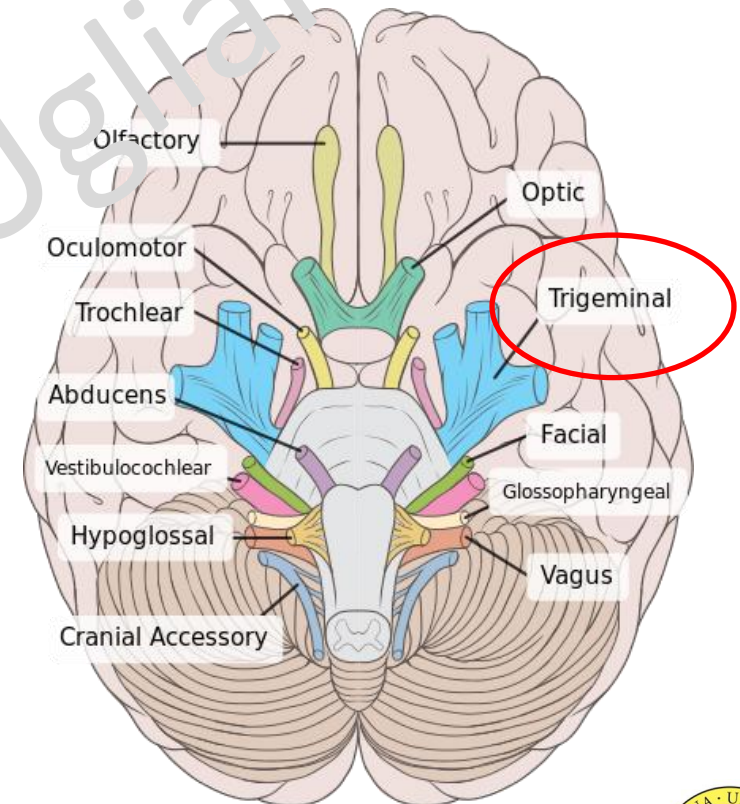
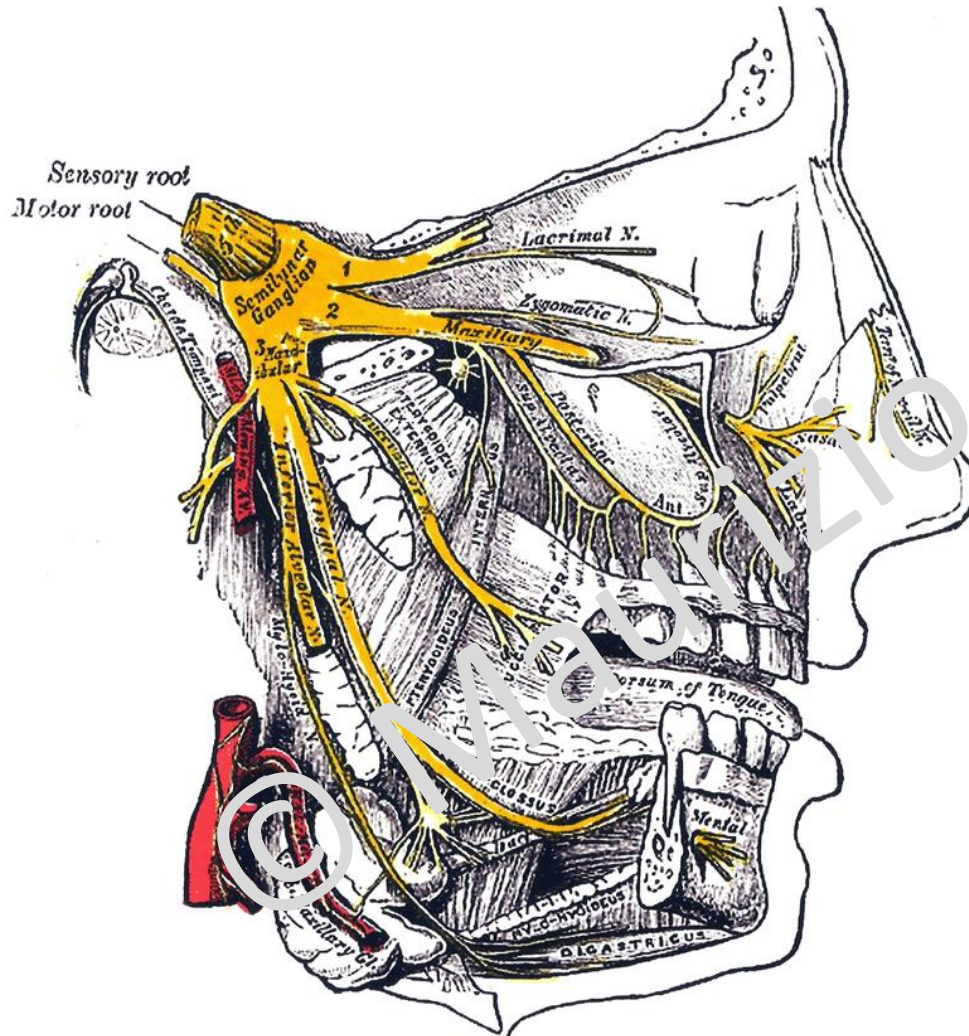
Relazioni struttura-funzione

La reazione tannini-proteine e percezione dell'astringenza

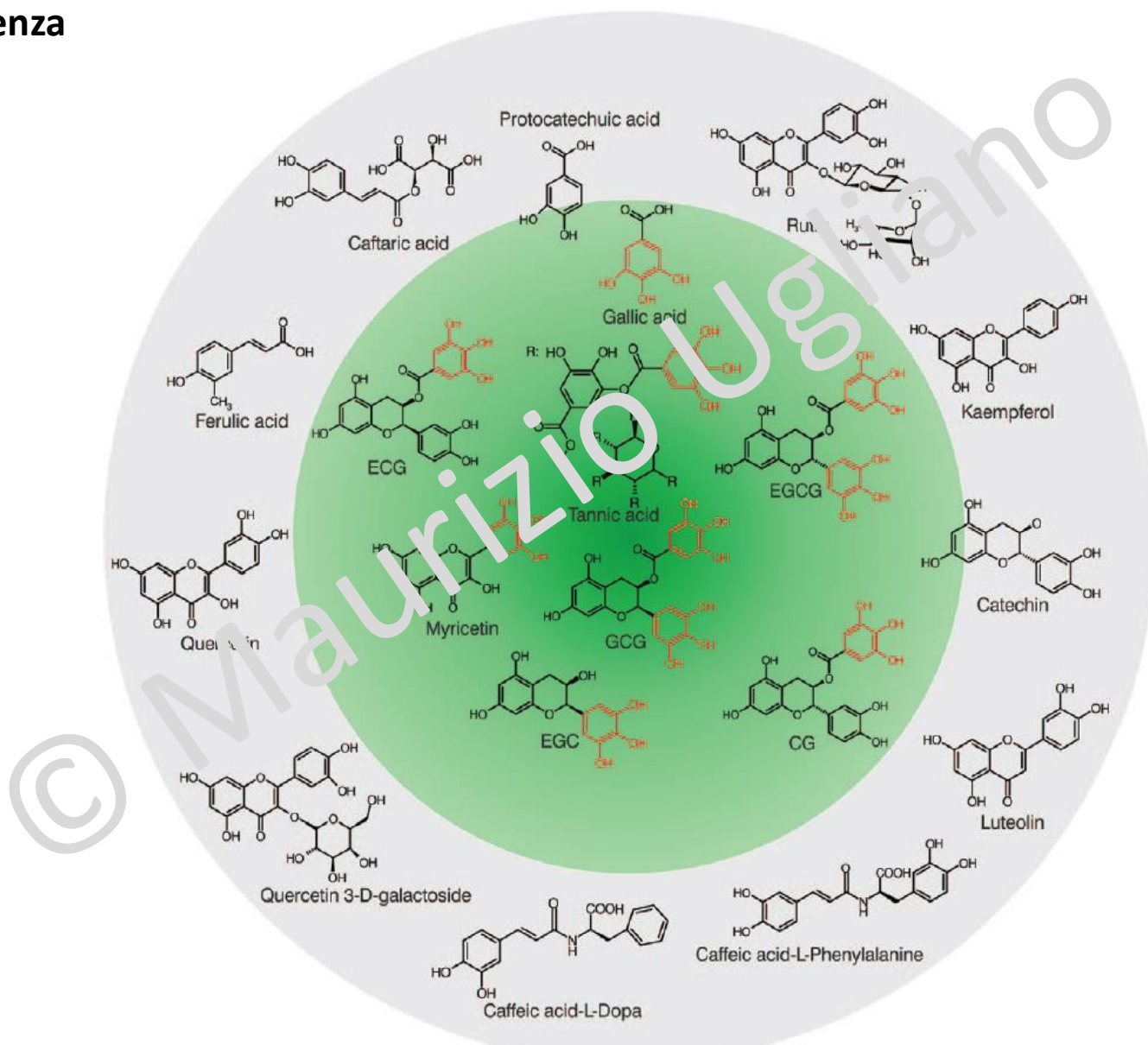


Relazioni struttura-funzione

La percezione dell'astringenza è mediata dalla stimolazione del nervo trigemino e non del gusto



Le unità di acido gallico intensificano la sensazione di astringenza



Il biossido di zolfo (SO_2)



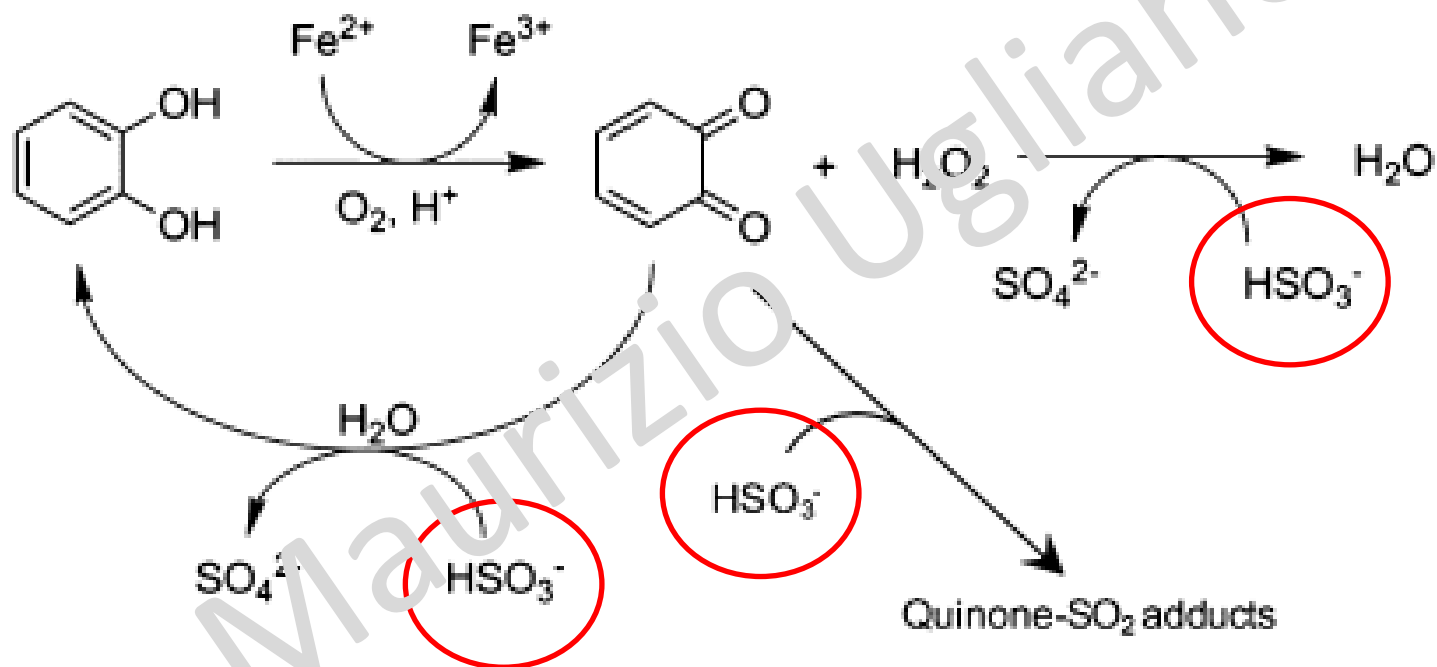
L'impiego dell'anidride solforosa

- Funzioni della SO_2
- **Antiossidante (bisolfito e SO_2 molecolare)**
- **Antiossidasico (bisolfito e SO_2 molecolare)**
- **Antimicrobico (principalmente SO_2 molecolare)**



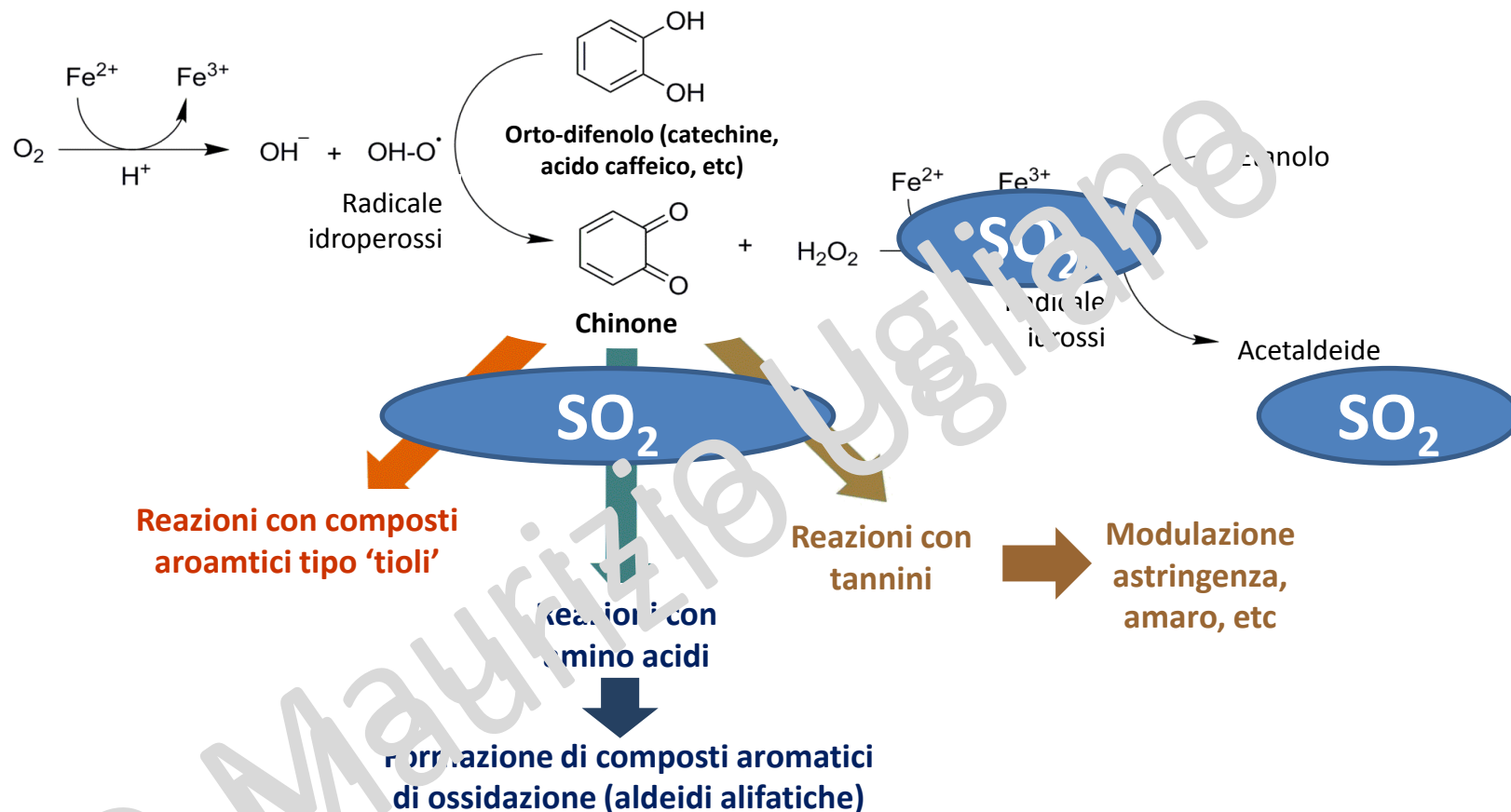
L'impiego dell'anidride solforosa

Antiossidante



Non reagisce direttamente con l'ossigeno!!

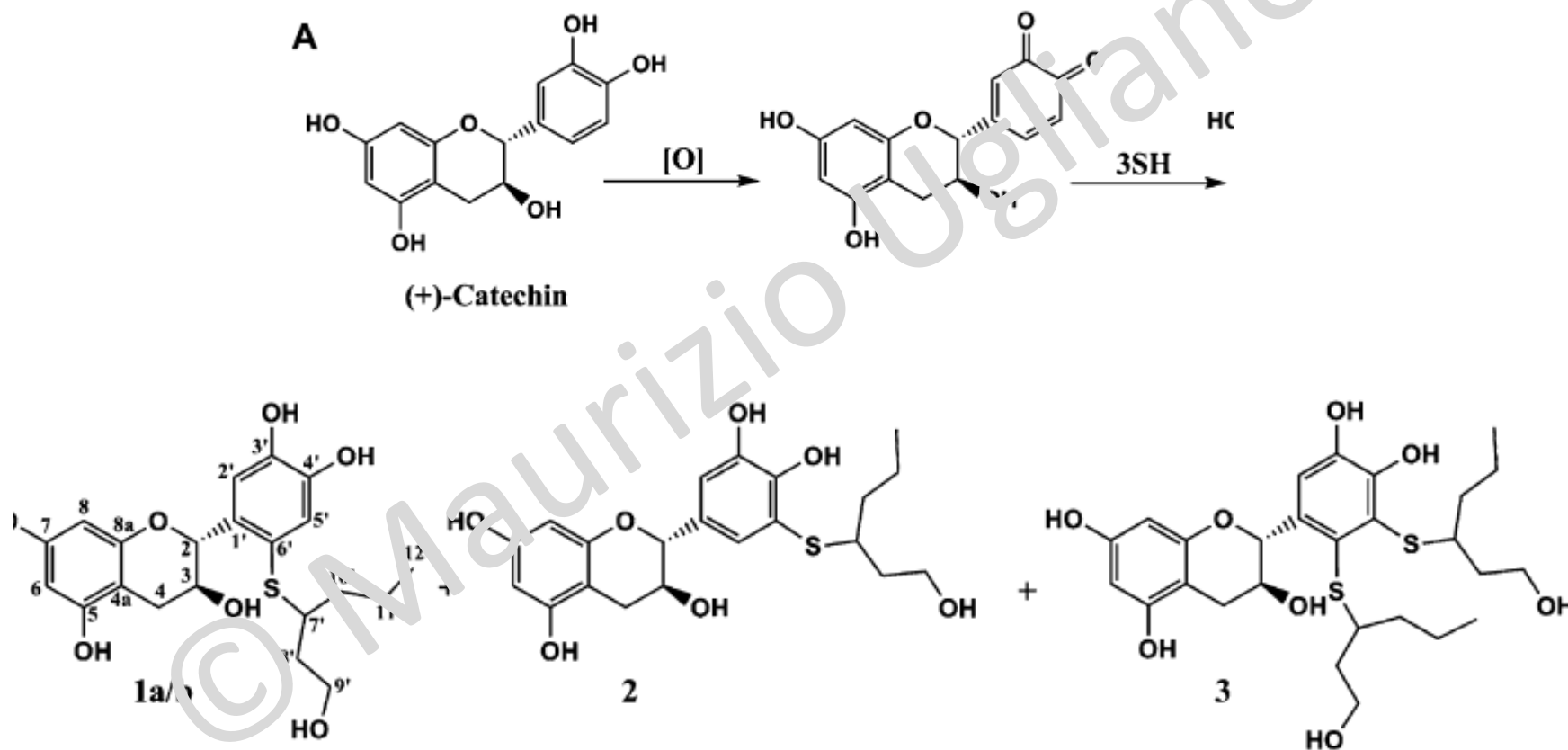
L'impiego dell'anidride solforosa



L'impiego dell'anidride solforosa

La reazione dei chinoni con i composti aroamtici di tipo 'toli'

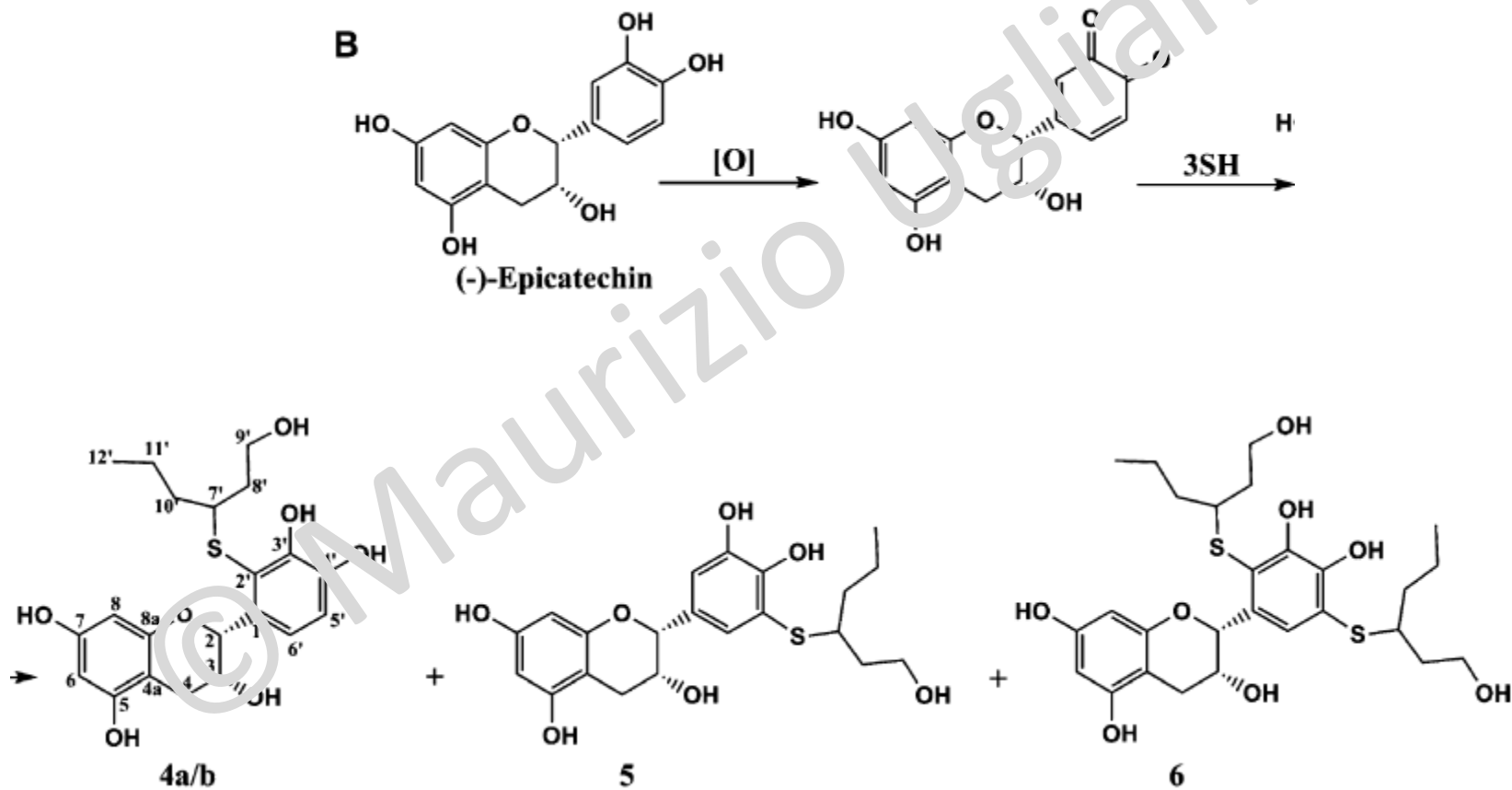
Addizione nucleofila (reazione di Michael)



L'impiego dell'anidride solforosa

La reazione dei chinoni con i composti aromatici di tipo 'toli'

Addizione nucleofila (reazione di Michael)

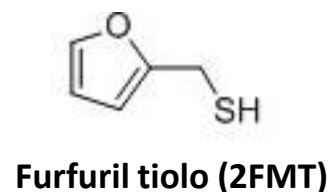
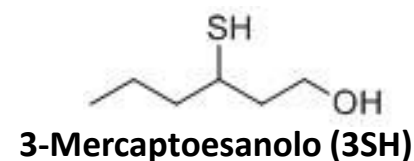
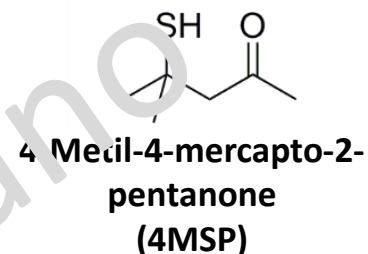
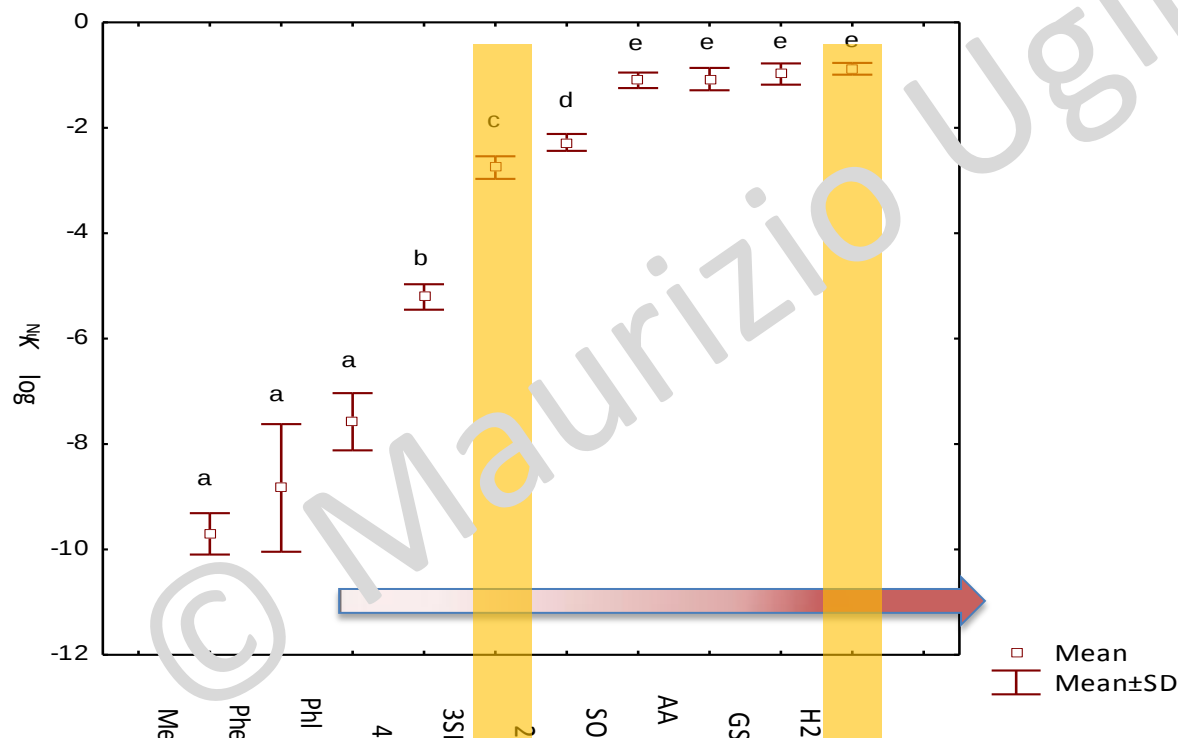


L'impiego dell'anidride solforosa

La reazione dei chinoni con i composti aromatici di tipo 'toli'

Addizione nucleofila (reazione di Michael)

Differenti tipi di nucleofili



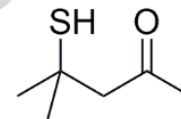
H₂S
Idrogeno solforato

Differenti implicazioni odorose!!!

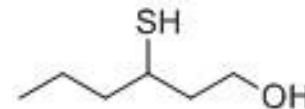
L'impiego dell'anidride solforosa

La reazione dei chinoni con i composti aromatici di tipo 'tioli'

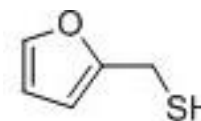
H_2S
Idrogeno
solfato



4-Metil-4-mercapto-2-pentanone
(4MSP)

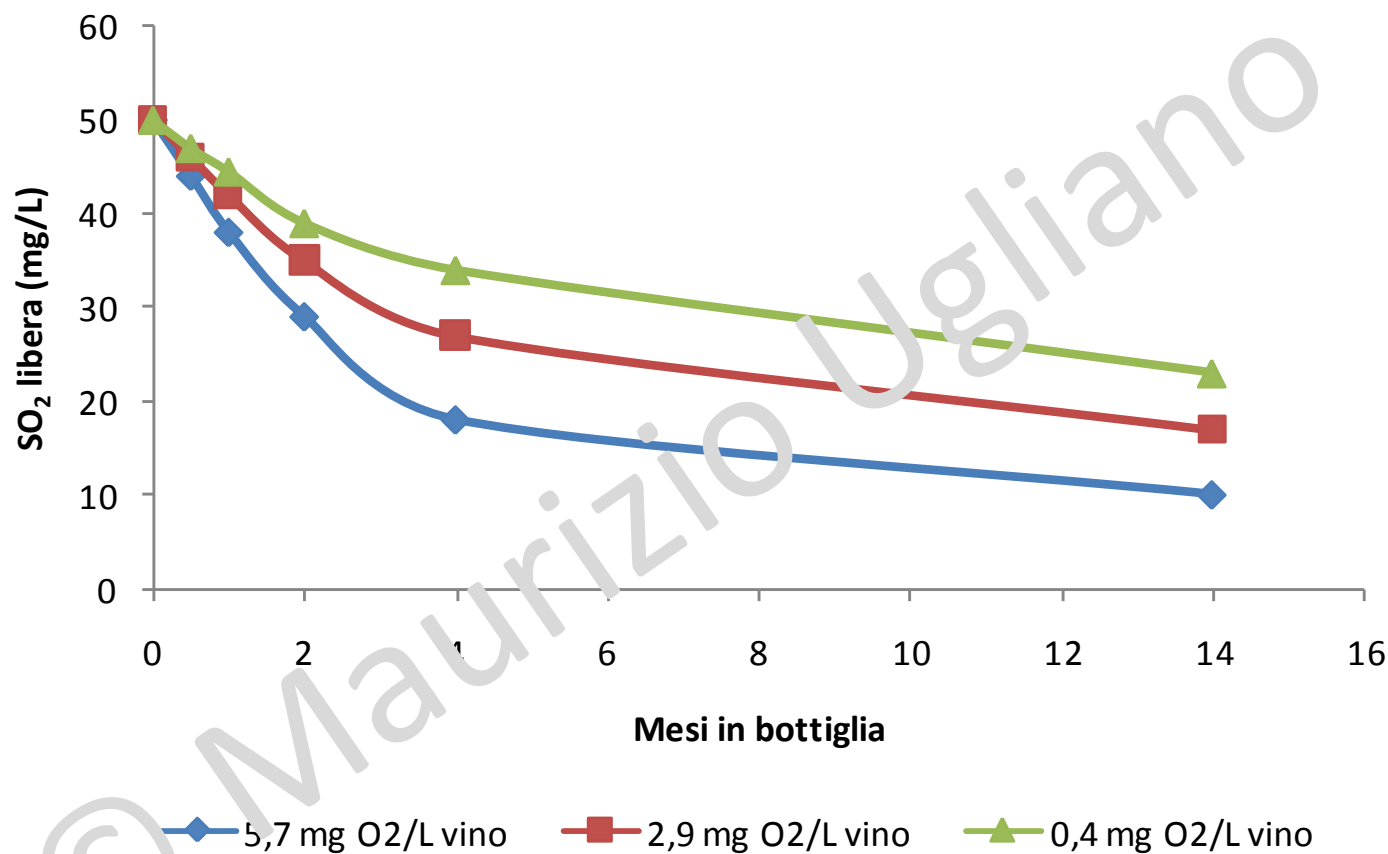


3-Mercaptoesanol (3SH)

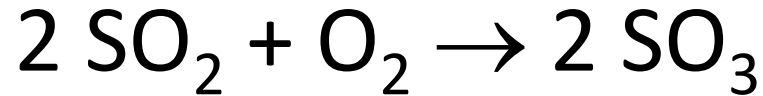


Furfuril tiolo (2FMT)

La reazione tra O_2 e SO_2



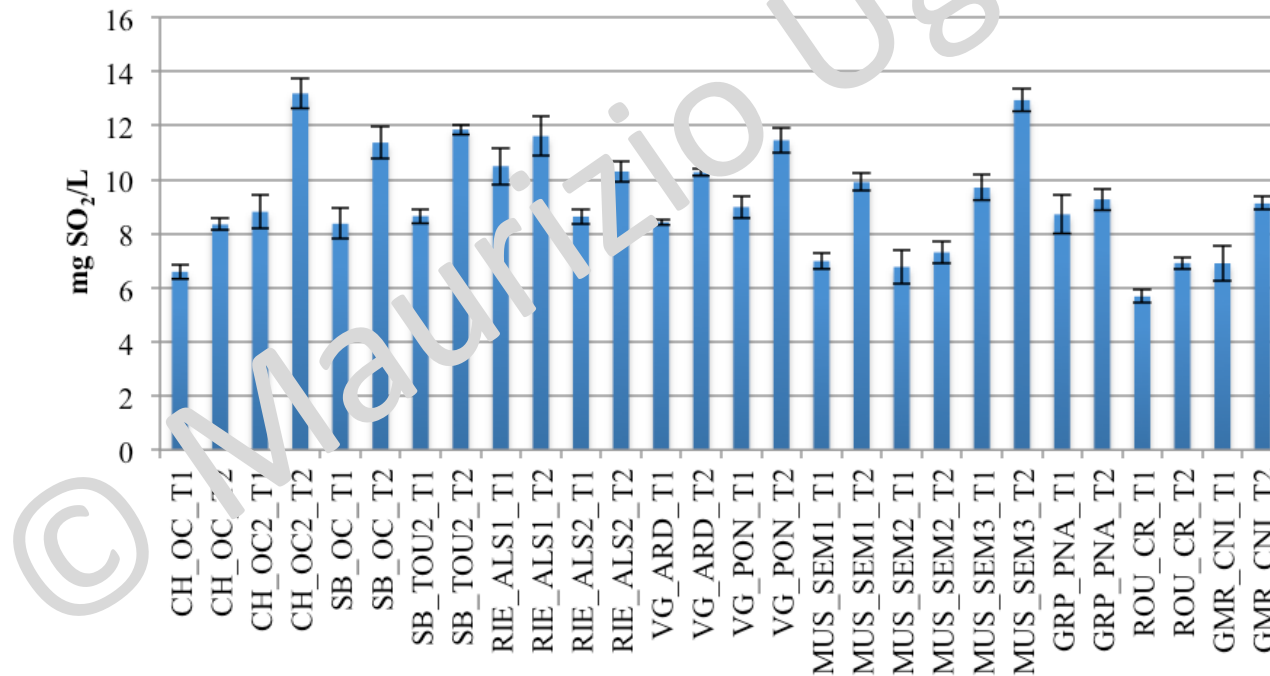
La reazione tra O₂ e SO₂



Rapporto molare 2/1

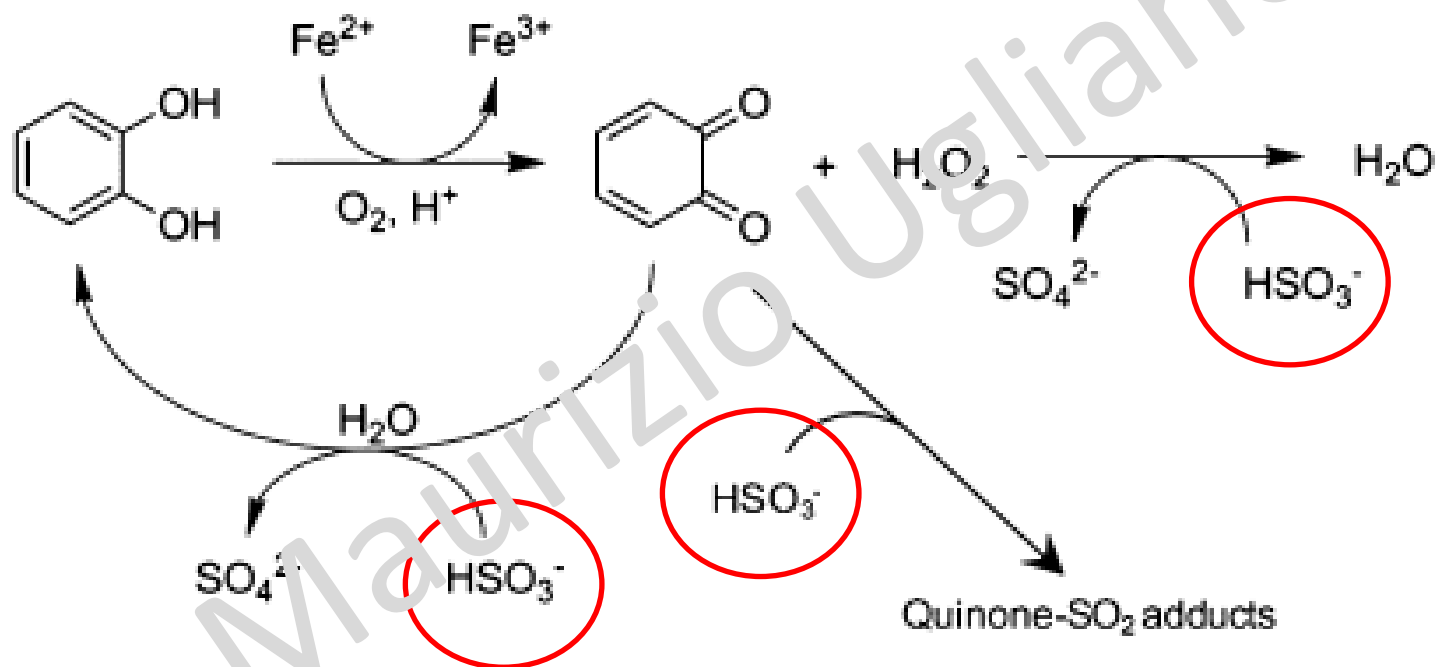
Rapporto ponderale 4/1 (4 mg SO₂ consumati per mg di O₂ consumato)

In pratica



T1= 5 mg/L O₂ consumati; T2= 8 mg/L O₂ consumati

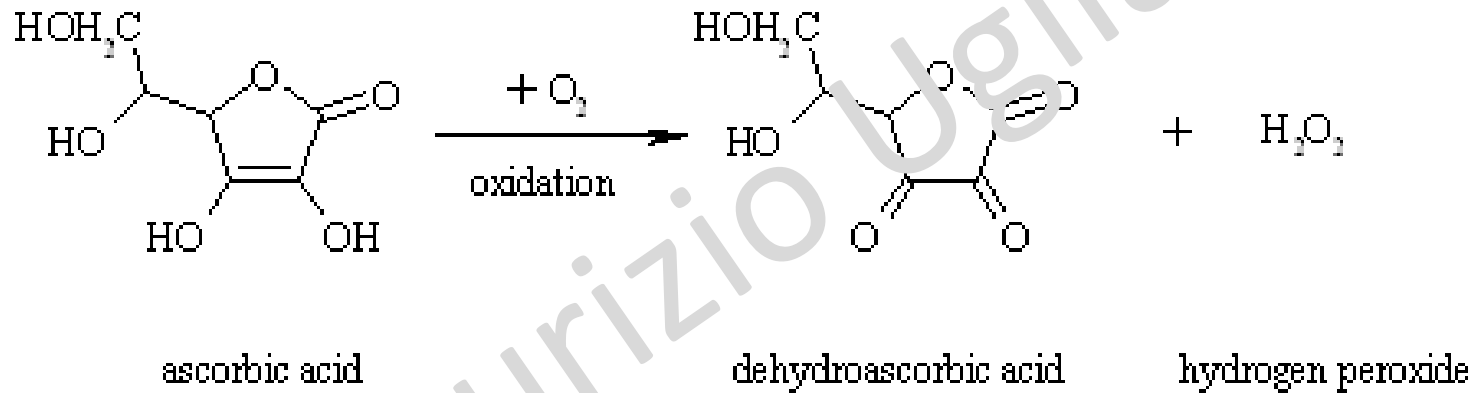
La reazione tra O_2 e SO_2



Non reagisce direttamente con l'ossigeno!!

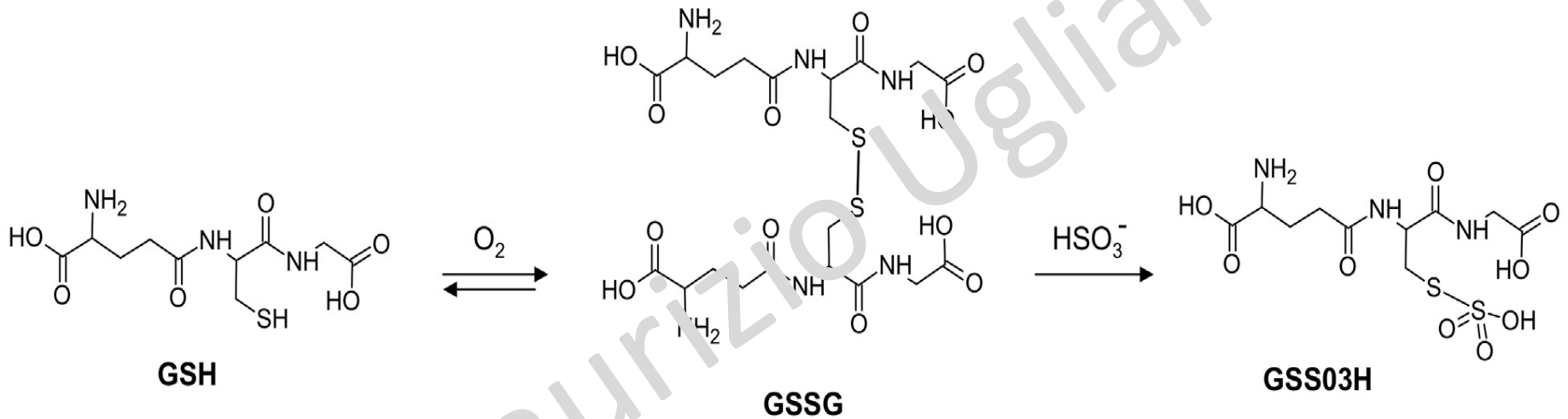
SO₂ e altri antiossidanti

Acido ascorbico



SO₂ e altri antiossidanti

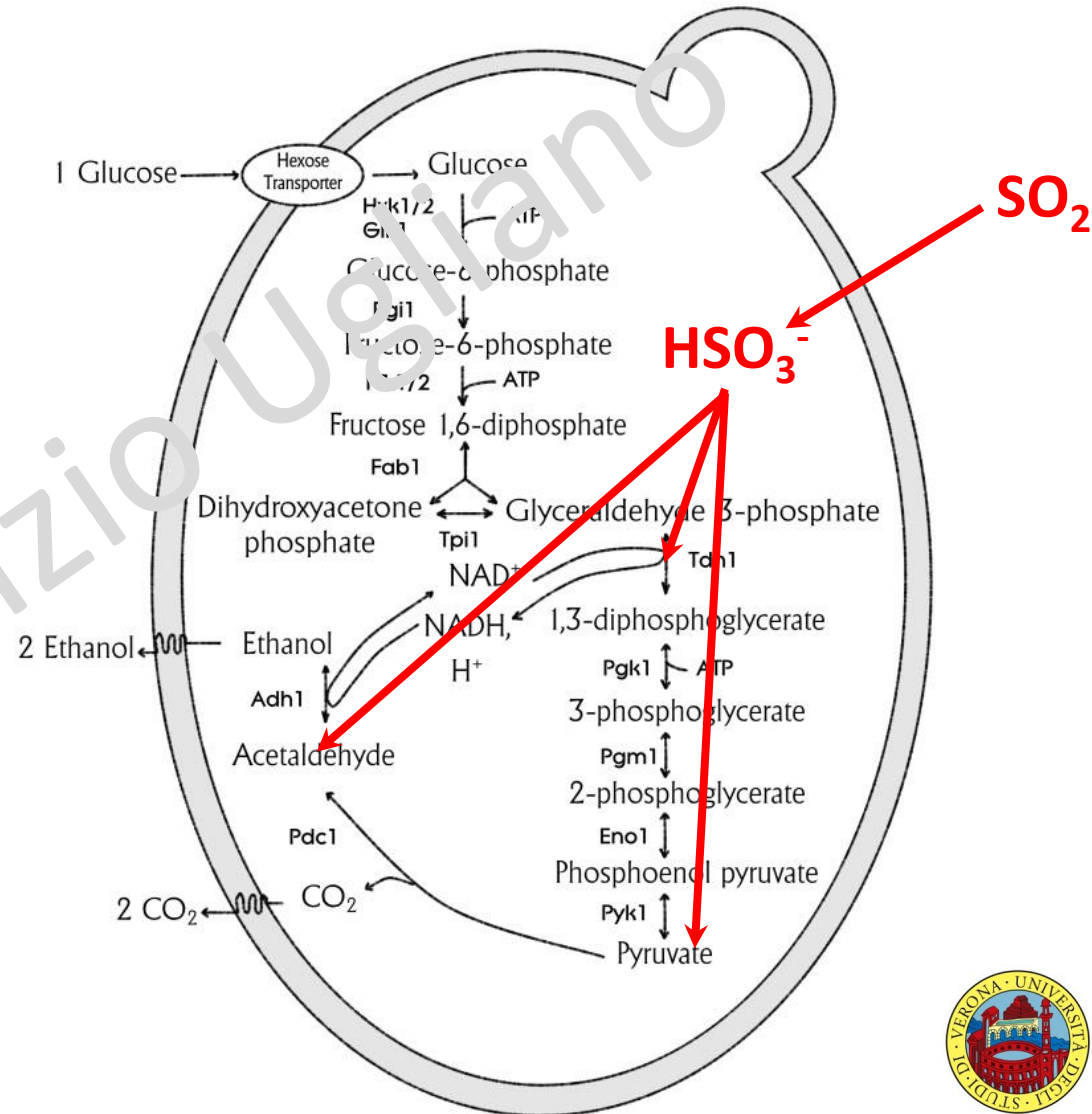
Glutathione



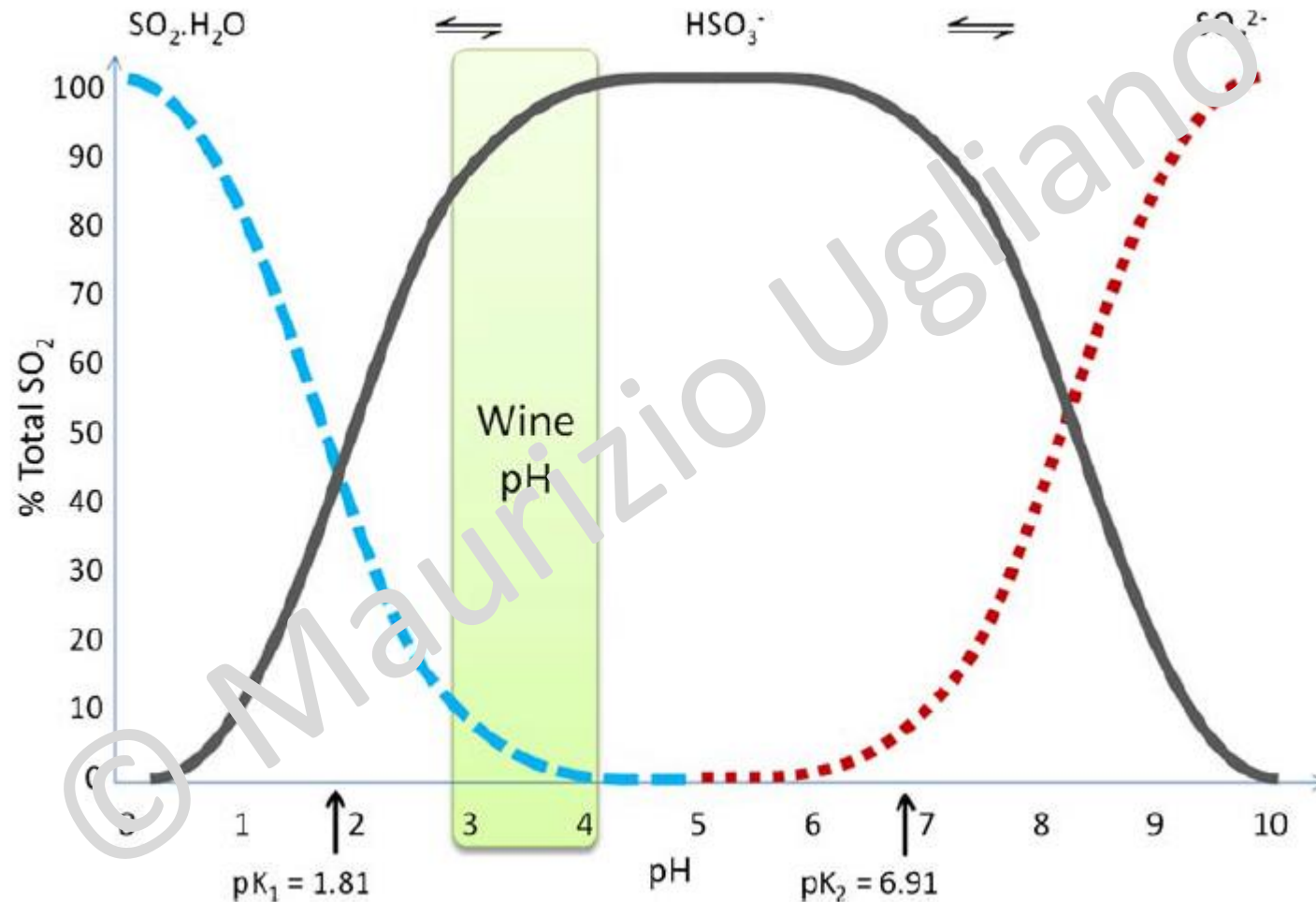
L'impiego dell'anidride solforosa

Antimicrobico

- Penetra nella cellula per diffusione
- Si lega alla gliceraldeide-3-fosfato deidrogenasi = blocco della glicolisi
- Si lega all'acido piruvico
- Si lega all'acetaldeide = blocco della riduzione del NAD^+
- Denatura varie proteine per rottura dei ponti disolfuro



L'impiego dell'anidride solforosa



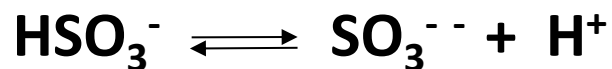
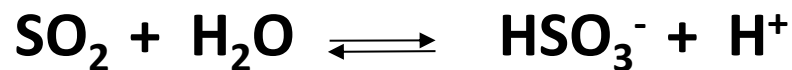
L'impiego dell'anidride solforosa

$$[\text{SO}_2 \text{ molecolare}] = [\text{SO}_2 \text{ Libera}] / 10^{\text{pH} - \text{pK1}}$$

Si ritiene che valori di SO₂ molecolare > 0.85 mg/L consentano una buona protezione antimicrobica

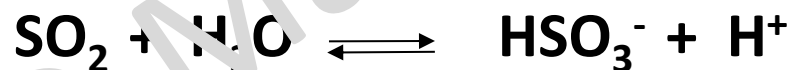
3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9
3.00 13	3.10 16	3.20 20	3.30 25	3.40 32	3.50 40	3.60 50	3.70 63	3.80 79	3.90 100
3.01 13	3.11 16	3.21 20	3.31 26	3.41 32	3.51 41	3.61 51	3.71 64	3.81 81	3.91 102
3.02 13	3.12 17	3.22 21	3.32 26	3.42 33	3.52 42	3.62 52	3.72 66	3.82 83	3.92 105
3.03 13	3.13 17	3.23 21	3.33 27	3.43 34	3.53 43	3.63 54	3.73 68	3.83 85	3.93 107
3.04 14	3.14 17	3.24 22	3.34 28	3.44 35	3.54 44	3.64 55	3.74 69	3.84 87	3.94 110
3.05 14	3.15 18	3.25 22	3.35 28	3.45 35	3.55 45	3.65 56	3.75 71	3.85 89	3.95 112
3.06 14	3.16 18	3.26 23	3.36 29	3.46 36	3.56 46	3.66 57	3.76 72	3.86 91	3.96 115
3.07 15	3.17 19	3.27 23	3.37 29	3.47 37	3.57 47	3.67 59	3.77 74	3.87 93	3.97 117
3.08 15	3.18 19	3.28 24	3.38 30	3.48 38	3.58 48	3.68 60	3.78 76	3.88 95	3.98 120
3.09 15	3.19 19	3.29 25	3.39 31	3.49 39	3.59 49	3.69 62	3.79 78	3.89 98	3.99 123
3.10 16	3.20 20	3.30 25	3.40 32	3.50 40	3.60 50	3.70 63	3.80 79	3.90 100	4.00 126

- Differenti forme della SO₂



- Due funzioni acide. Solo **HSO₃⁻** è presente al pH del vino

- L'equilibrio



e' funzione del pH e determina la proporzione tra bisolfito e SO₂ molecolare

SO₂ libera e legata

Legame con i composti carbonilici

Acetaldeide

α-Chetoacidi

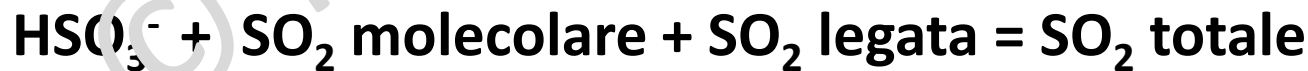
Dicarbonili (diacetile etc)

Zuccheri

SO₂ legata

Altre sostanze in grado di legare debolmente la SO₂

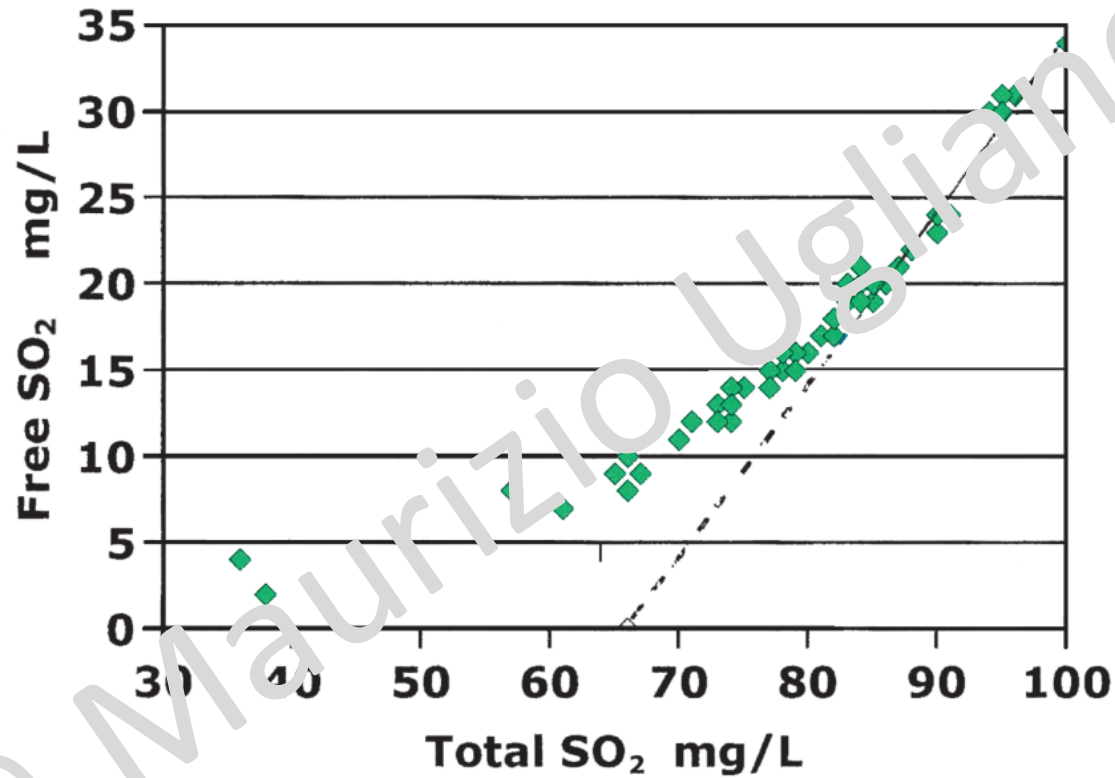
Antociani



SO₂ libera

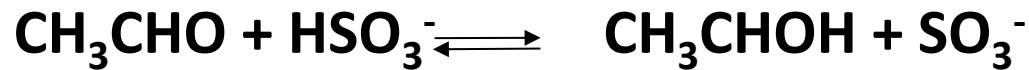


SO₂ libera e legata



Richiami sulla chimica dell'anidride solforosa

Legame SO_2 – Acetaldeide



Equilibrio reversibile: il consumo di HSO_3^- (ad esempio durante le reazioni di ossidazione) comporta la liberazione di acetaldeide



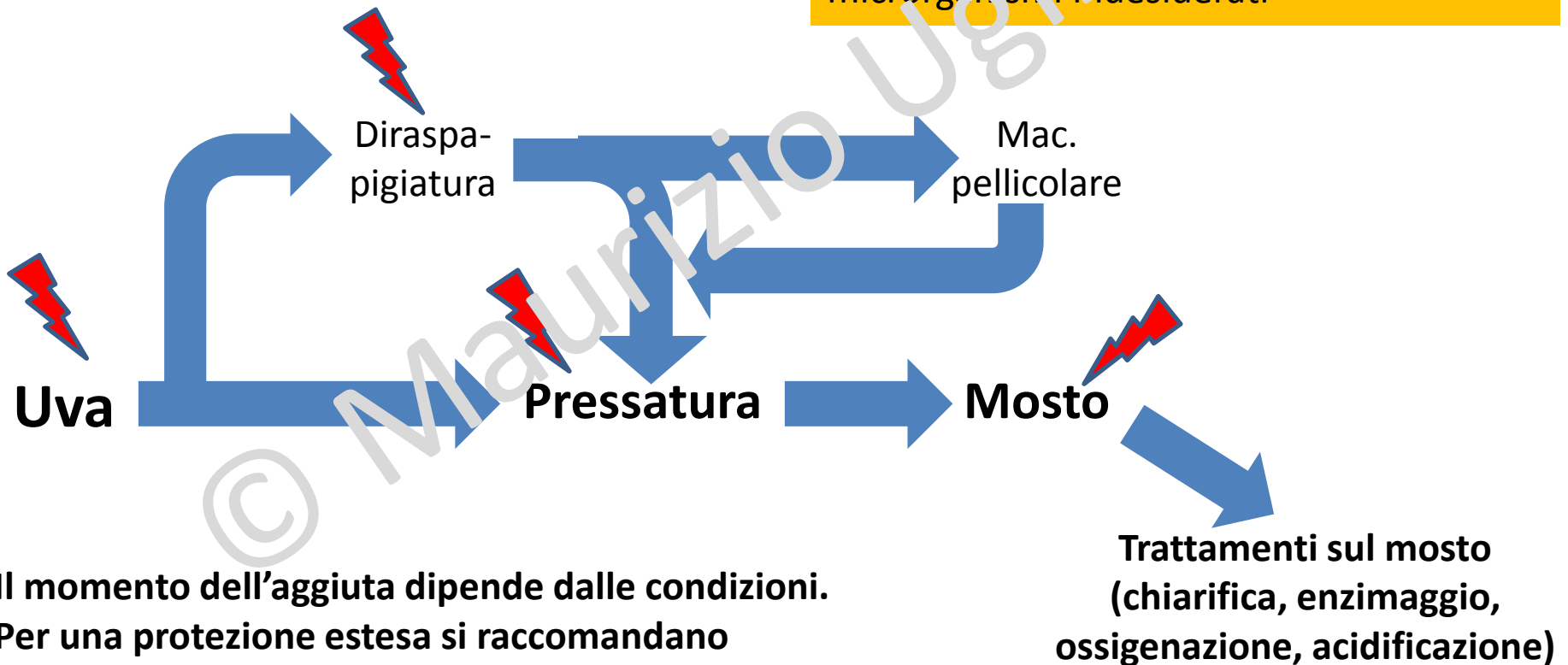
Utilizzo della SO₂ in vinificazione

Formato

- Puro (gas pressurizzato)
- Potassio metabisolfito (57% w/w SO₂)
- Soluzione 10%
- Sodio metabisolfito (67% w/w SO₂) – non più utilizzato

Dosi raccomandate (SO₂ libera)

- Uve sane a pH 3.4: 20-30 mg/L
- Uve con attacchi di muffa: 50-60 mg/L
- Un livello di SO₂ libera intorno ai 20 mg/L e' raccomandato per assicurare la protezione antiossidante e per eliminare microrganismi indesiderati



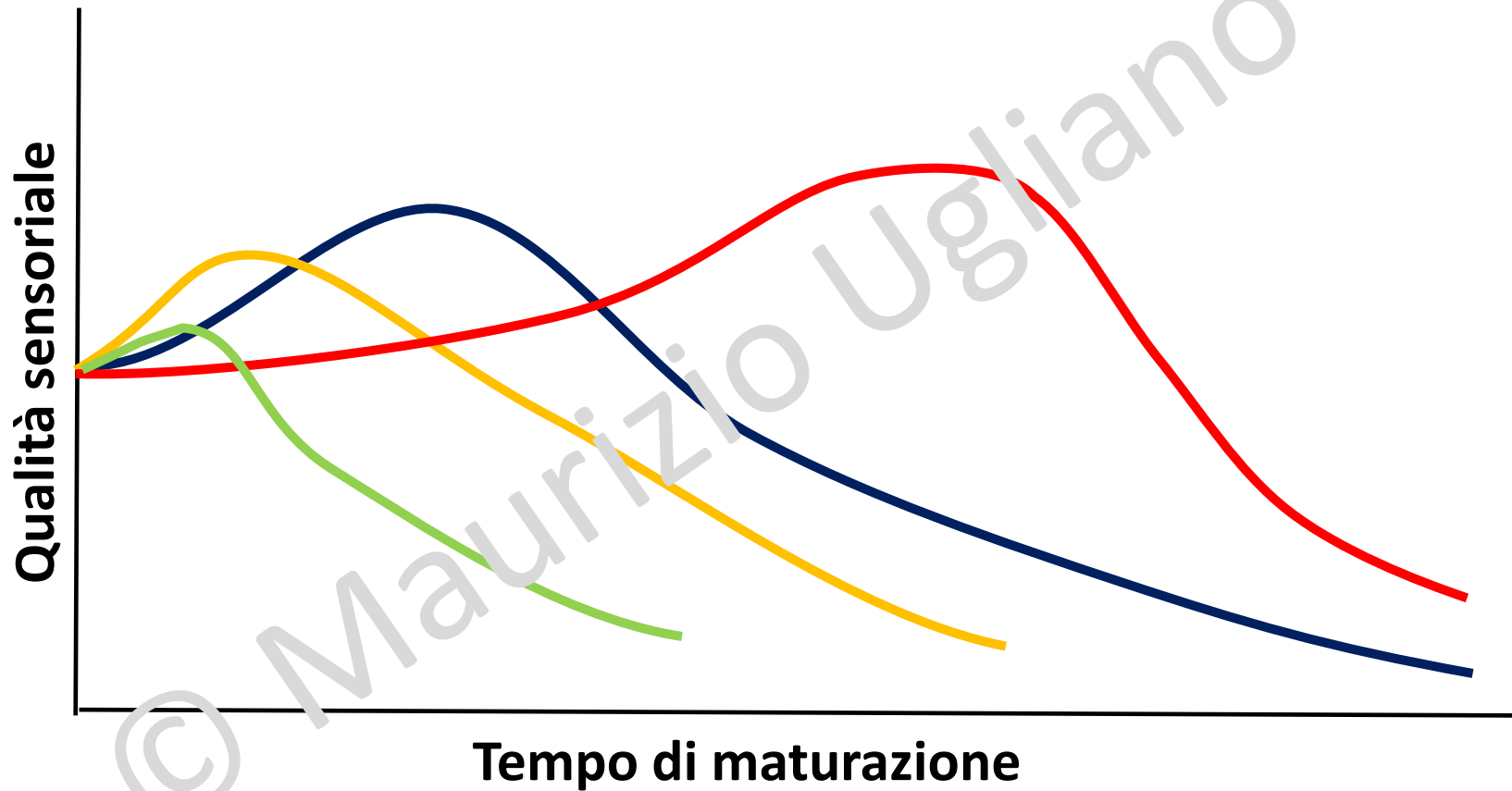
Il momento dell'aggiunta dipende dalle condizioni.
Per una protezione estesa si raccomandano
aggiunte precoci

Trattamenti sul mosto
(chiarifica, enzimaggio,
ossigenazione, acidificazione)

L'evoluzione dell'aroma, del gusto e del colore dei vini



La maturazione del vino



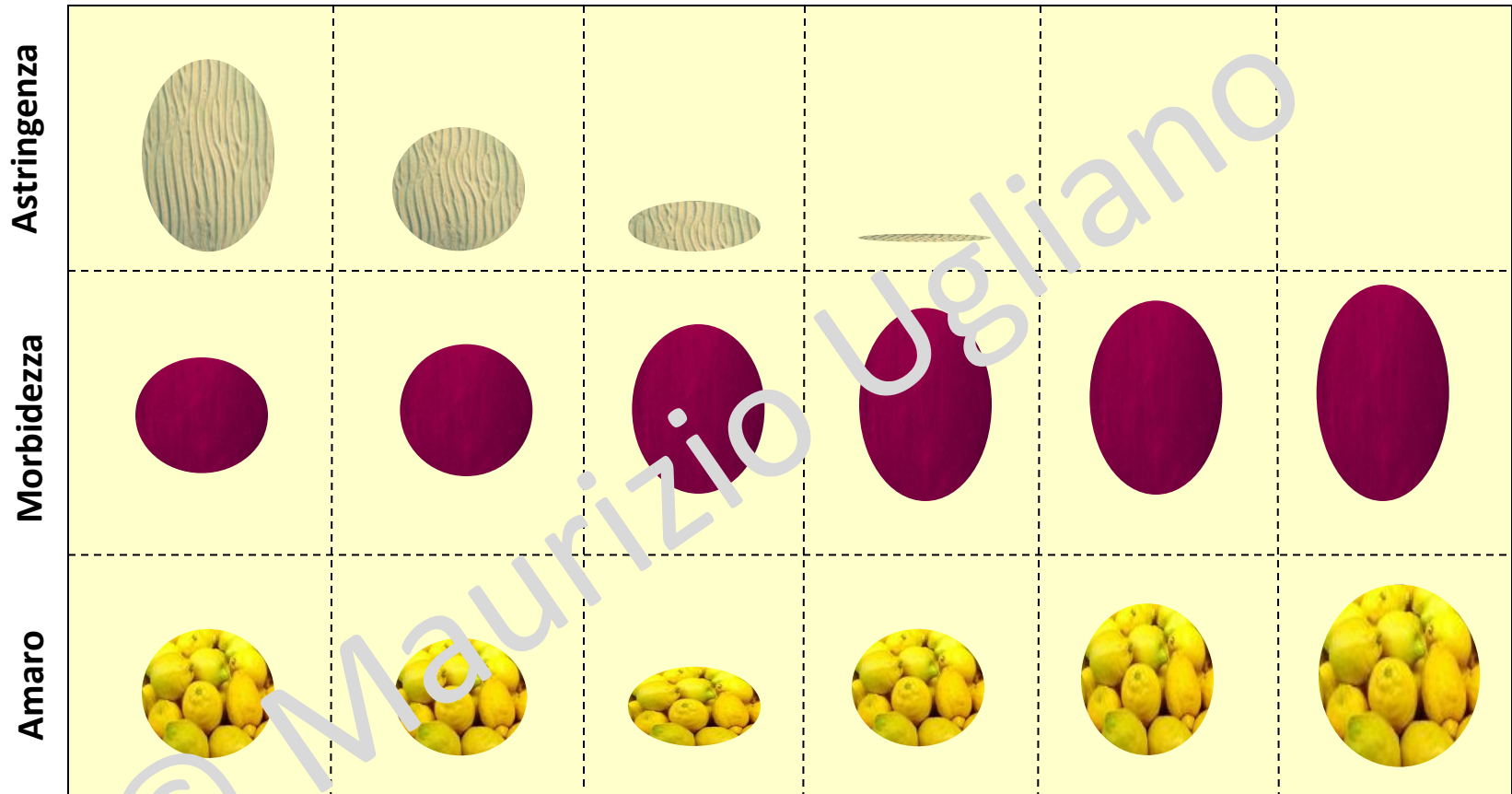
Evoluzione dei caratteri aromatici



Evoluzione dei caratteri aromatici



Evoluzione dei caratteri gustativi



Evoluzione del colore

THE COLOR OF WINE



Light-bodied red wines tend to have low tannins and high acidity.
e.g. Pinot Noir, Gamay



Medium-bodied red wines tend to have moderate tannins and moderate acidity.
e.g. Tempranillo, Merlot and Sangiovese



Full-bodied red wines tend to have high tannins and low acidity.
e.g. Cabernet Sauvignon, Syrah, Zinfandel



A young wine is at its peak level of tannins, acidity and fruitiness.



Wine loses acidity and tannins over time but gains bottle-aged nuances of spice.



Light-bodied white wines tend to have high acidity and are less expensive.
e.g. Pinot Grigio, Albariño, Muscadet



Medium-bodied white wines tend to have moderate acidity. Most white wines fall into this category.
e.g. Sauvignon Blanc, Chardonnay, Chenin Blanc



Full-bodied white wines have lower acidity and rich creamy flavors.
e.g. Chardonnay, Viognier, Semillon



Most white wines are meant to be enjoyed young with higher acidity and fresh flavors.



Aging is best suited for full-bodied and complex wines. It loses acidity but adds nutty, waxy nuances.

Principali meccanismi di reazione coinvolti

Idrolisi acide e riarrangiamenti acido-catalizzati

Sostanze aromatiche

Precursori d'aroma

Sostanze fenoliche

Ossidazioni

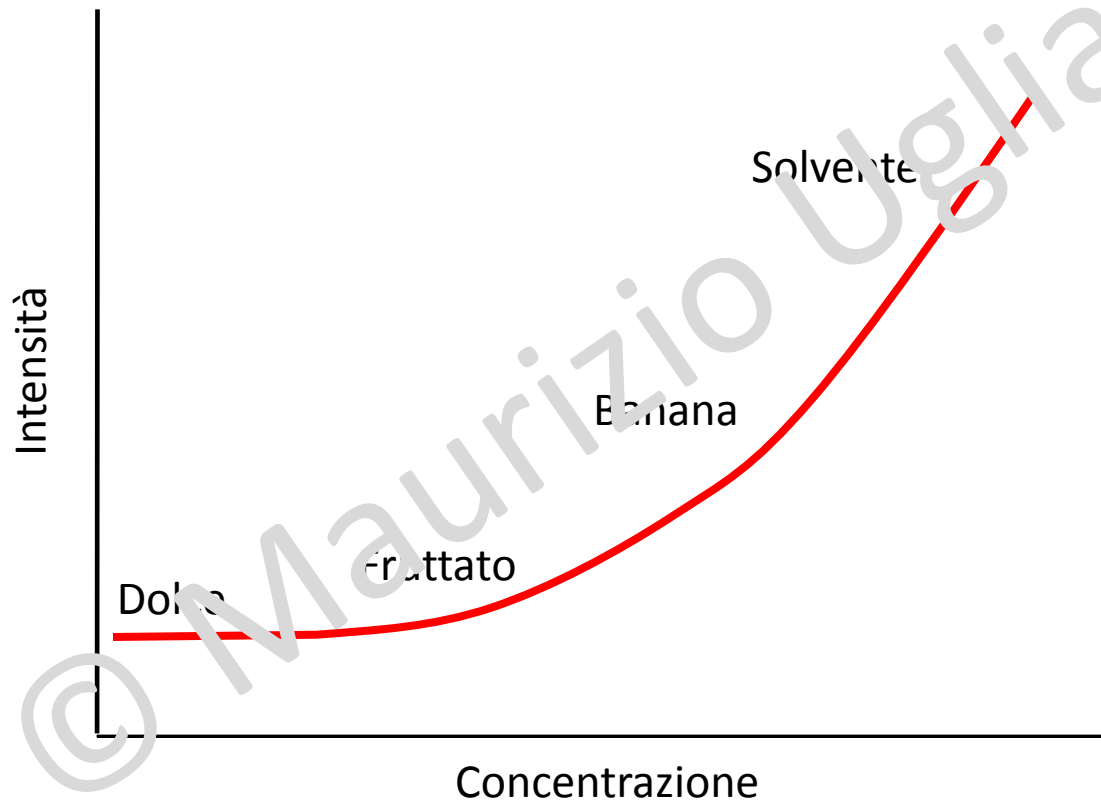
Sostanze aromatiche

Sostanze fenoliche

© Maurizio Ugliano

L'evoluzione dell'aroma

Relazione concentrazione-odore (acetato di isoamile)

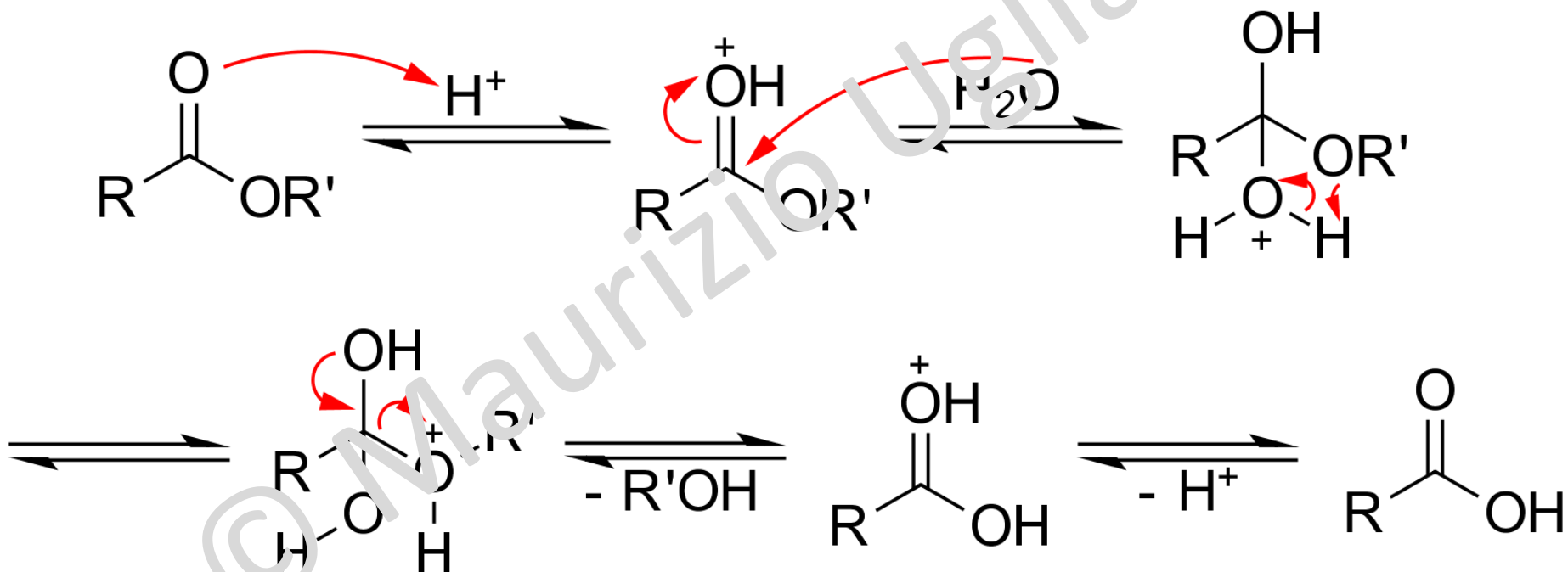


Al cambiare della concentrazione cambia non solo l'intensità dell'odore associato a una molecola, ma anche la natura dell'odore stesso

L'evoluzione dell'aroma

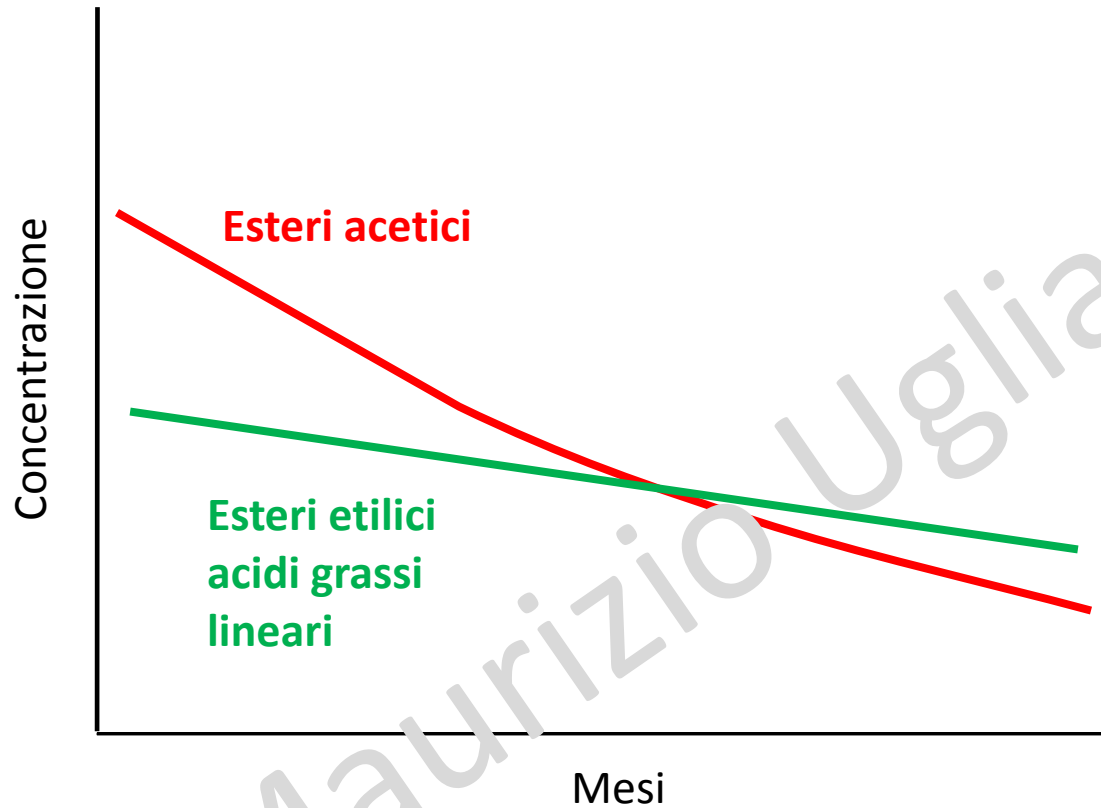
Reazioni di idrolisi acida

Esteri



L'evoluzione dell'aroma

Idrolisi acida degli esteri

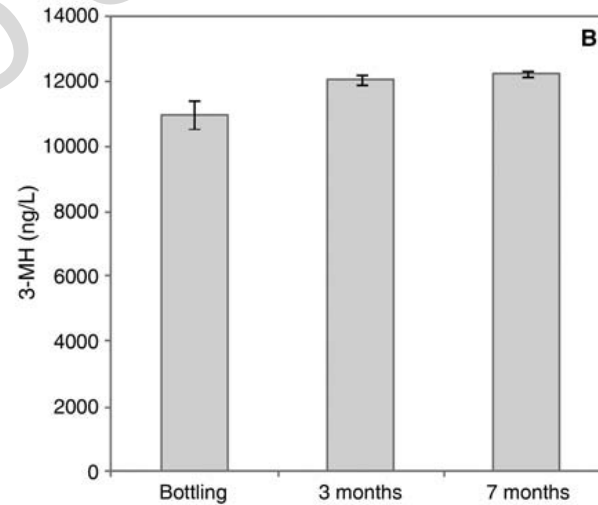
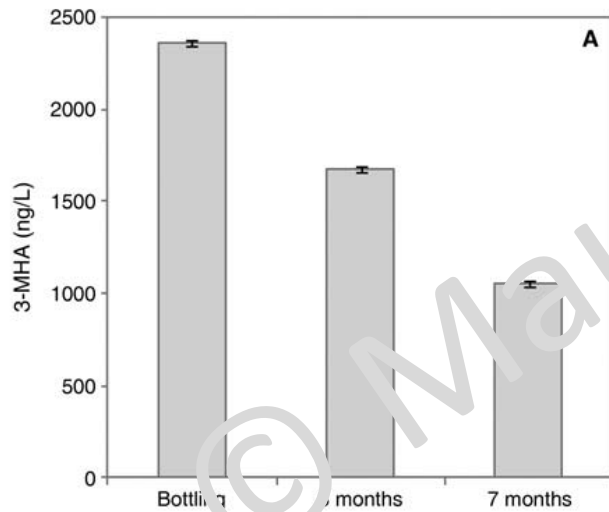
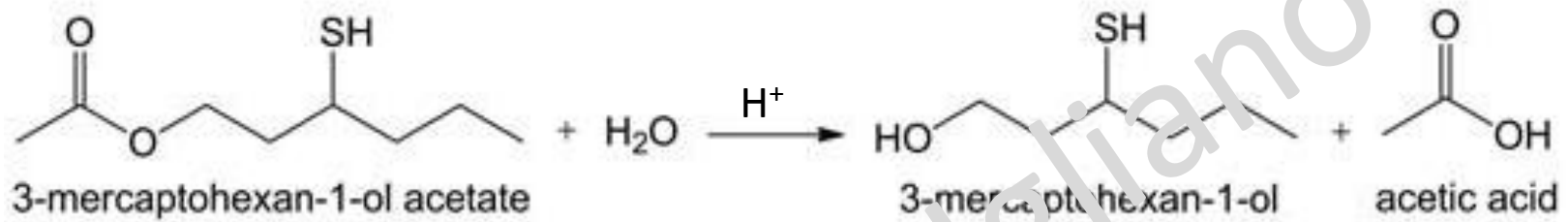


Influenza della concentrazione iniziale e dell'effetto dei prodotti di reazione (etanolo e acido acetico) sull'equilibrio



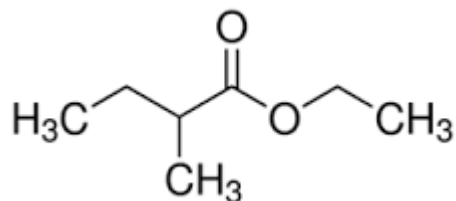
L'evoluzione dell'aroma

Idrolisi acida degli esteri



L'evoluzione dell'aroma

Esteri etilici ramificati



**Etil 2-metil butanoato: estere
etilico dell'acido 2-
metilbutanoico**

Concentrazione

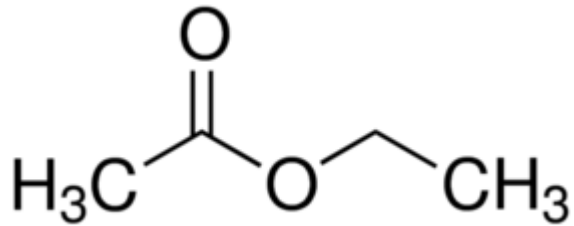
Esteri etilici acidi
grossi ramificati

Mesi



L'evoluzione dell'aroma

Etil acetato



Etil acetato: estere dell'acido acetico e dell'etanolo

Concentrazione

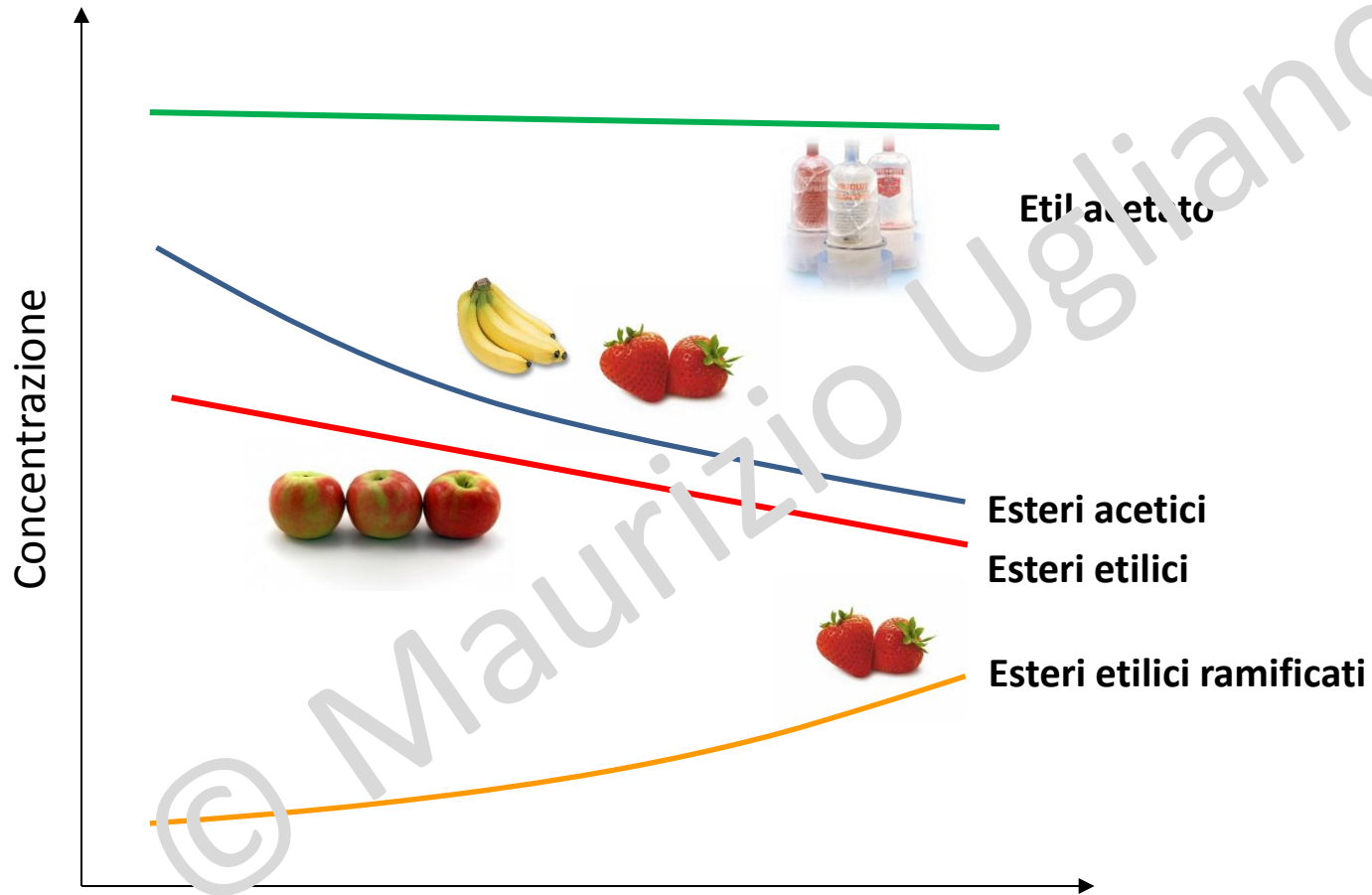
Etil acetato

Mesi



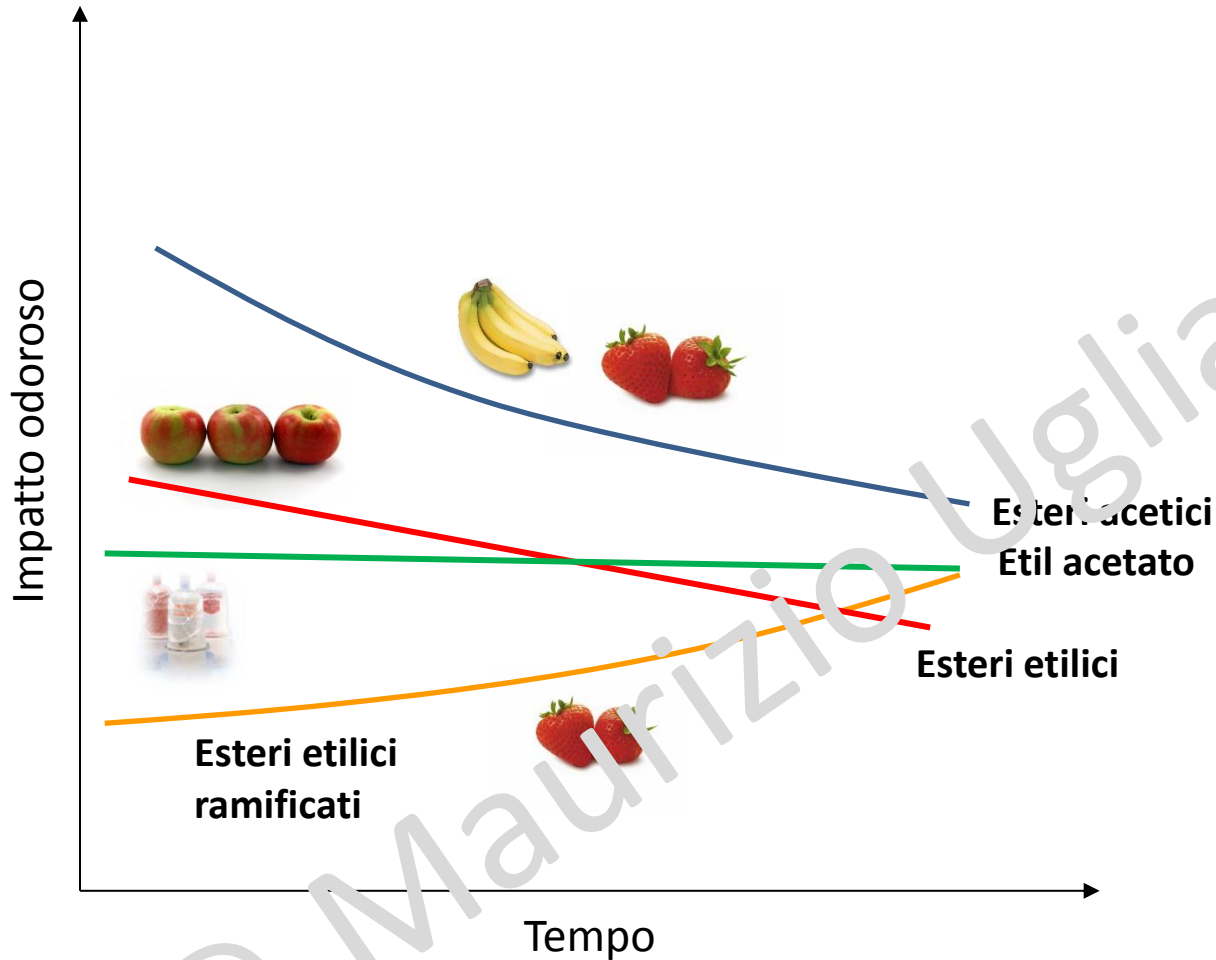
L'evoluzione dell'aroma

Implicazioni sensoriali dell'evoluzione degli esteri



L'evoluzione dell'aroma

Implicazioni sensoriali dell'evoluzione degli esteri

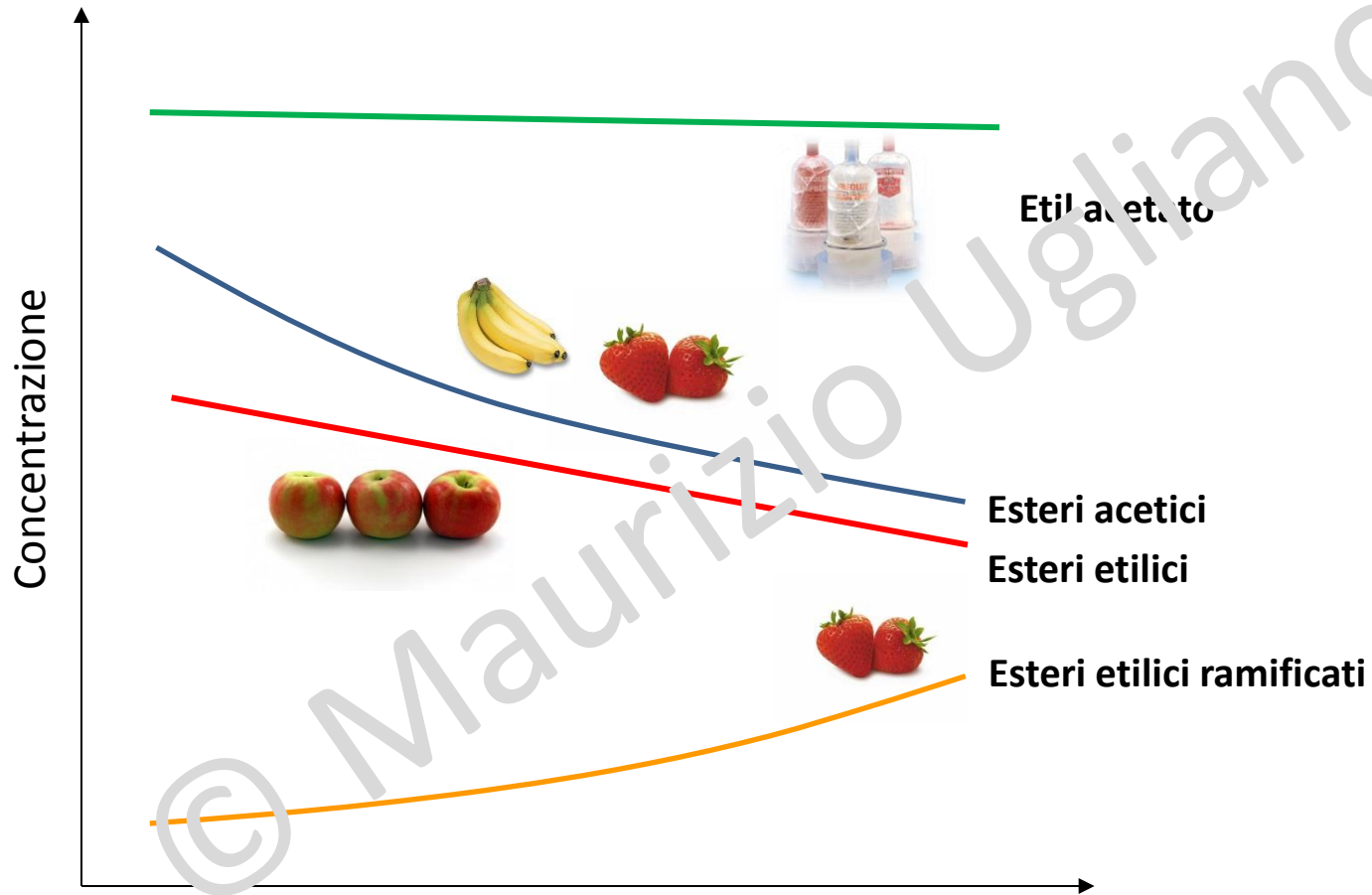


Nel tempo può manifestarsi una dominanza aromatica dell'etil acetato (solvente)



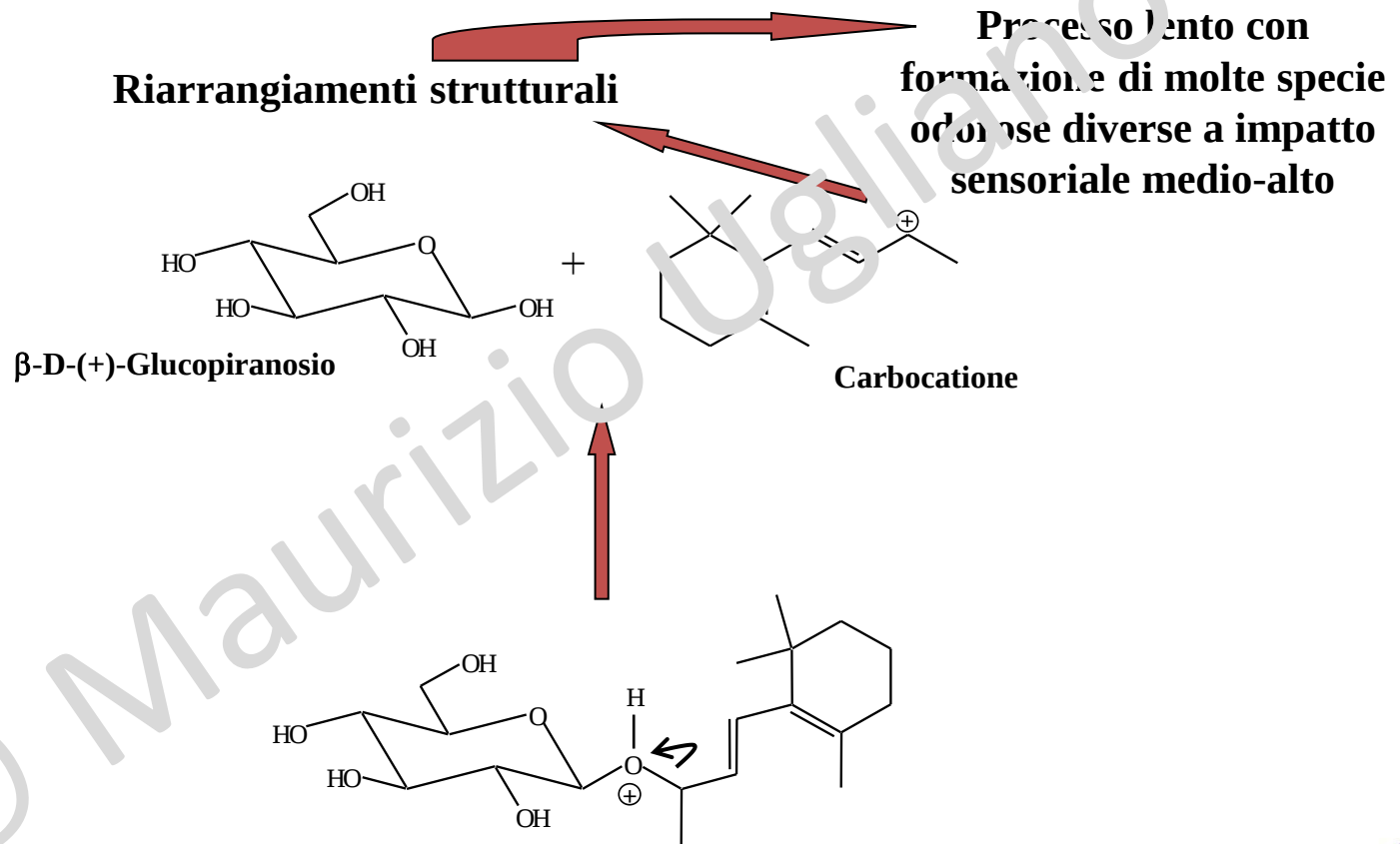
L'evoluzione dell'aroma

Implicazioni sensoriali dell'evoluzione degli esteri



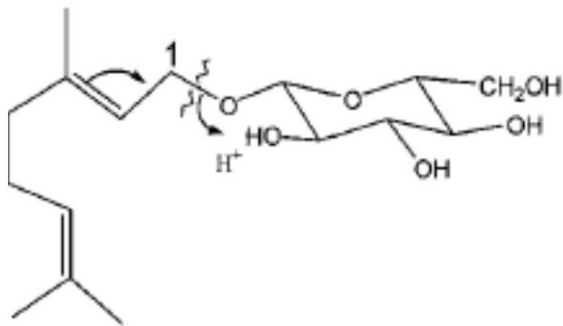
L'evoluzione dell'aroma

Rilascio di molecole odorose per idrolisi acida di precursori glicosidici

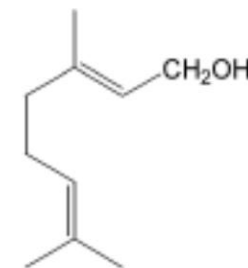
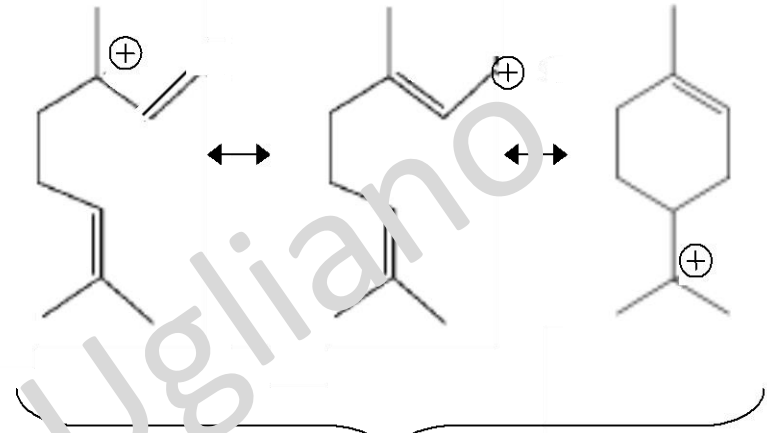
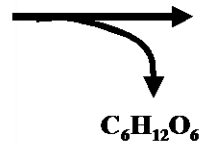


L'evoluzione dell'aroma

Rilascio di molecole odorose per idrolisi acida di precursori glicosidici

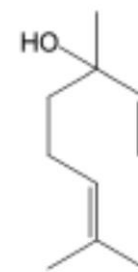


Geranyl- β -D-glucopiranoside



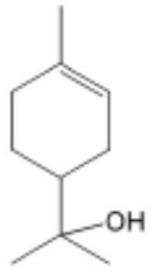
Geraniolo

+



Linalolo

+

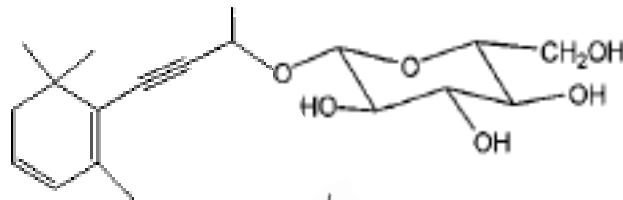


α -Terpineolo

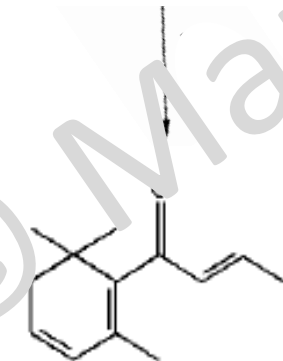
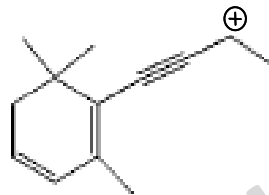
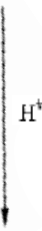


L'evoluzione dell'aroma

Rilascio di molecole odorose per idrolisi acida di precursori glicosidici



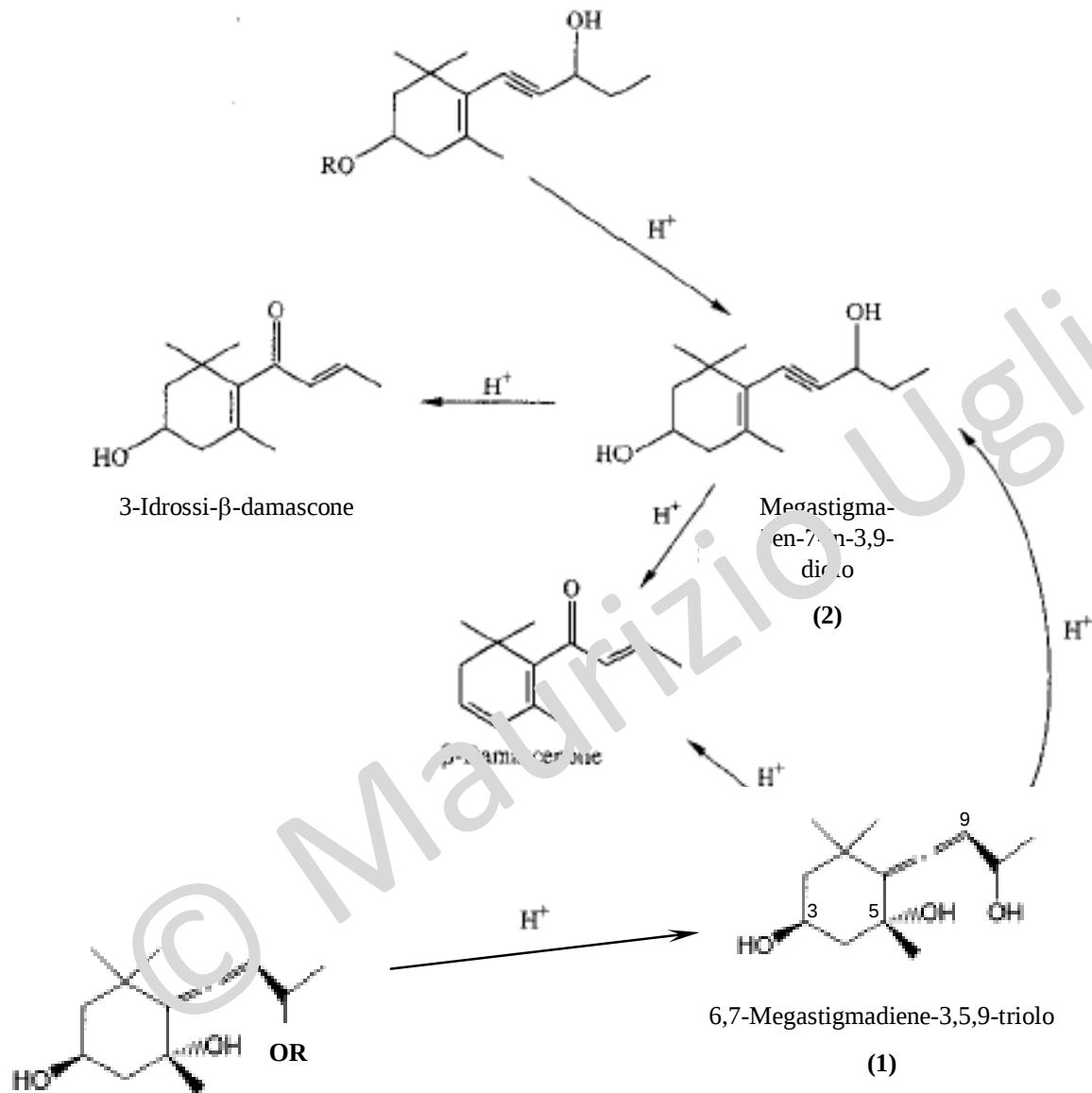
(Megastigma-5-en-7-in-9-yl)- β -D-glucopyranoside



β -Damascenone

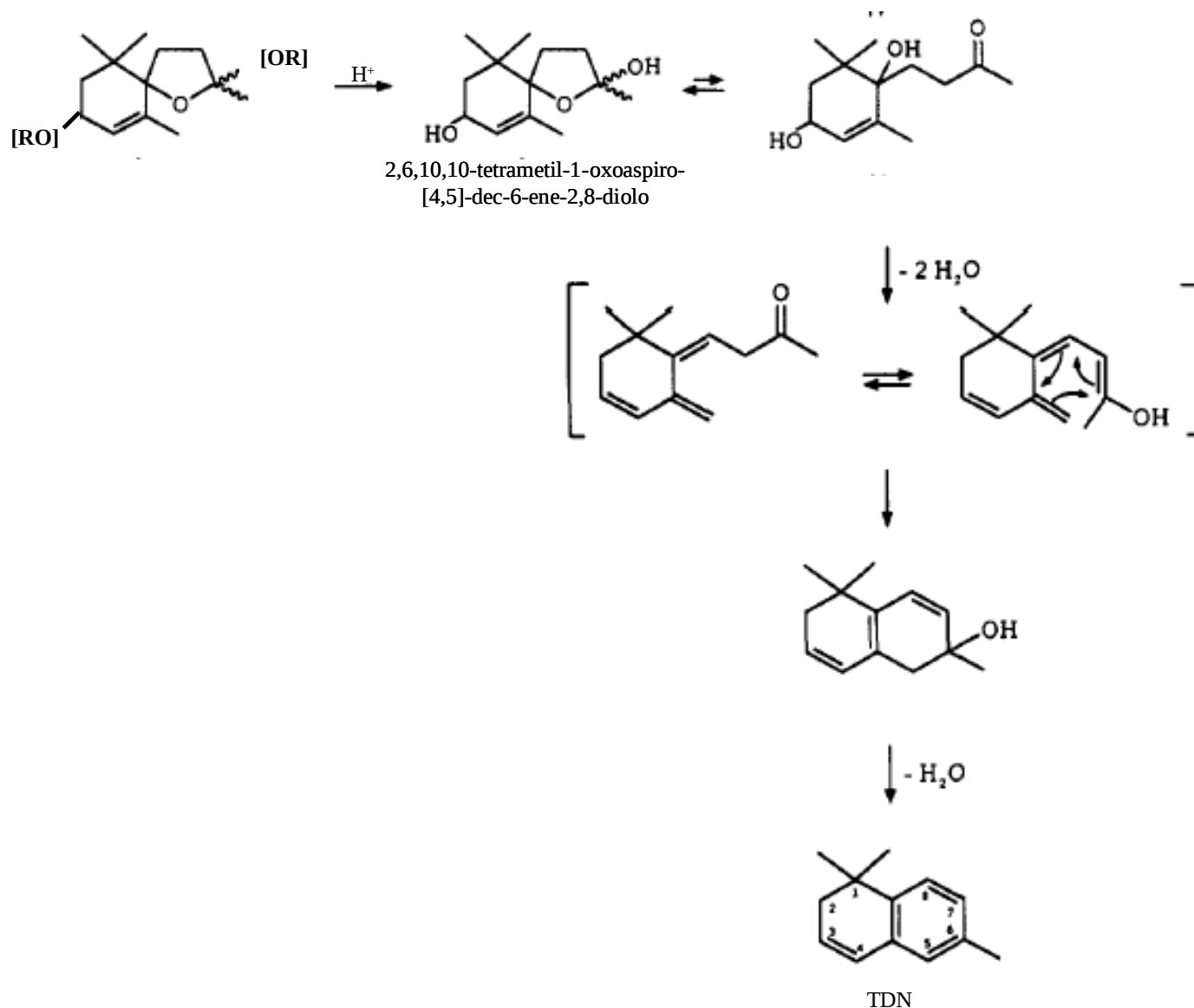
L'evoluzione dell'aroma

Rilascio di molecole odorose per idrolisi acida di precursori glicosidici



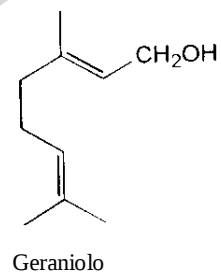
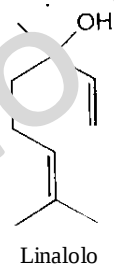
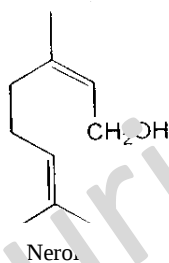
L'evoluzione dell'aroma

Rilascio di molecole odorose per idrolisi acida di precursori glicosidici



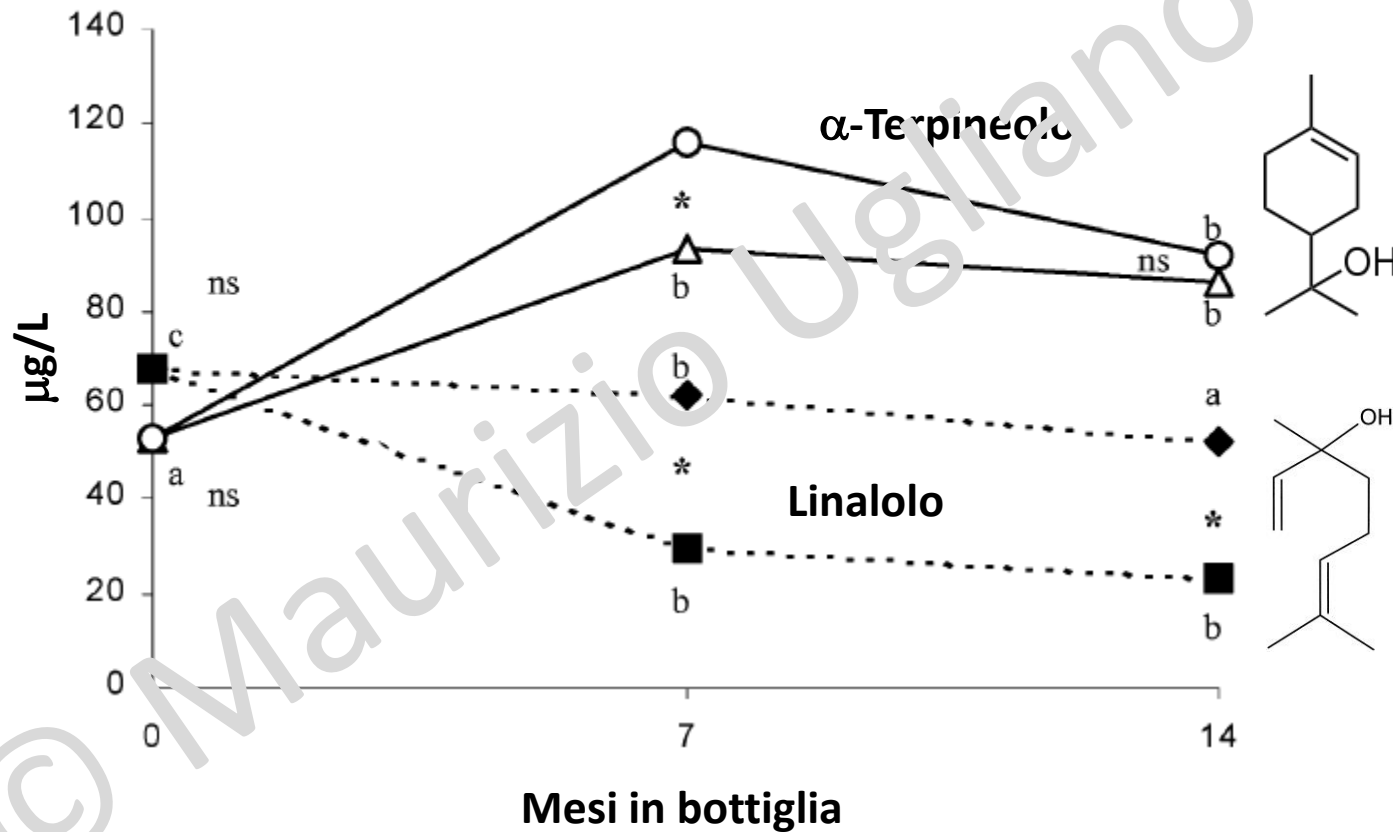
L'evoluzione dell'aroma

Riarrangiamenti acido-catalizzati : Alcoli monoterprenici



L'evoluzione dell'aroma

Alcoli monoterprenici

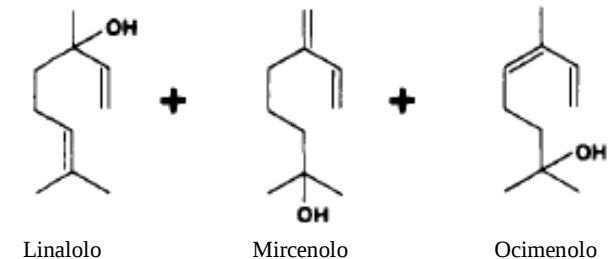
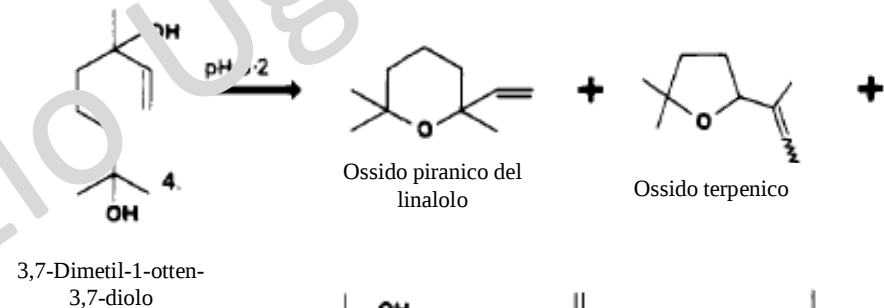
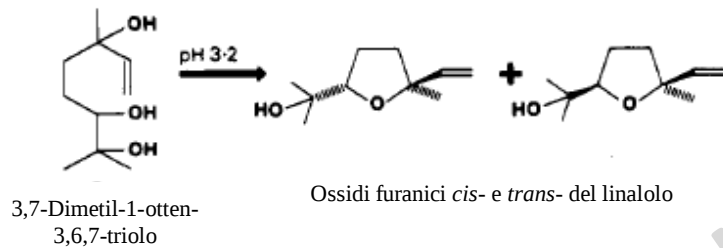
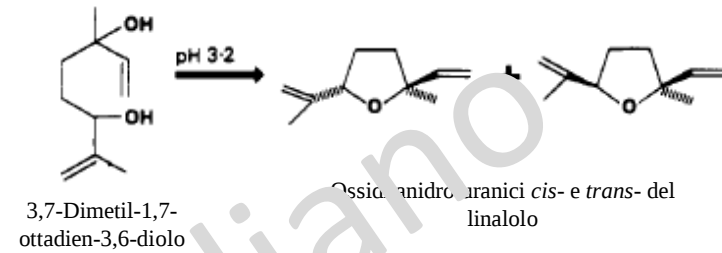
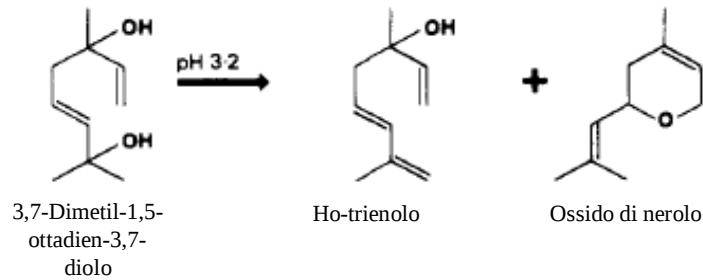


Linalolo soglia di percezione più bassa; diminuzione dell'intensità di aromi floreali



L'evoluzione dell'aroma

Riarrangiamenti acido-catalizzati : dioli terpenici

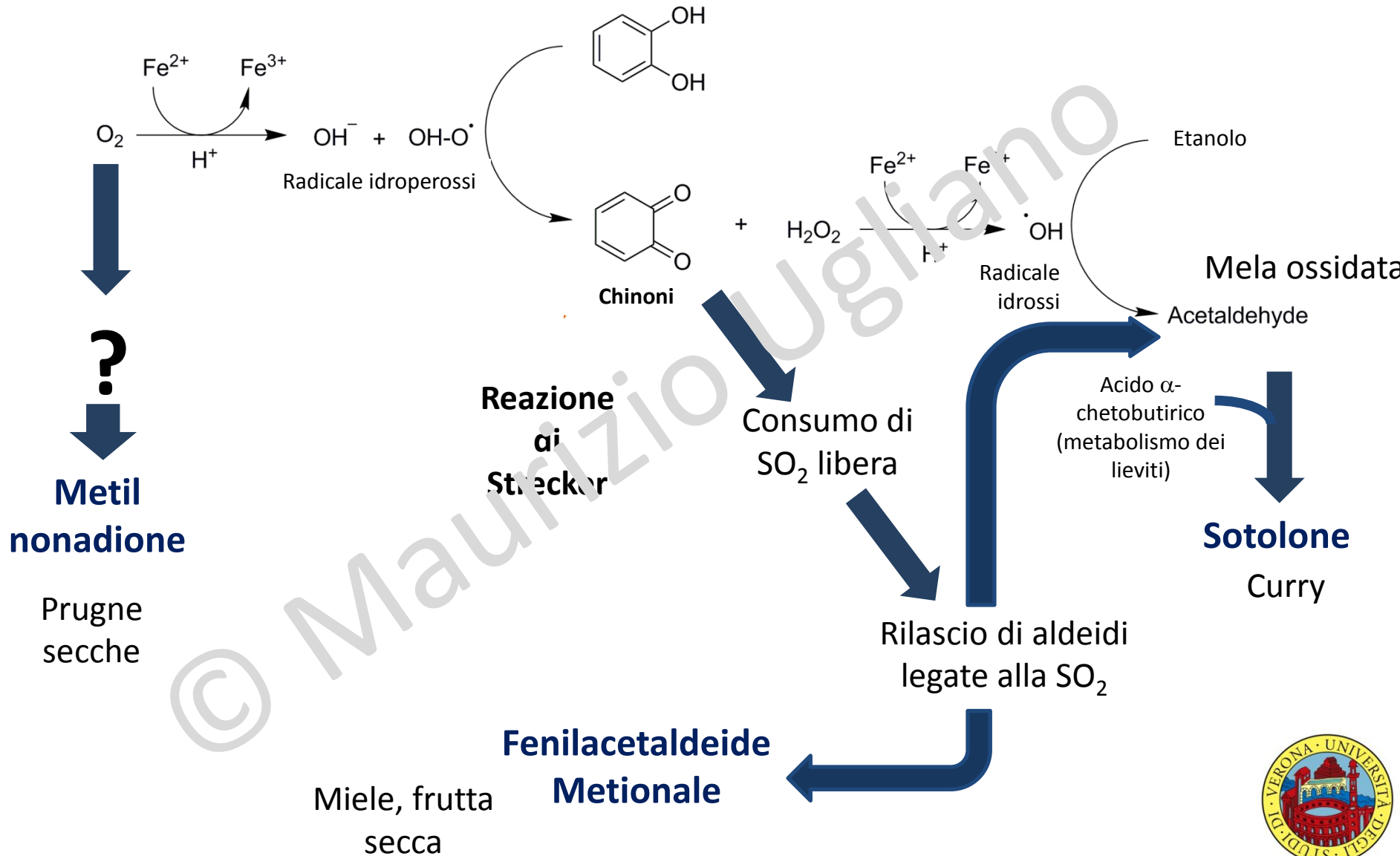


Linalolo soglia di percezione più bassa; diminuzione dell'intensità di aromi floreali

+ Altri composti terpenici a bassa attività odorosa

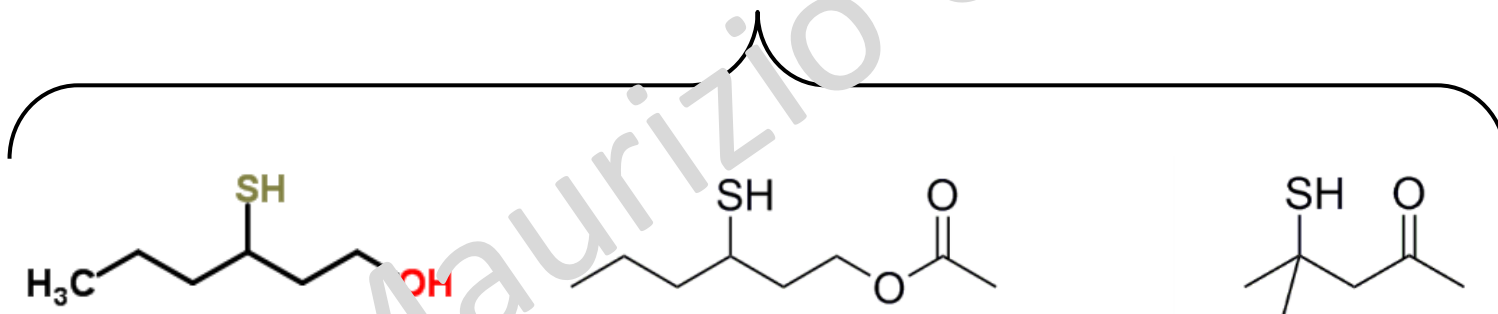
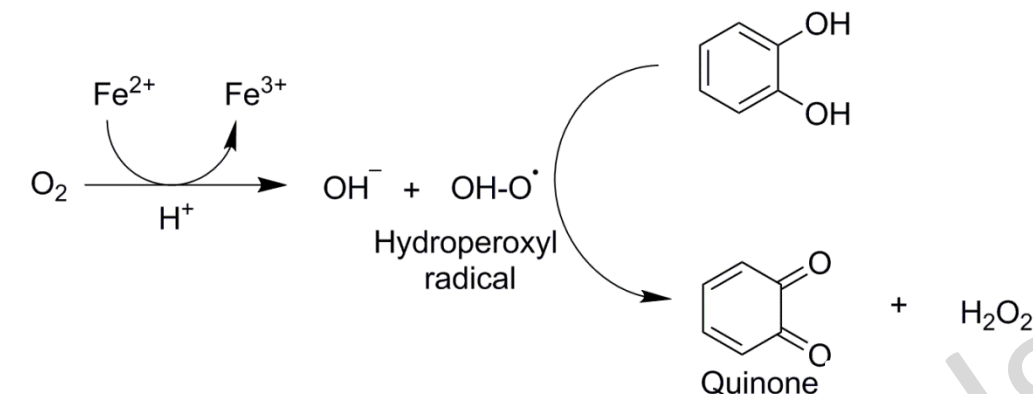


Reazioni di ossidazione



Reazioni di ossidazione

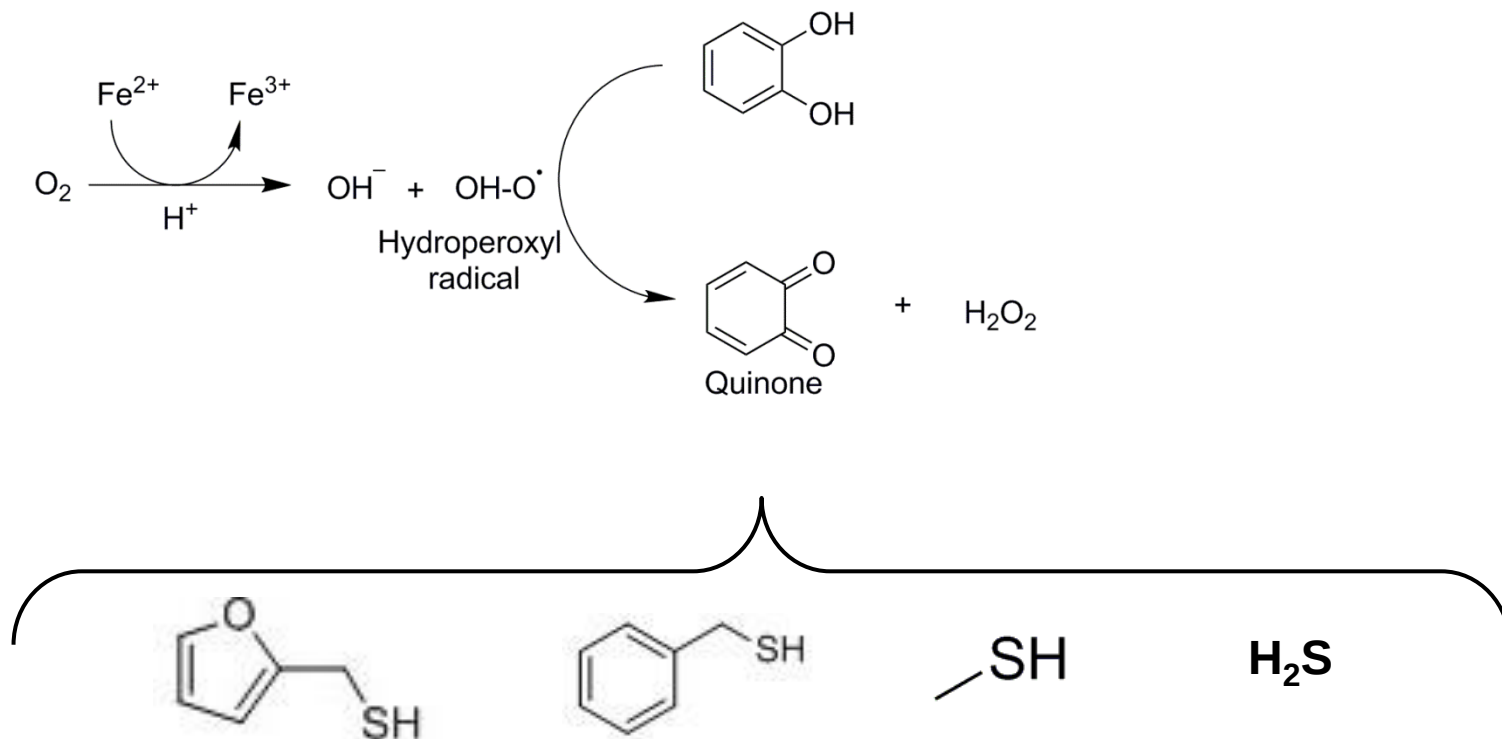
Tioli varietali polifunzionali



Formazione di addotti non volatili con perdita di aromi fruttati varietali

Reazioni di ossidazione

Altri tioli polifunzionali e di riduzione

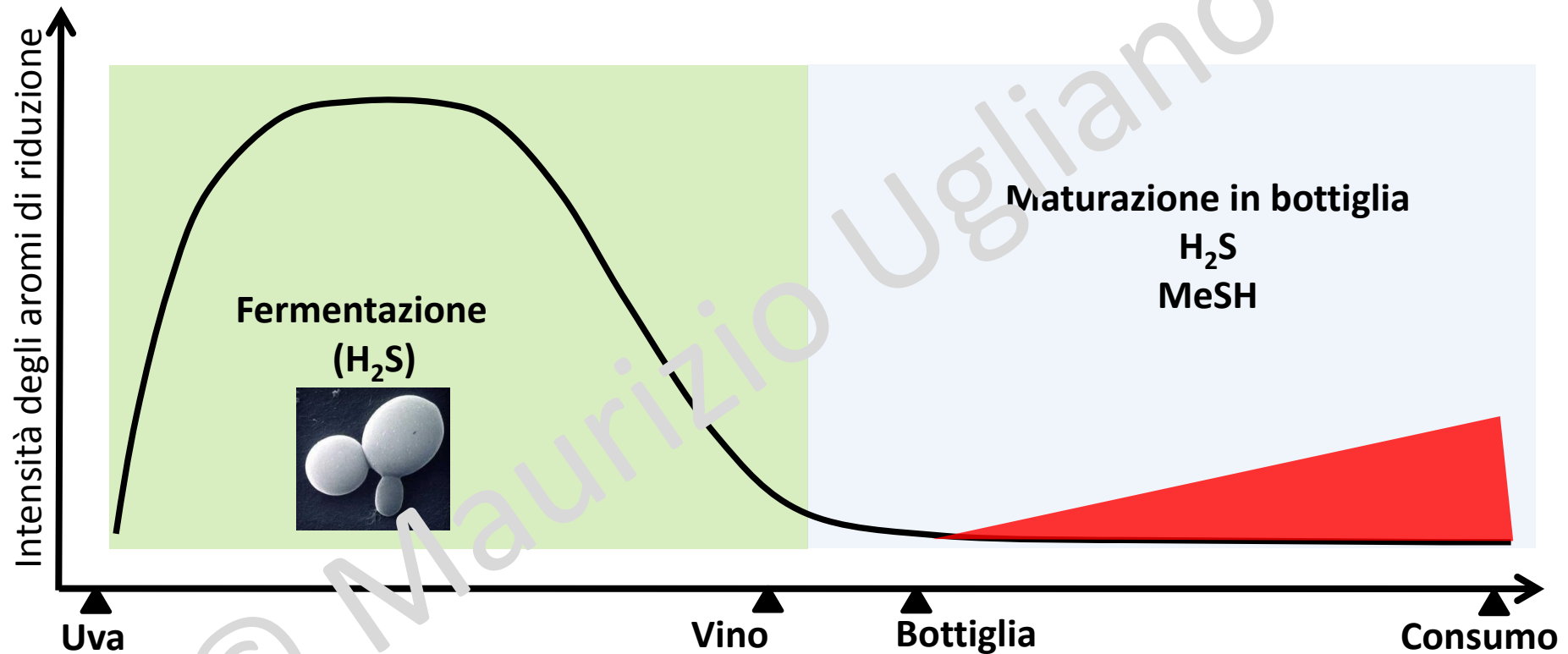


Formazione di addotti non volatili con eliminazione di aromi di riduzione ma anche perdita di aromi minerali/complessi



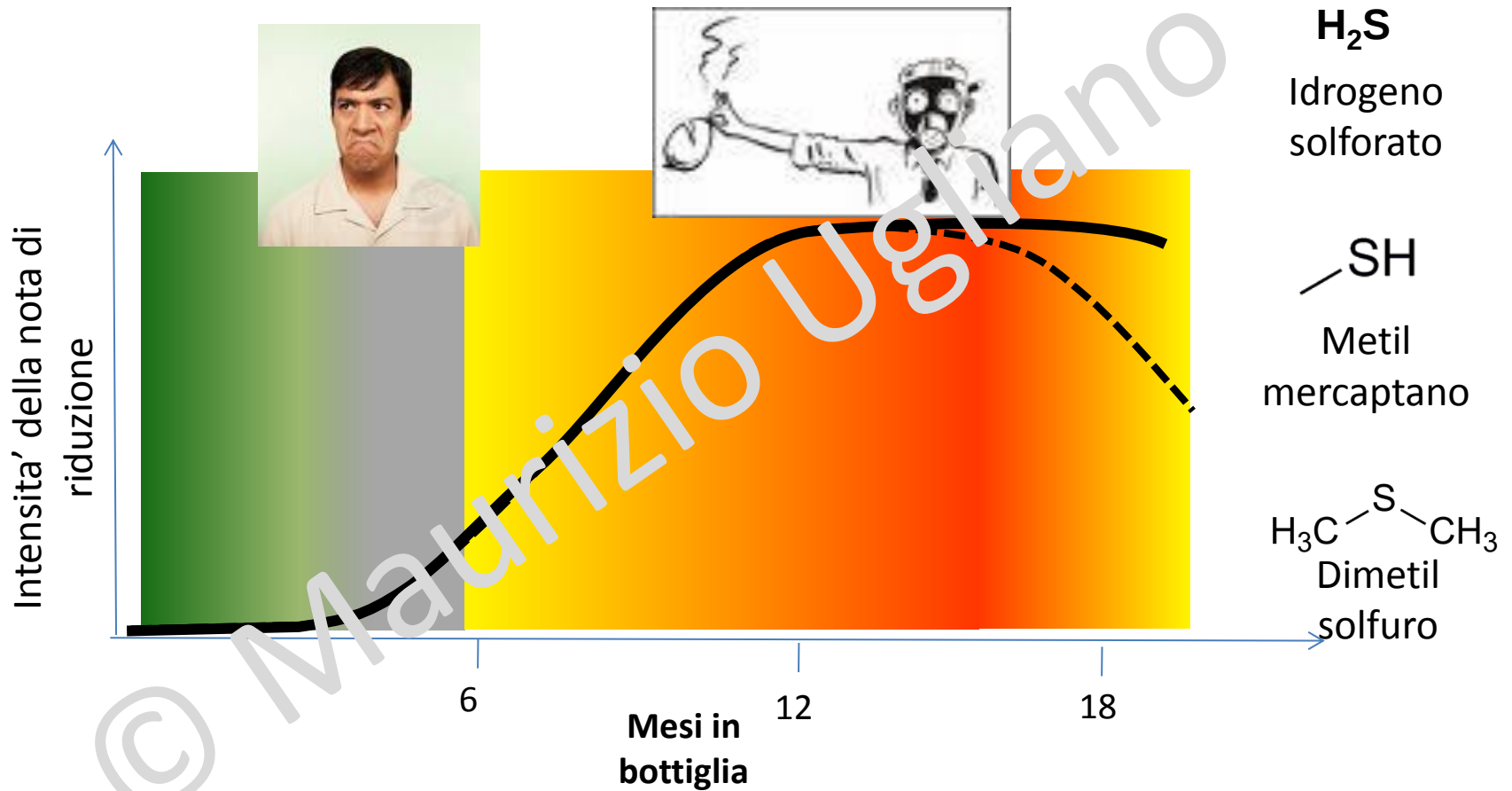
L'evoluzione dell'aroma

La comparsa di aromi di riduzione



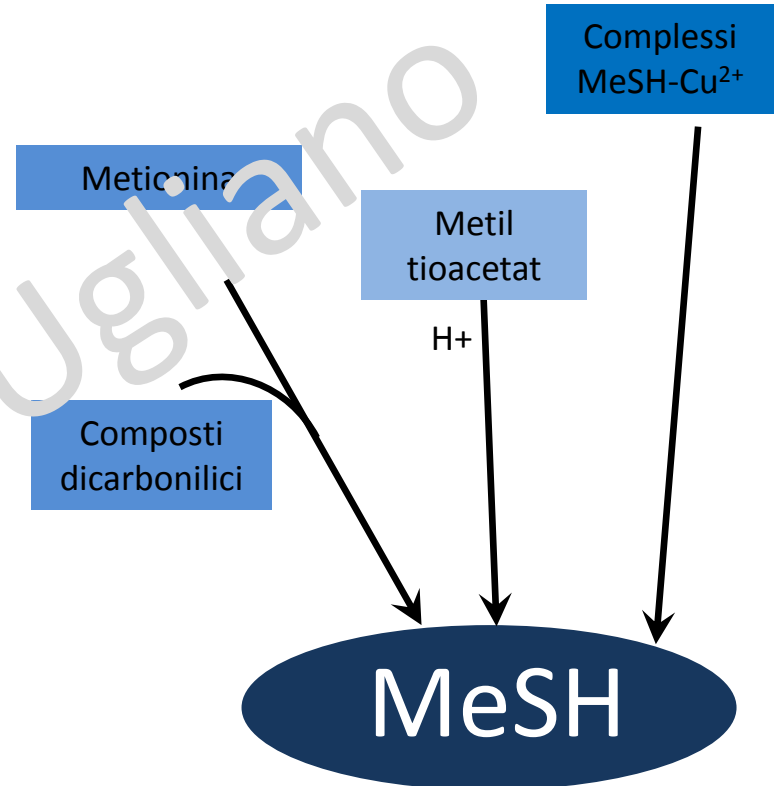
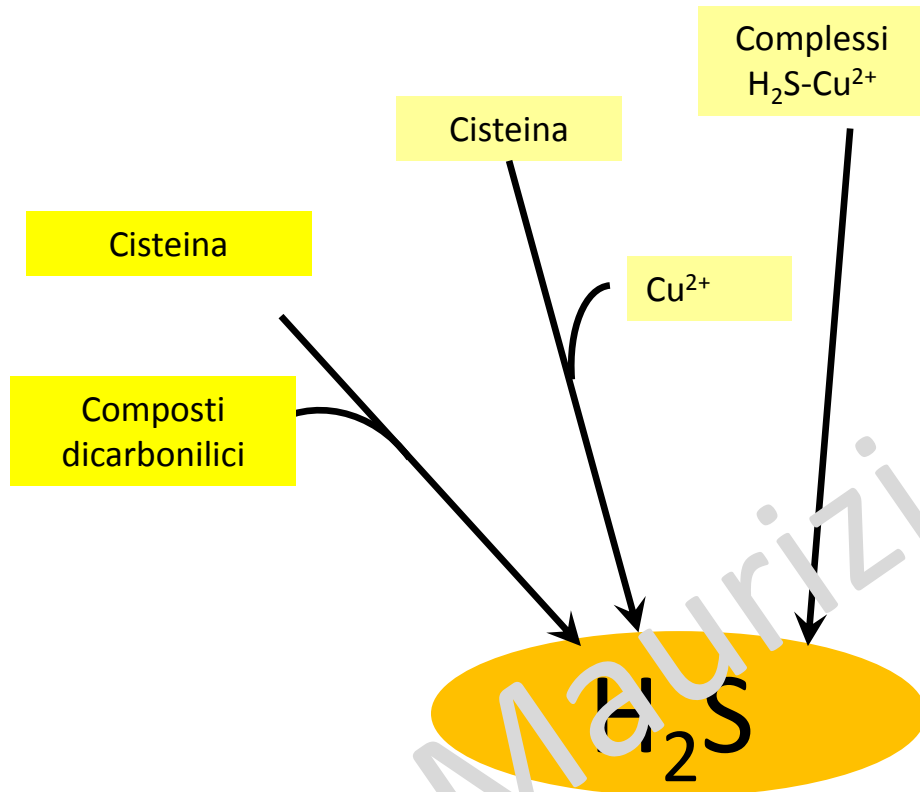
L'evoluzione dell'aroma

La comparsa di aromi di riduzione



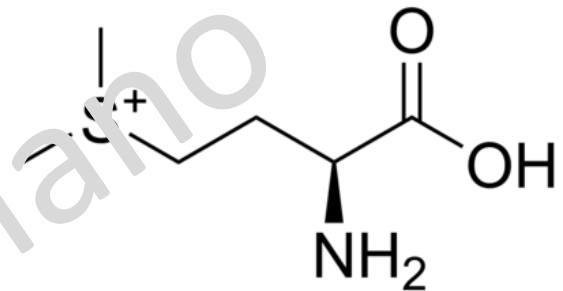
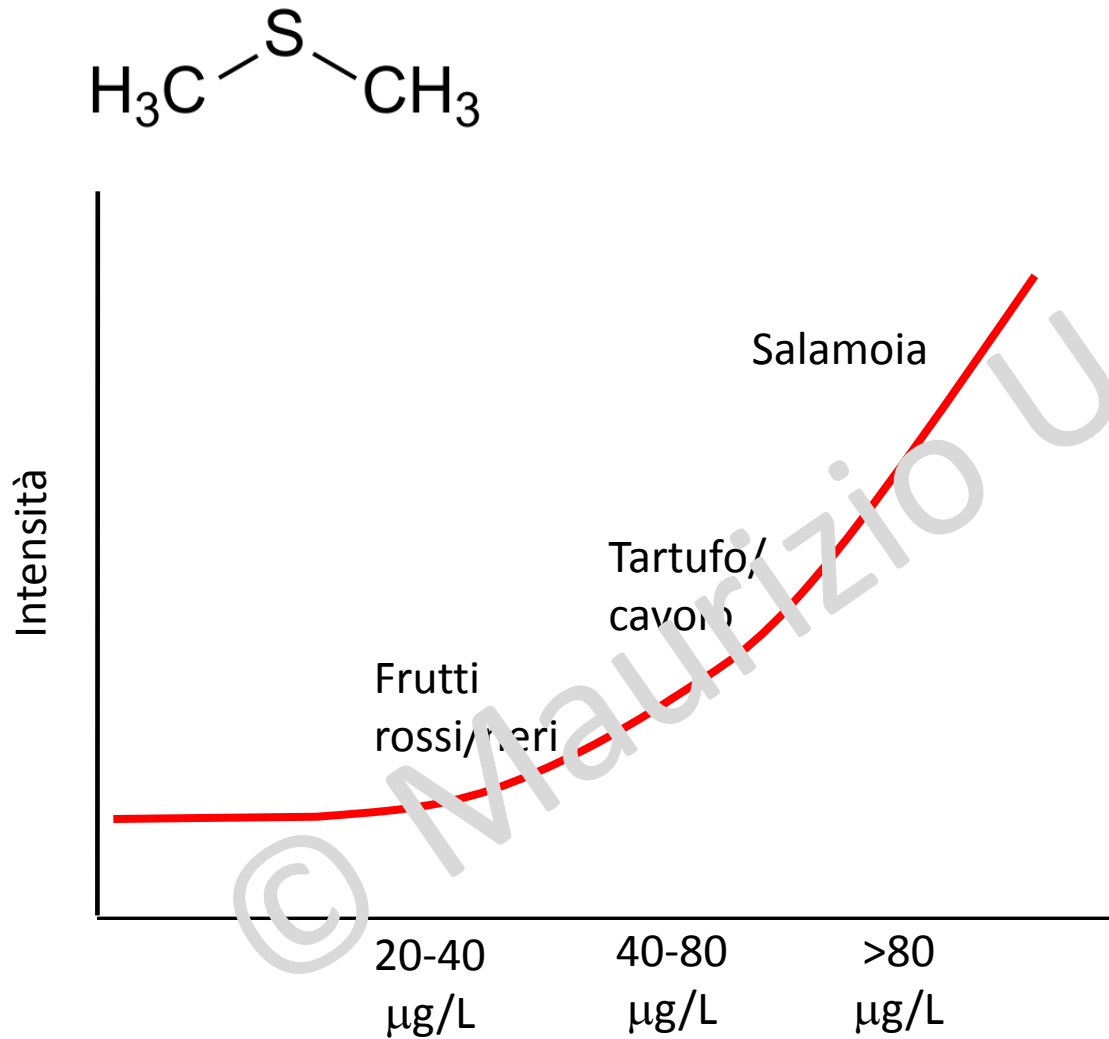
L'evoluzione dell'aroma

La comparsa di aromi di riduzione

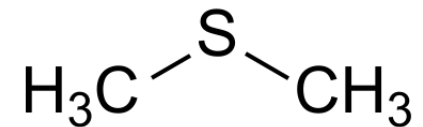


L'evoluzione dell'aroma

Formazione del dimetil solfuro (DMS)



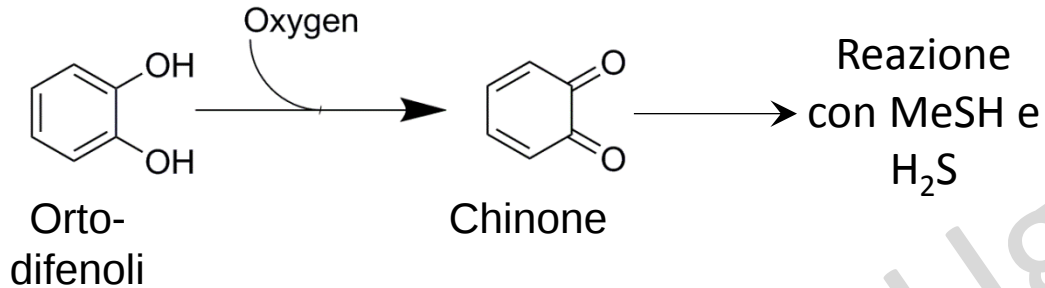
S-metilmetionina



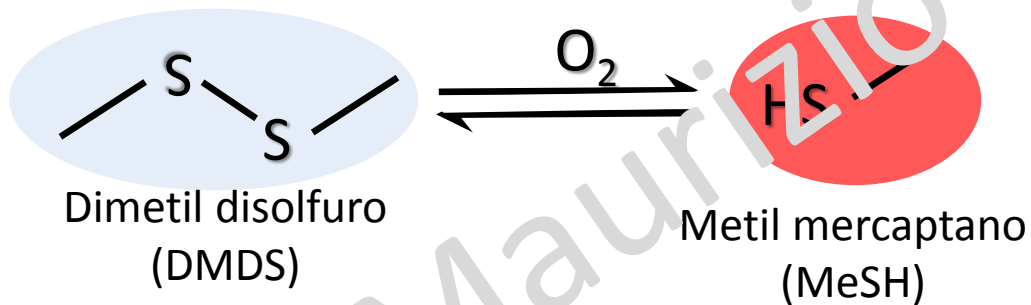
L'evoluzione dell'aroma

La comparsa di aromi di riduzione

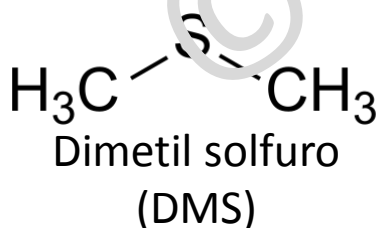
Il ruolo dell'ossigeno



**Meccanismo
scientificamente
accreditato**



**Meccanismo
improbabile**

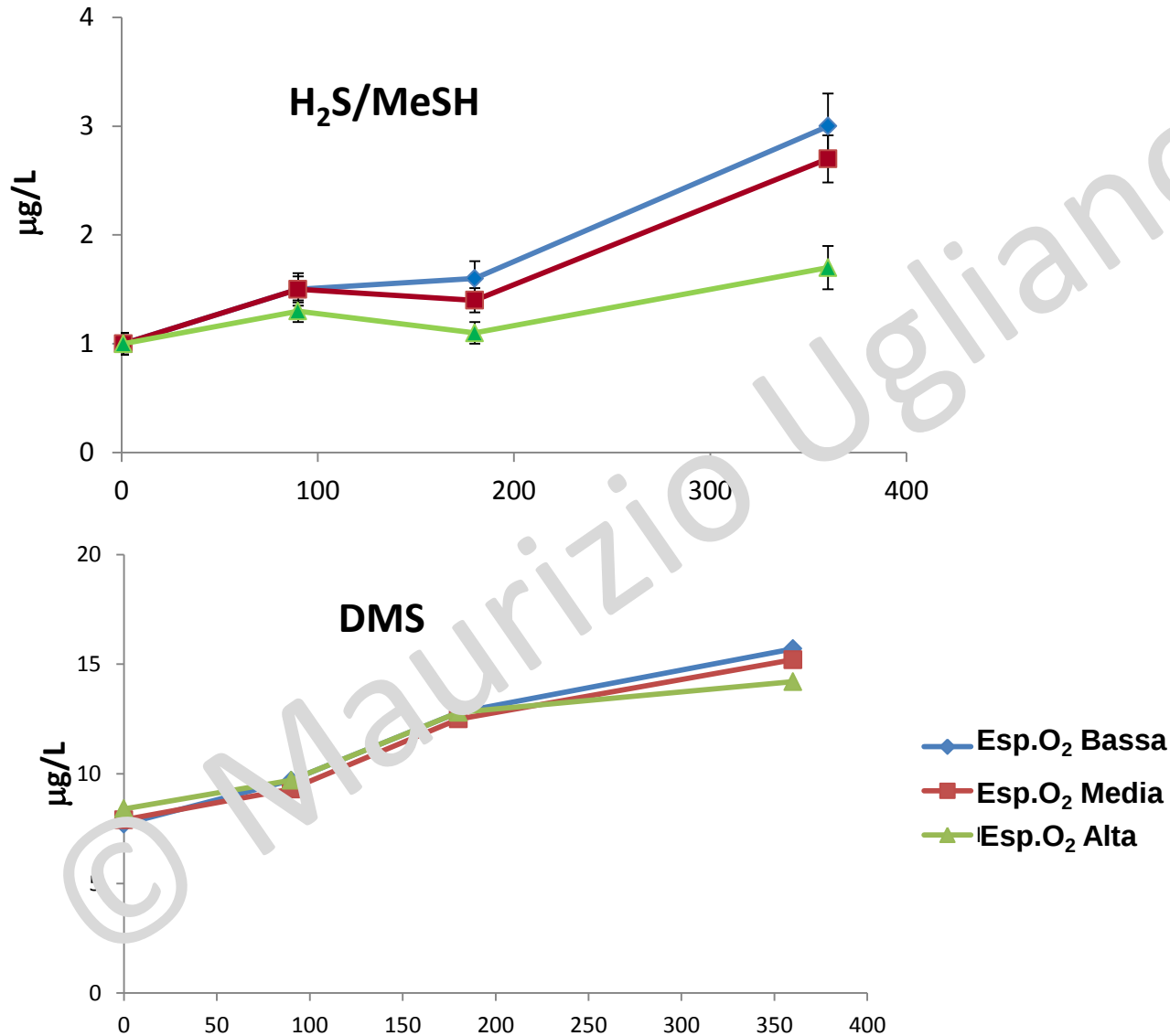


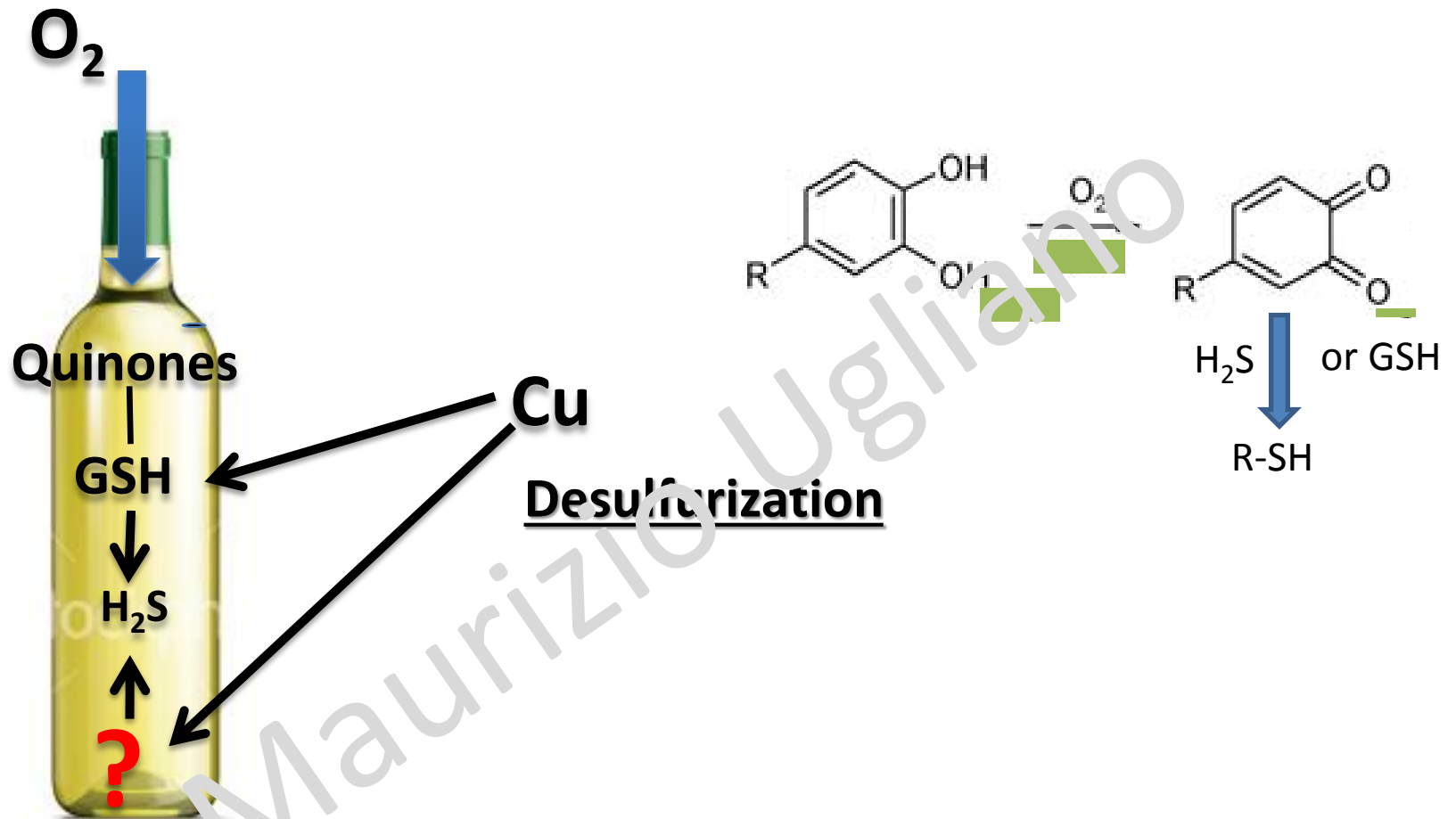
Si degrada in presenza di concentrazioni molto elevate di O_2 ma non in normali condizioni di conservazione



L'evoluzione dell'aroma

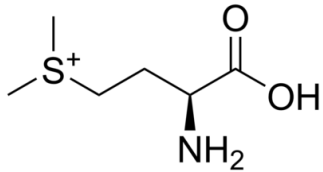
La comparsa di aromi di riduzione



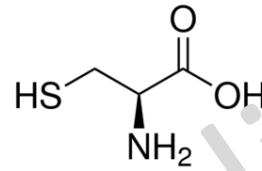
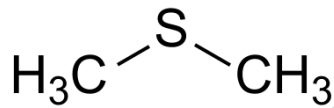


L'evoluzione dell'aroma

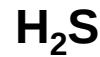
Gli amminoacidi come precursori d'aroma



S-Metilmetionina



Cisteina

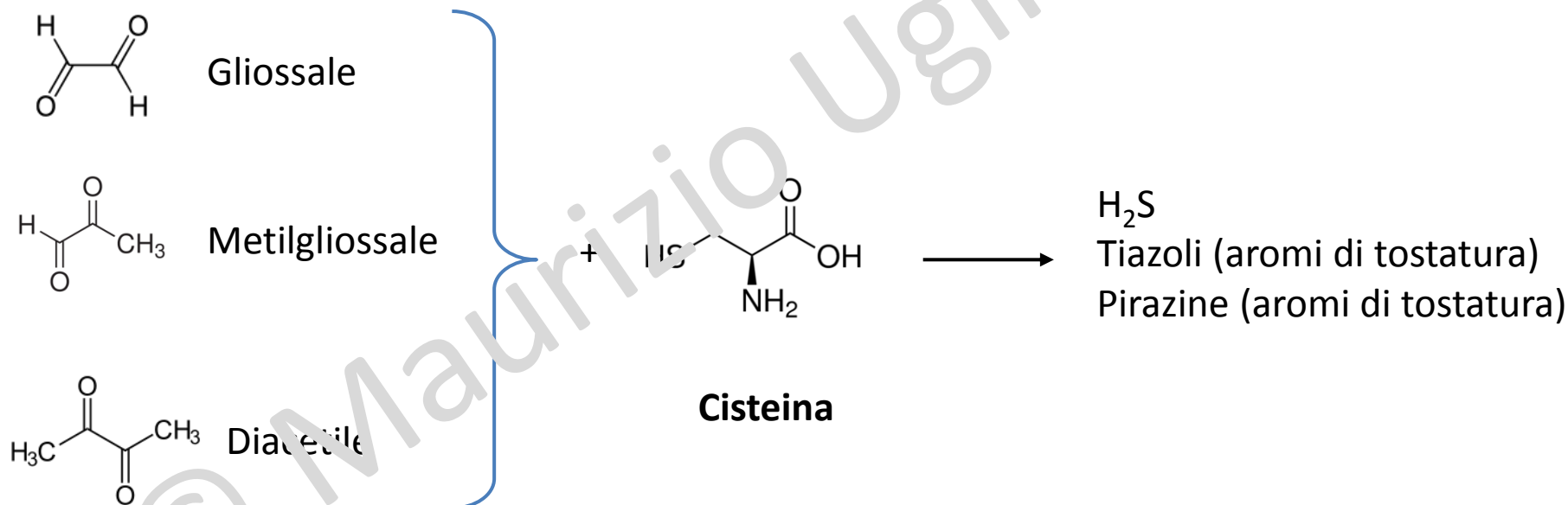


L'evoluzione dell'aroma

Gli amminoacidi come precursori d'aroma

La reazione di Strecker

Deaminazione e decarbossilazione degli amino acidi in presenza di composti di carbonilici

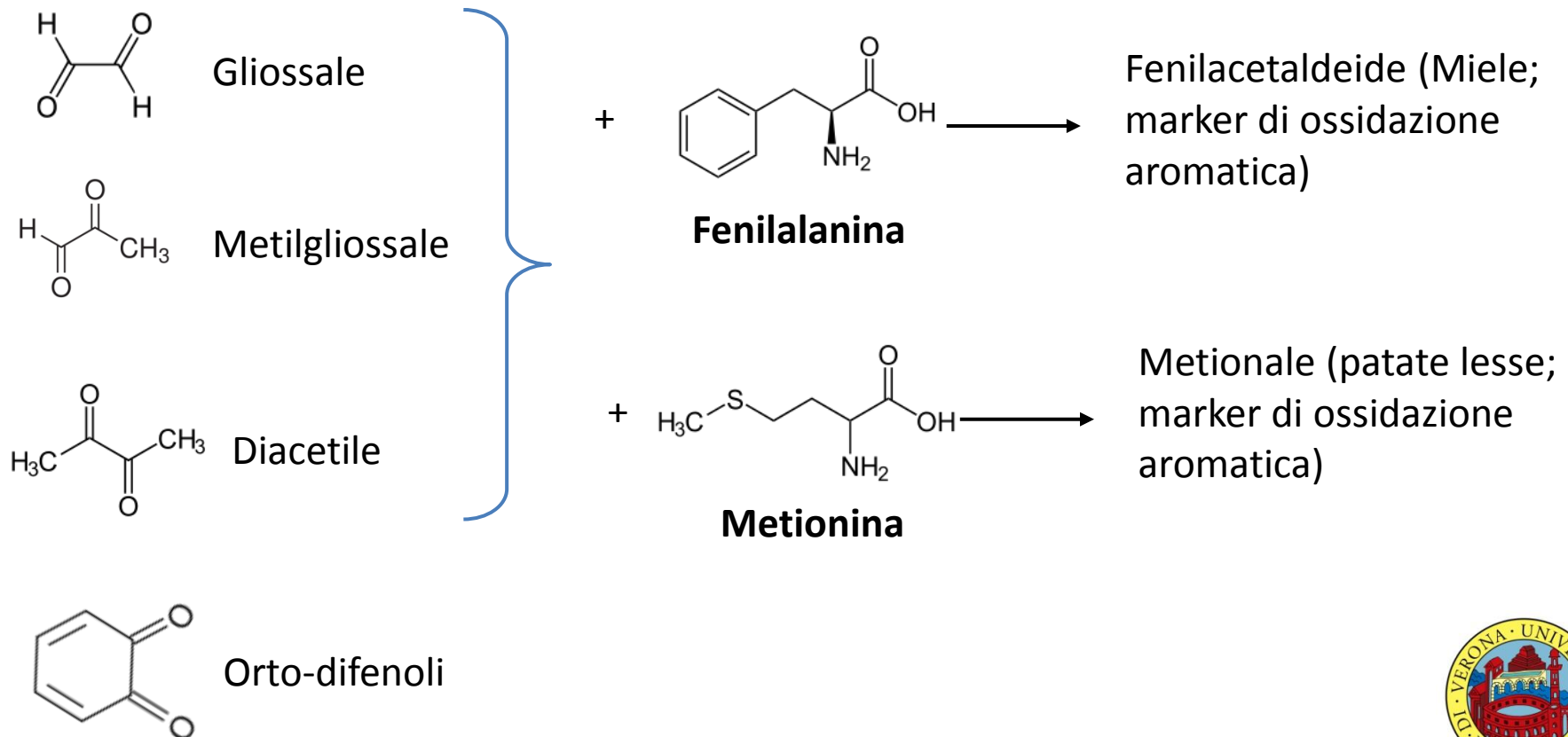


L'evoluzione dell'aroma

Gli amminoacidi come precursori d'aroma

La reazione di Strecker

Deamminazione e decarbossilazione degli amino acidi in presenza di composti di-carbonilici

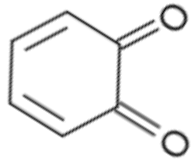


L'evoluzione dell'aroma

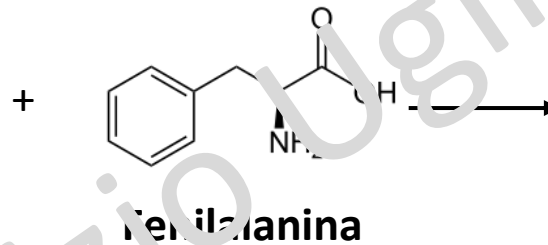
Gli amminoacidi come precursori d'aroma

La reazione di Strecker

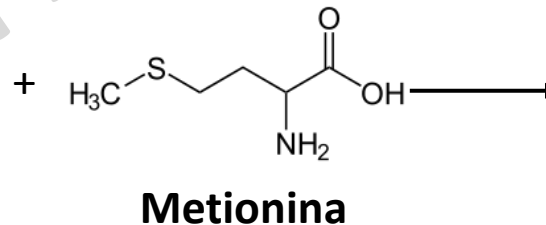
Deamminazione e decarbossilazione degli amino acidi in presenza di composti di carbonilici



Orto-difenoli derivanti
dall'ossidazione



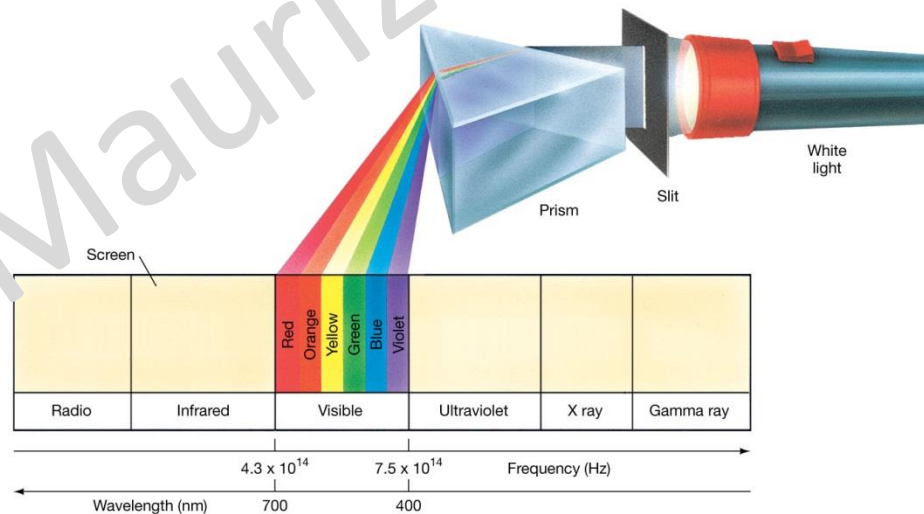
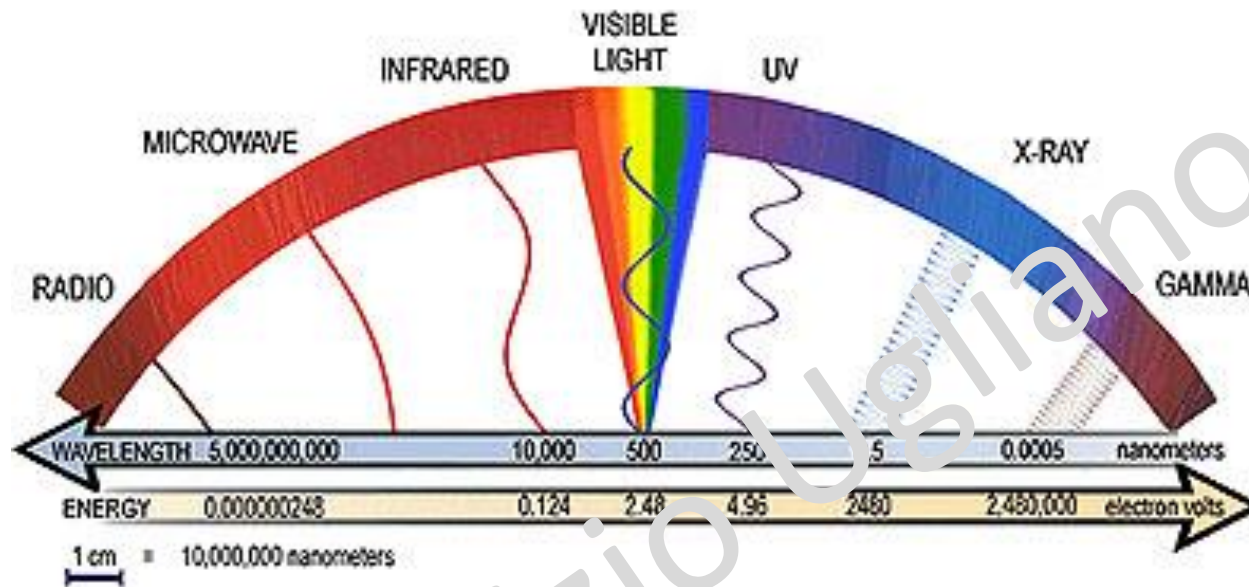
Fenilacetaldeide (Miele;
marker di ossidazione
aromatica)



Metionale (patate lesse;
marker di ossidazione
aromatica)

Cenni di spettrofotometria

Lo spettro elettromagnetico



© 2011 Pearson Education, Inc.



Cenni di spettrofotometria

La percezione del colore

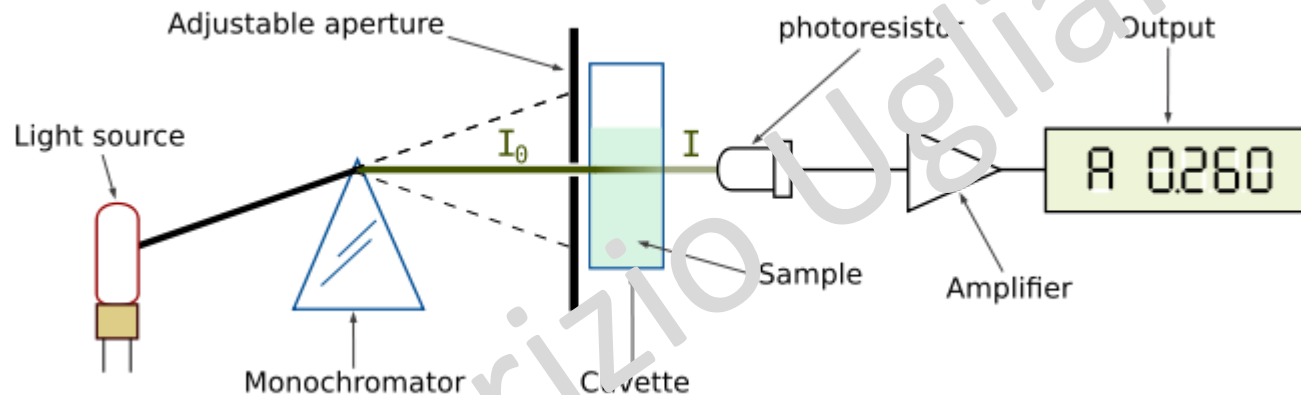
Seeing colour



Cenni di spettrofotometria

Spettrofotometria Uv-Vis

Spettrofotometria: misura quantitativa delle proprietà di riflettanza o trasmittanza di una sostanza in funzione della lunghezza d'onda



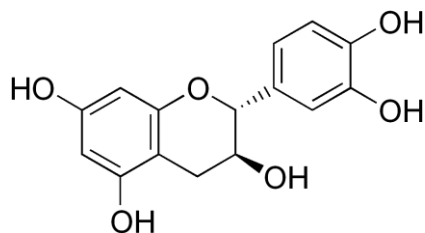
L'assorbanza misurata è direttamente proporzionale alla concentrazione (c) delle sostanze assorbenti e alla lunghezza (L) del cammino ottico (legge di Lambert-Beer). ϵ rappresenta il coefficiente di estinzione molare specifico di ciascuna sostanza

$$A = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon * c * L$$



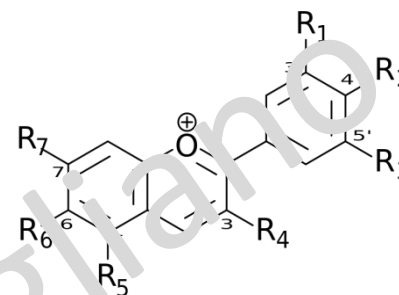
Le reazioni dei composti polifenolici

Flavan-3-oli



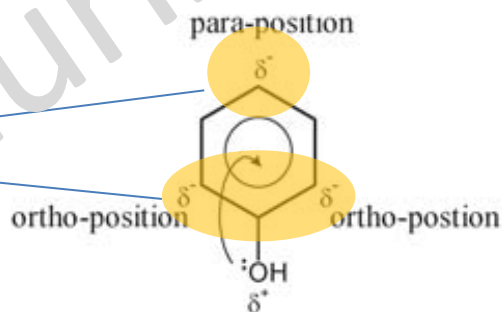
Catechina

Antocianidine



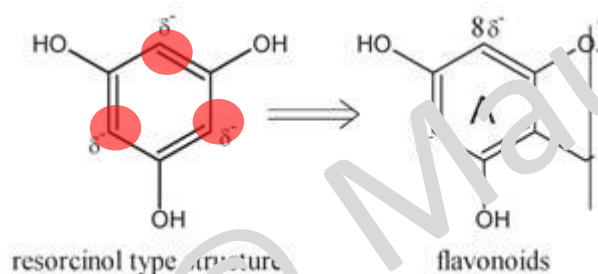
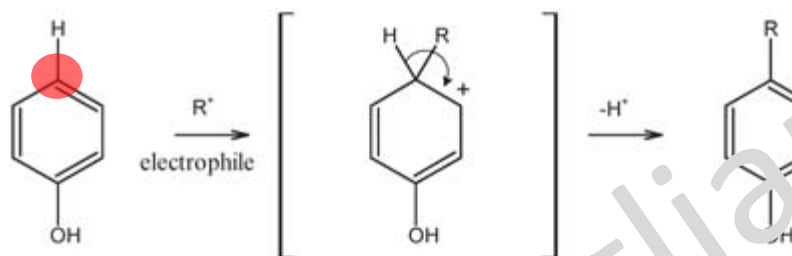
Carattere Nucleofilo

Zone a densità di carica negativa (siti nucleofili attivi per attacchi elettrofili)

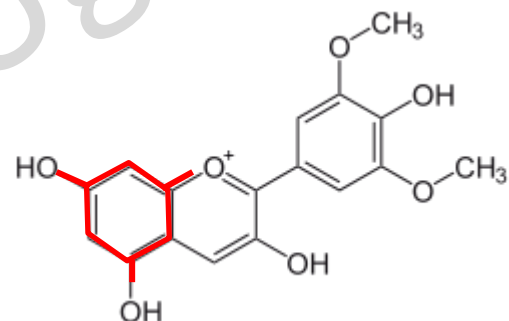


Gruppo -OH a rilascio elettronico

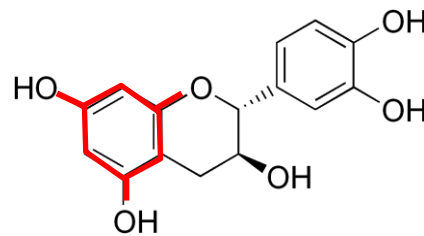
Le reazioni dei composti polifenolici



Effetto potenziato dalla
presenza di più gruppi $-OH$
(resorcinolo)



Malvidina

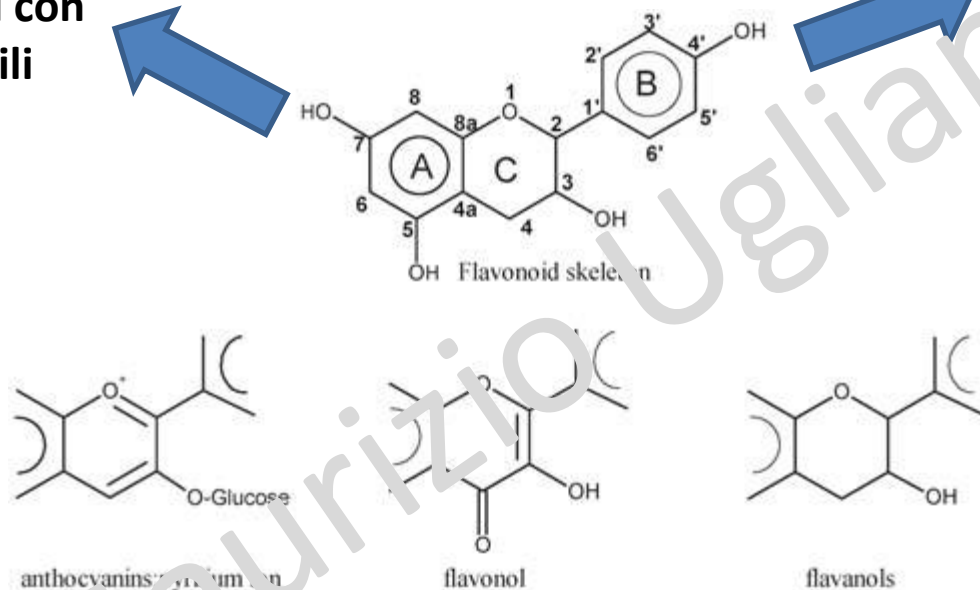


Catechina

Le reazioni dei composti polifenolici

Anello A: resorcinolo
(nucleofilo) coinvolto
in reazioni con
elettrofili

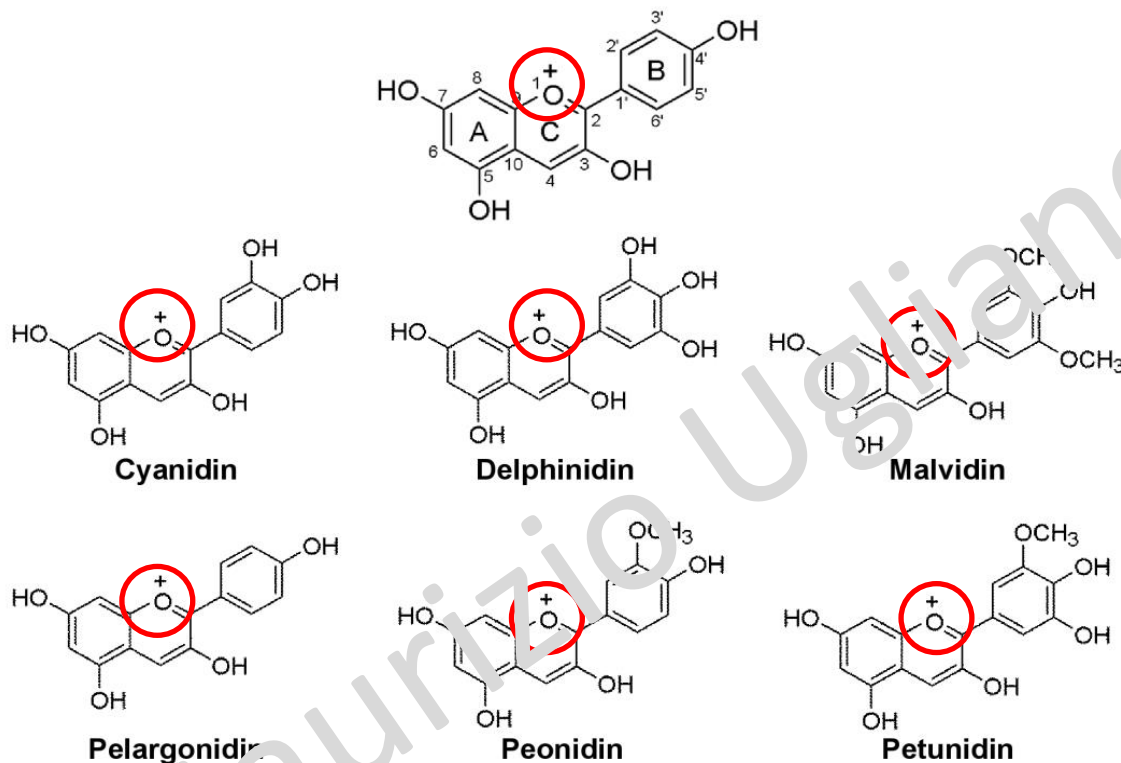
Anello B: Eventuale
funzione orto-difenolica
(flavan-3-oli)



Anello C: determina la classe di
polifenoli e eventuale presenza di siti
carichi elettricamente (antociani)

Le reazioni dei composti polifenolici

Antociani



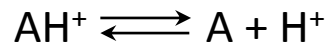
Catione flavilio (colore rosso)

La carica positiva determina un'instabilità della struttura molecolare, che tende ad evolvere verso forme elettricamente neutre

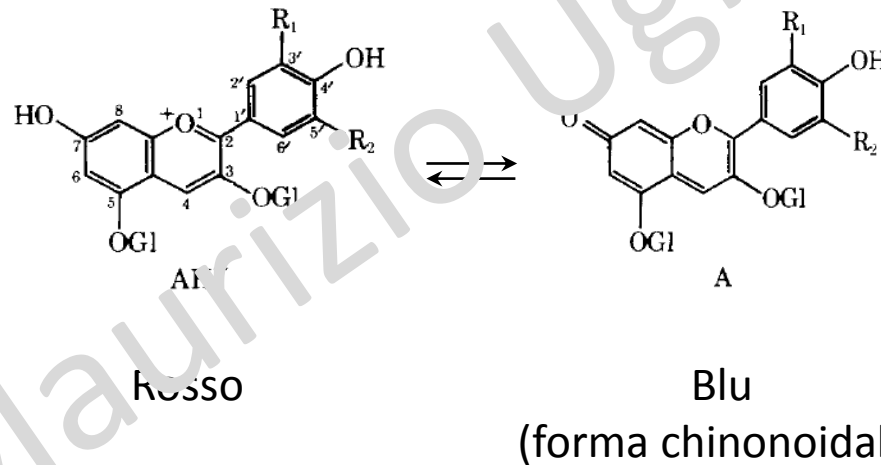
Le reazioni dei composti polifenolici

Antociani

Equilibri acido-base dello ione flavilio



$$K_a = \frac{[A][H^+]}{[AH^+]}$$

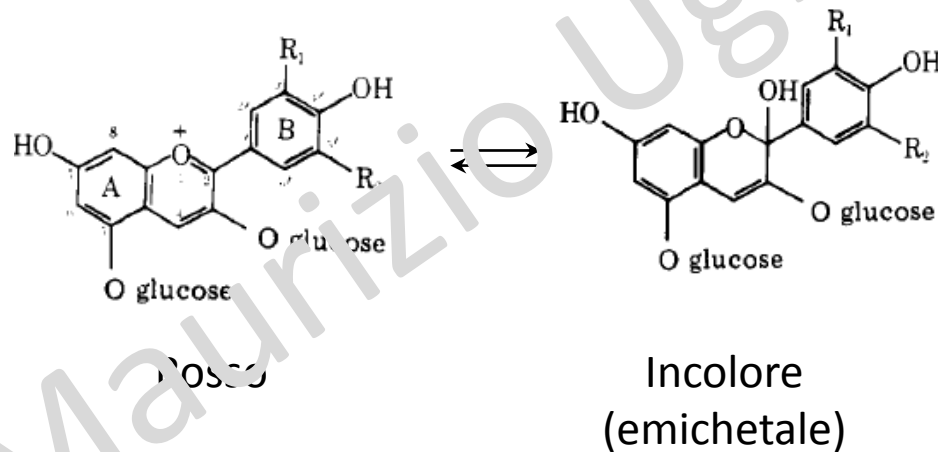


Reazione rapida. Equilibrio regolato dal pH. La pK_a (pK_a = -log K_a) della reazione dipende dalla specifica sostanza (mavidina 3-glucoside, peonidina 3-glucoside etc). Nel caso della malvidina 3-glucoside è 4.2

Le reazioni dei composti polifenolici

Antociani

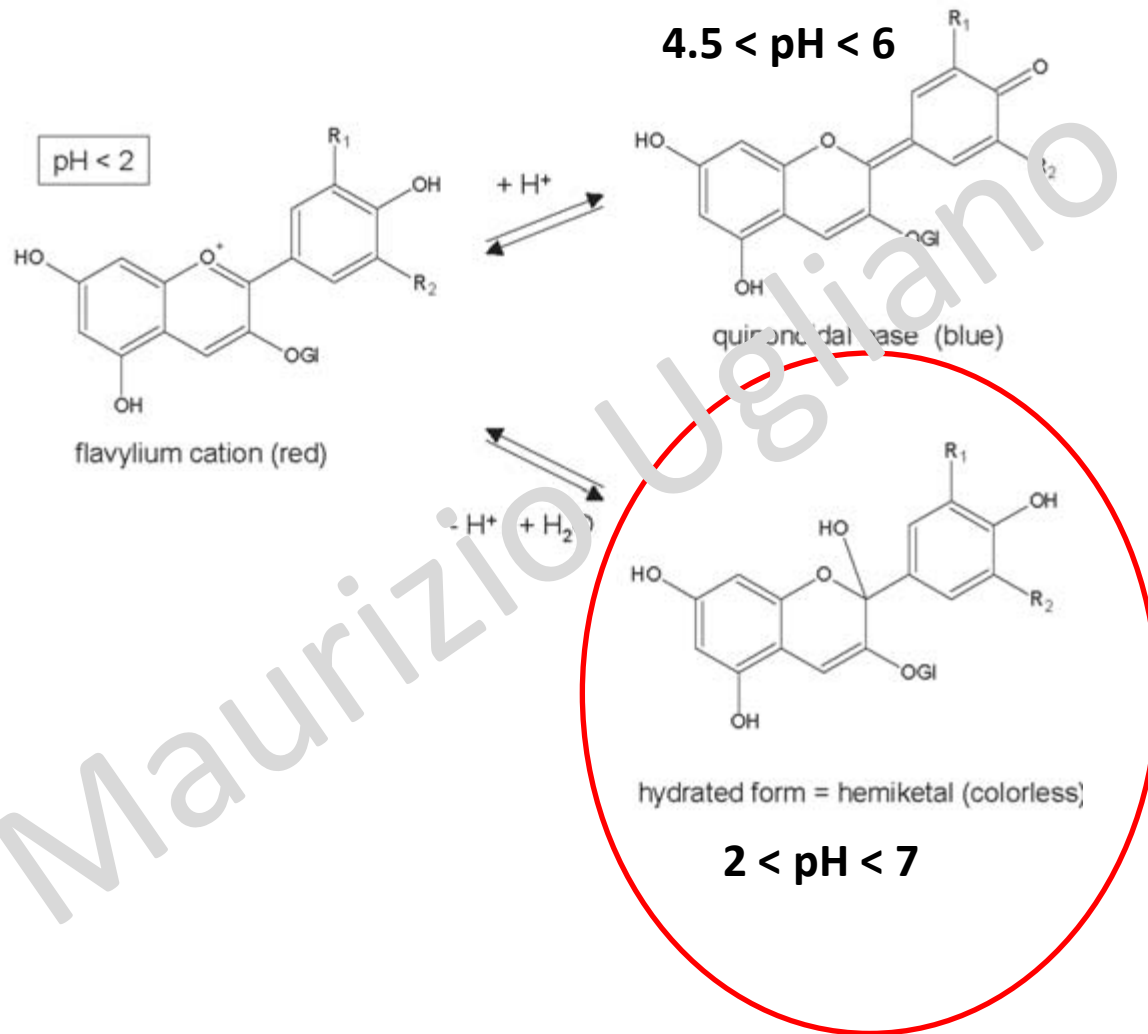
Idratazione dello ione flavilio



Reazione lenta. Equilibrio regolato dal pH. La pK_a ($pK_a = -\log K_a$) della reazione dipende dalla specifica sostanza (mavidina 3-glucoside, peonidina 3-glucoside etc). Nel caso della malvidina 3-glucoside è 2.6

Le reazioni dei composti polifenolici

Antociani



Al pH del vino la maggior parte degli antociani sono incolori

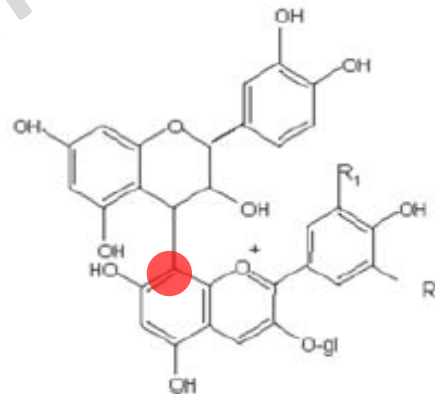
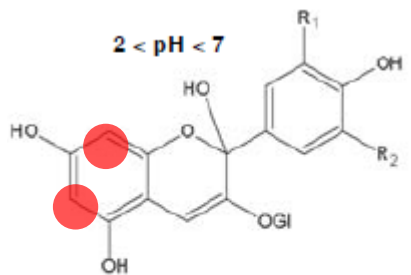
Le reazioni dei composti polifenolici

Antociani

Reazioni dello ione flavilio idrato (emichetale)

Forma incolore largamente presente al pH del vino

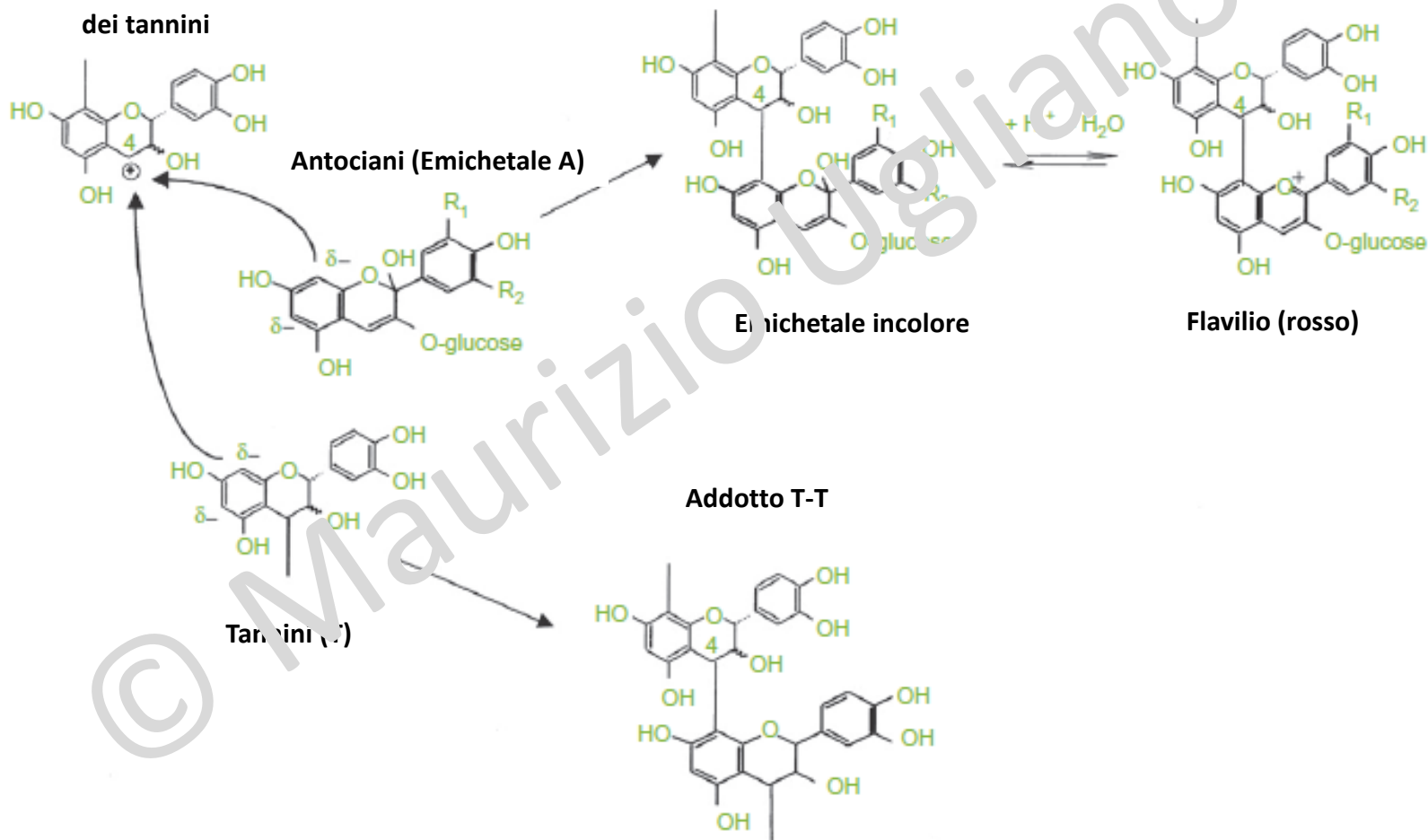
In grado di reagire come nucleofilo

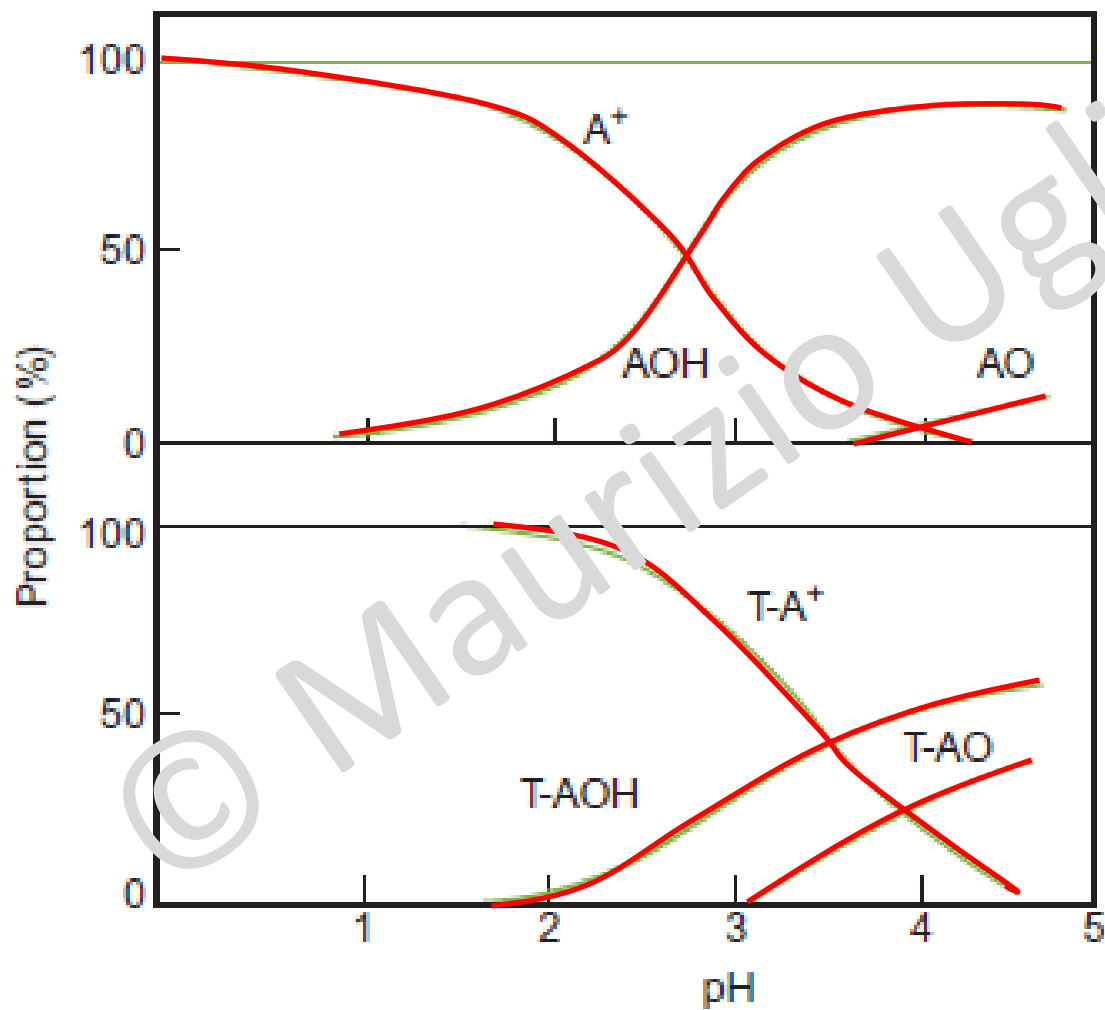


Le reazioni dei composti polifenolici

Antociani

Carbocatione derivante dall'idrolisi
dei tannini

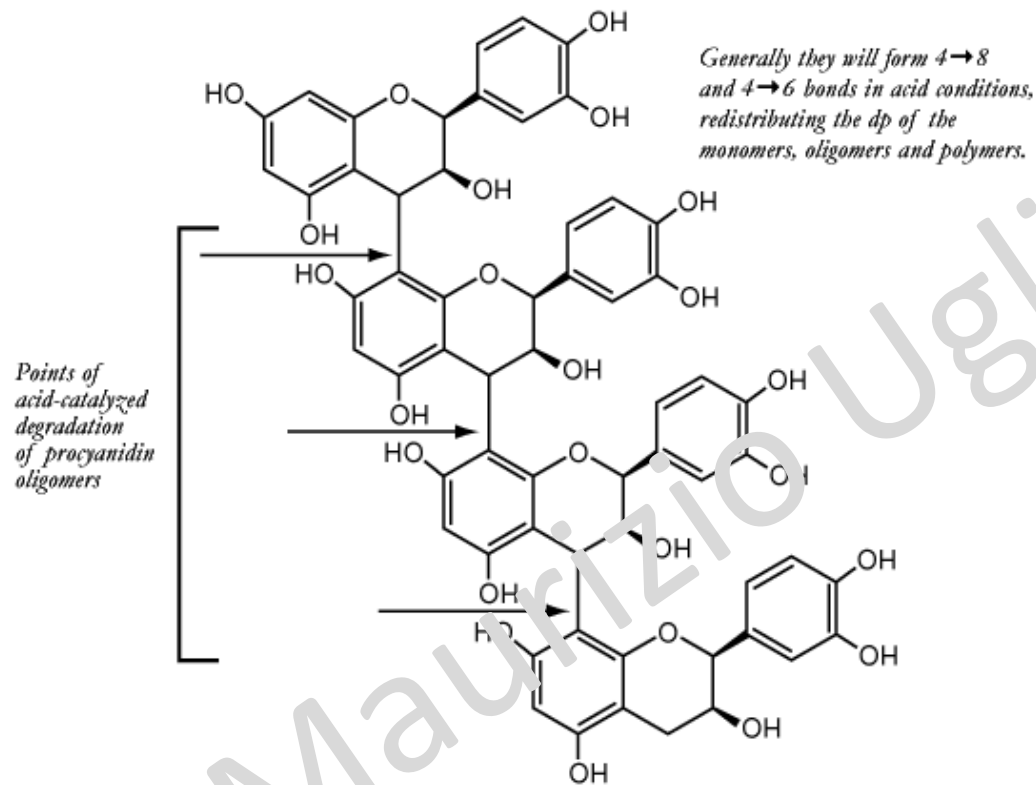




A^+ : Flavilio (rosso)
AOH: forma idrata
AO: Forma chinoidale (blu)

Le reazioni dei composti polifenolici

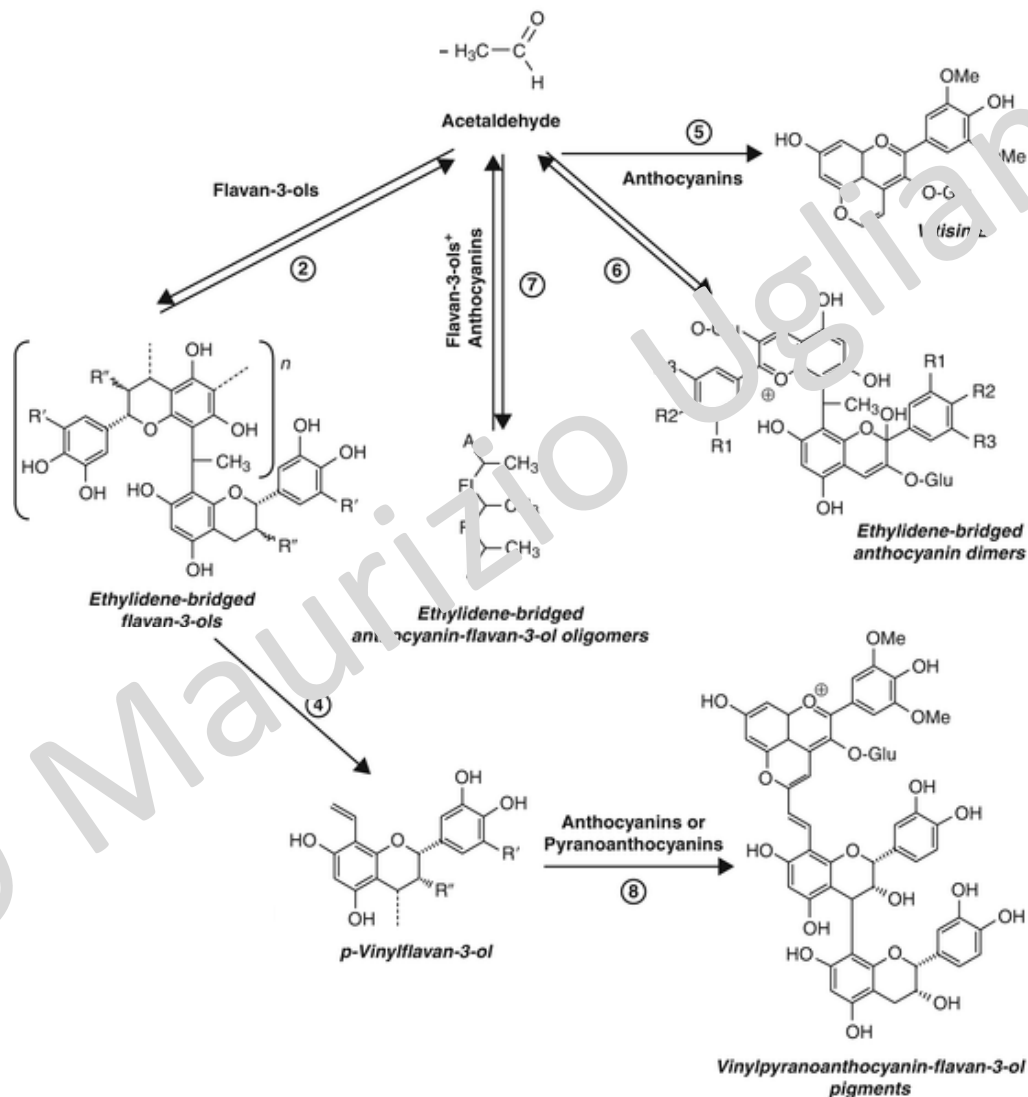
Idrolisi dei tannini



(Haslam et al., Crit. Rev. Fd. Sc. & Nutr., Vol. 27, 1988)

Reazioni dei polifenoli in ambiente ossidante

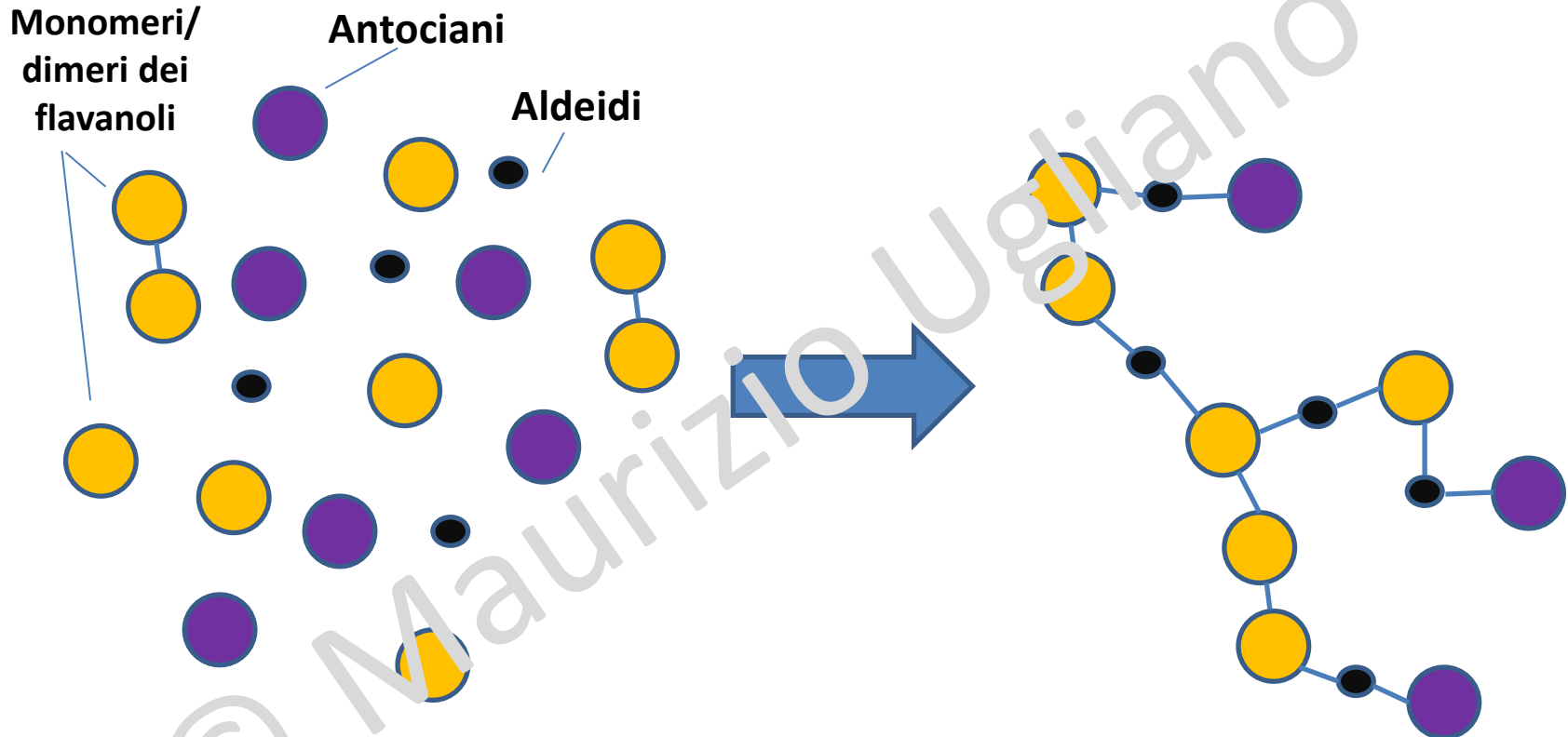
Reazioni con i composti carbonilici



Polifenoli

Relazioni struttura-funzione

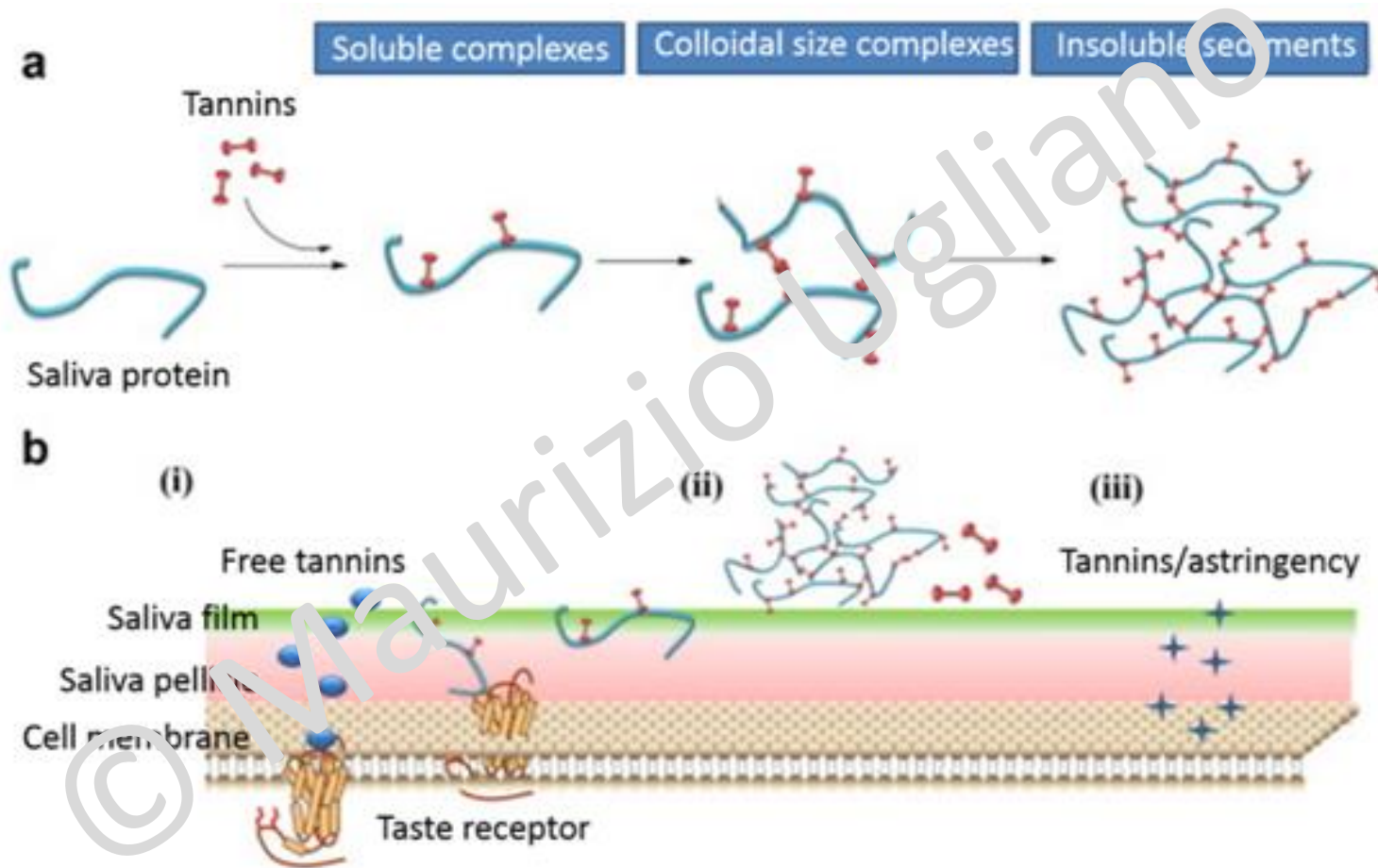
Reazioni con i composti carbonilici



Polifenoli

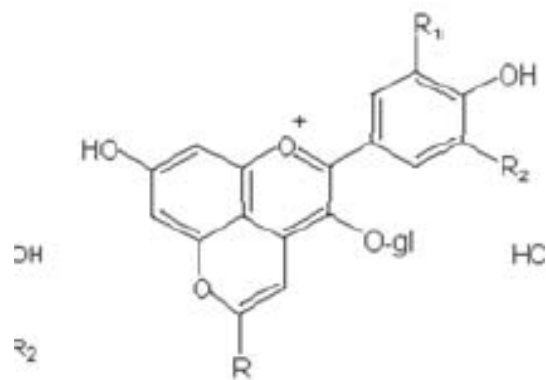
Relazioni struttura-funzione

La reazione tannini-proteine e percezione dell'astringenza



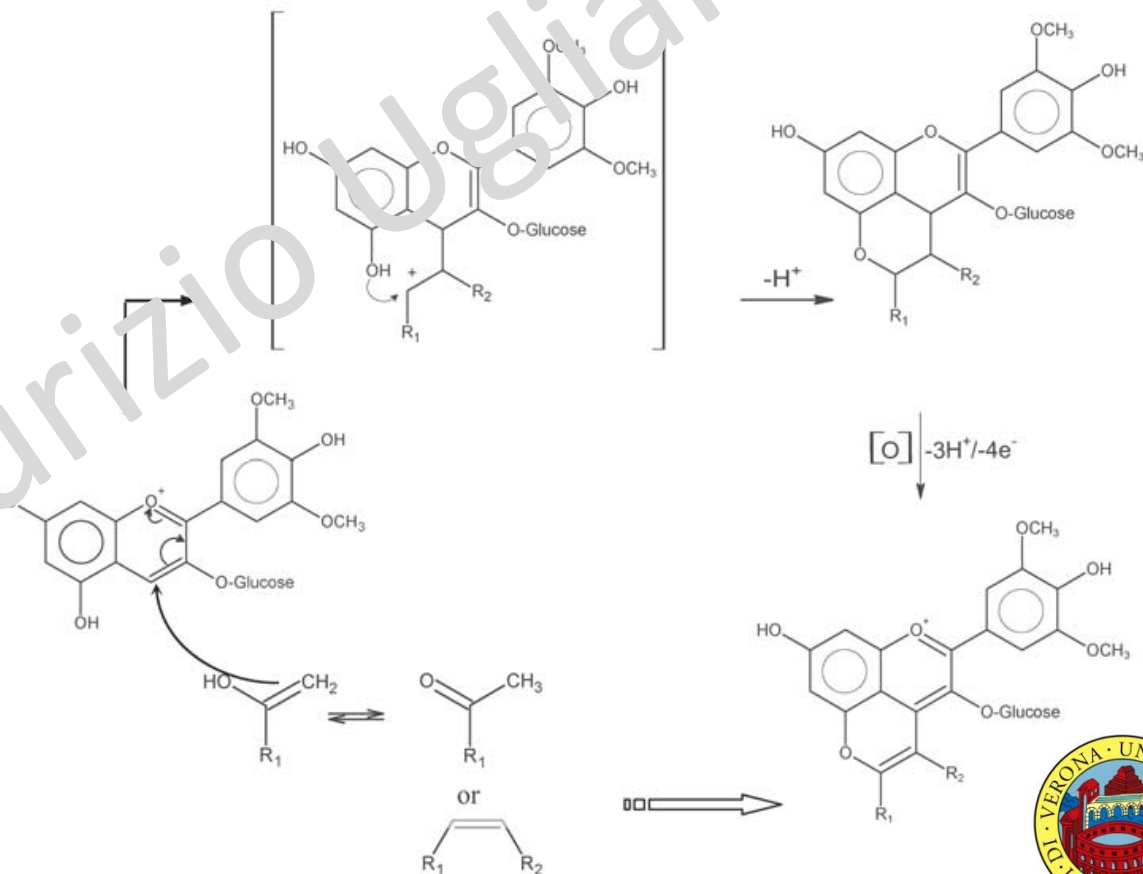
Le reazioni dei composti polifenolici

Antociani



pyranoanthocyanins
(orange)

Derivanti dalla reazione
con composti legati al
metabolismo dei lieviti
e/o all'ossidazione



Reazioni enzimatiche di interesse enologico

© Maurizio Uglianò



Reazioni enzimatiche di interesse enologico

Trasformazione dei costituenti primari dell'uva

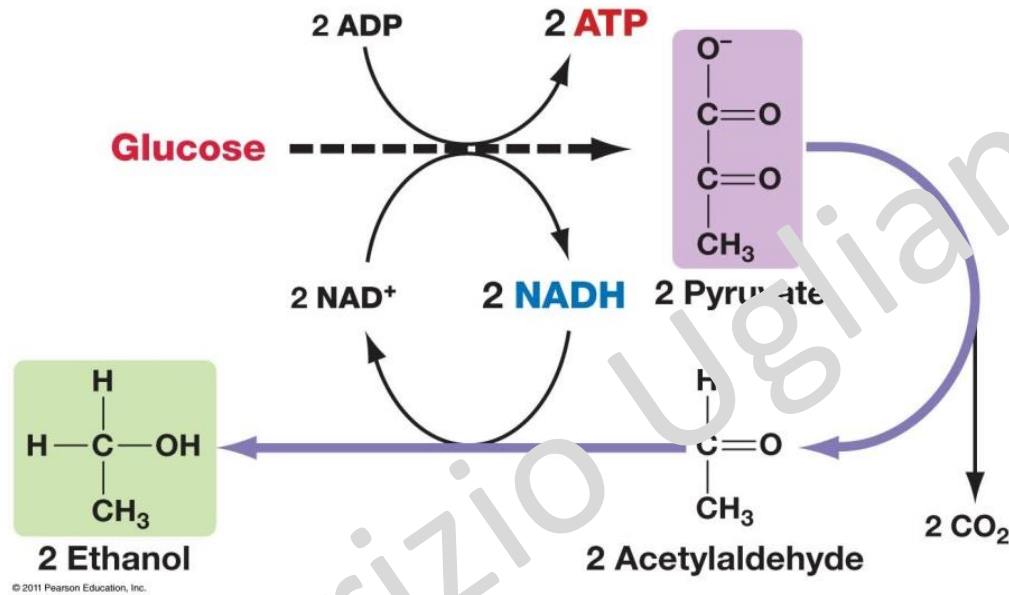
- Fermentazione alcolica
- Fermentazione malolattica

Trasformazioni a carico dei metaboliti secondari

- Attività enzimatiche dei mosti
 - Polifenolossidasi
 - Lipossigenasi
- Attività glicosidasiche endogene ed esogene
- Vie metaboliche di lieviti e batteri con effetto su composti volatili ad elevata attività odorosa
 - Esterasi
 - Alcol deidrogenasi
 - Beta-liasi
- Attività enzimatiche di *Botrytis cinerea*

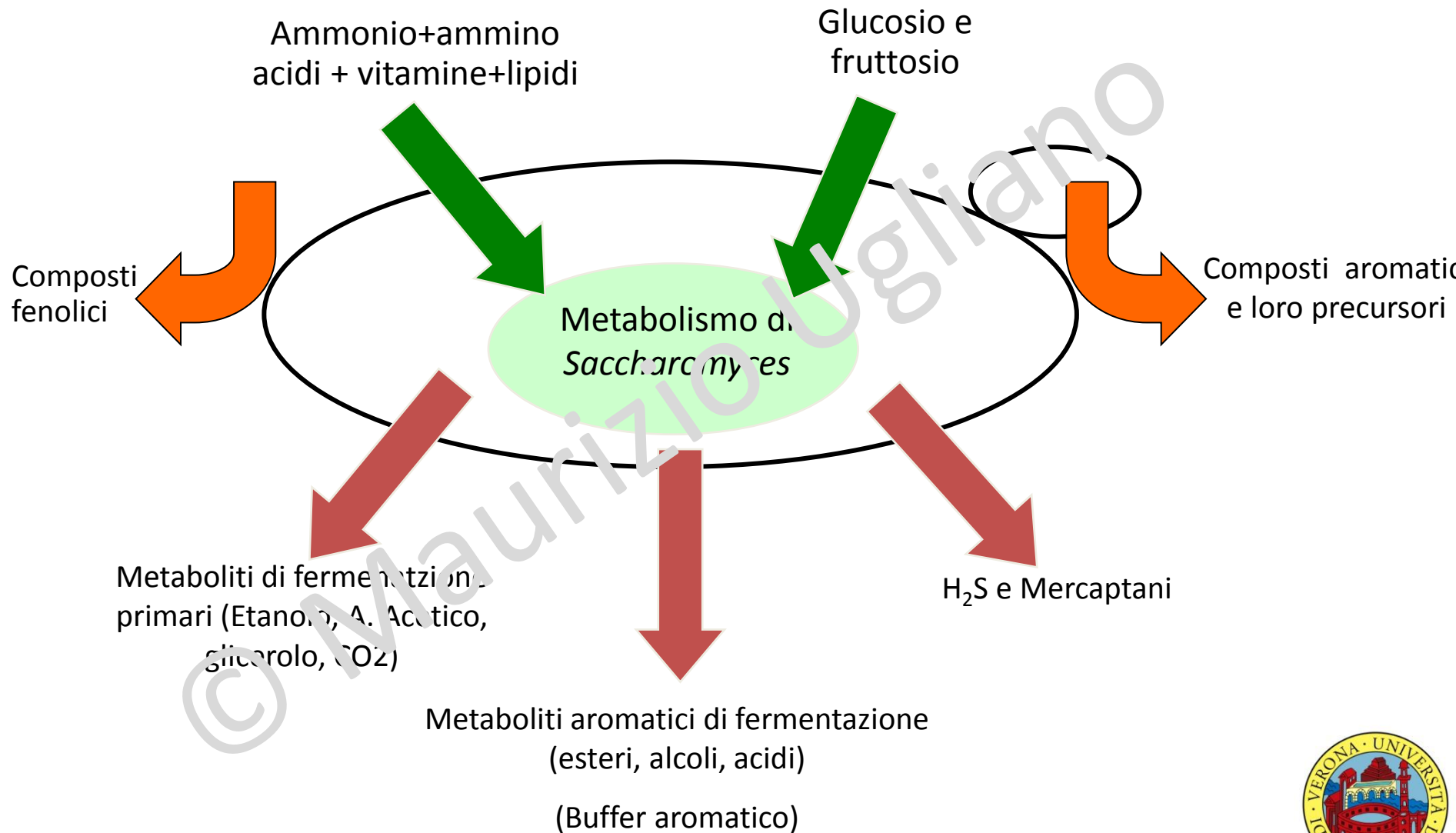


La fermentazione alcolica

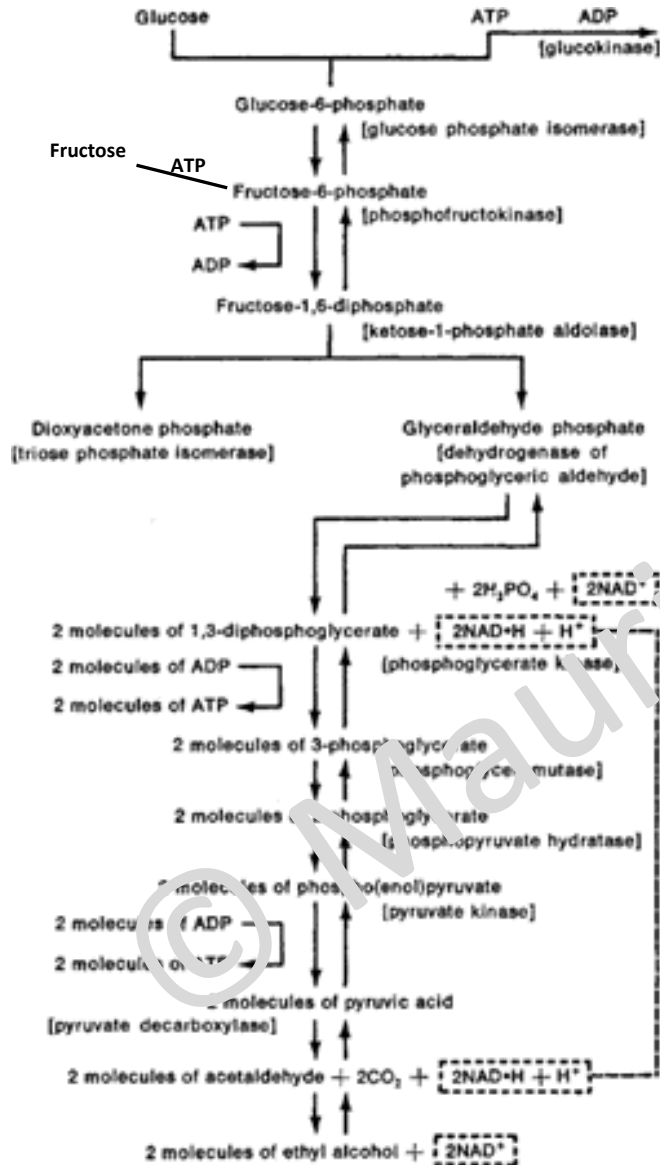


- Tasso di conversione zucchero-alcol= approx. 66%
- Essenziale l'apporto di altri nutrienti (azoto, vitamine, minerali, ossigeno)
- Influenza della temperatura

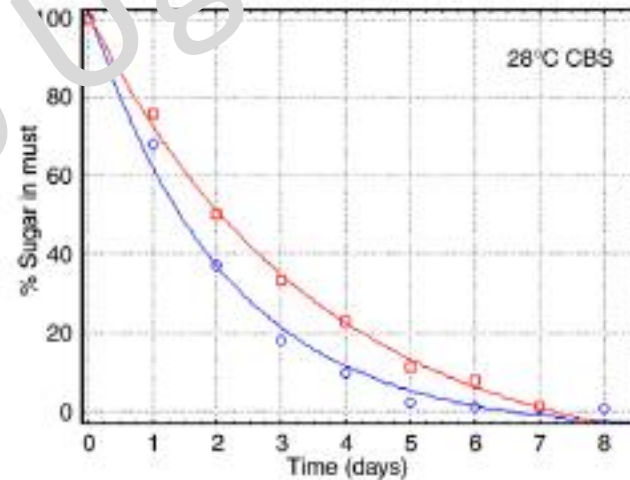
La fermentazione alcolica



La fermentazione alcolica



- *S. cerevisiae* consuma di preferenza glucosio e poi fruttosio



The diagram illustrates the metabolic pathways starting from Sugar. Sugar is converted to Pyruvate, which then branches into several products: Glycerol, Acetaldehyde (leading to Ethanol), Acetic acid (leading to Mono-terpenes), Acetyl-CoA (entering the TCA cycle), and α-Acetylactate (leading to Diacetyl). The TCA cycle is a central hub that produces Keto acids, Aldehyde, Higher Alcohol, Fatty acid CoA (leading to Fatty Acids), Esters, and Succinic acid. Additionally, Amino acids and Sulfate/Sulfite are shown entering the pathway, leading to Hydrogen sulfide and other products.

Formazione di composti aromatici

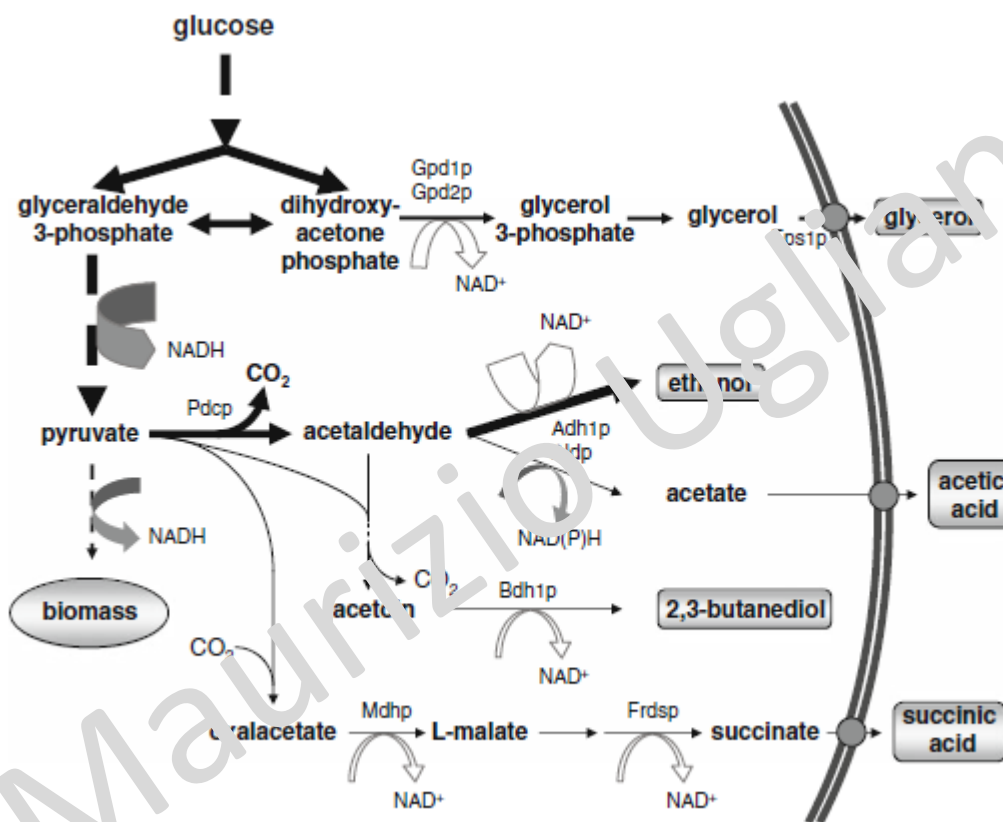
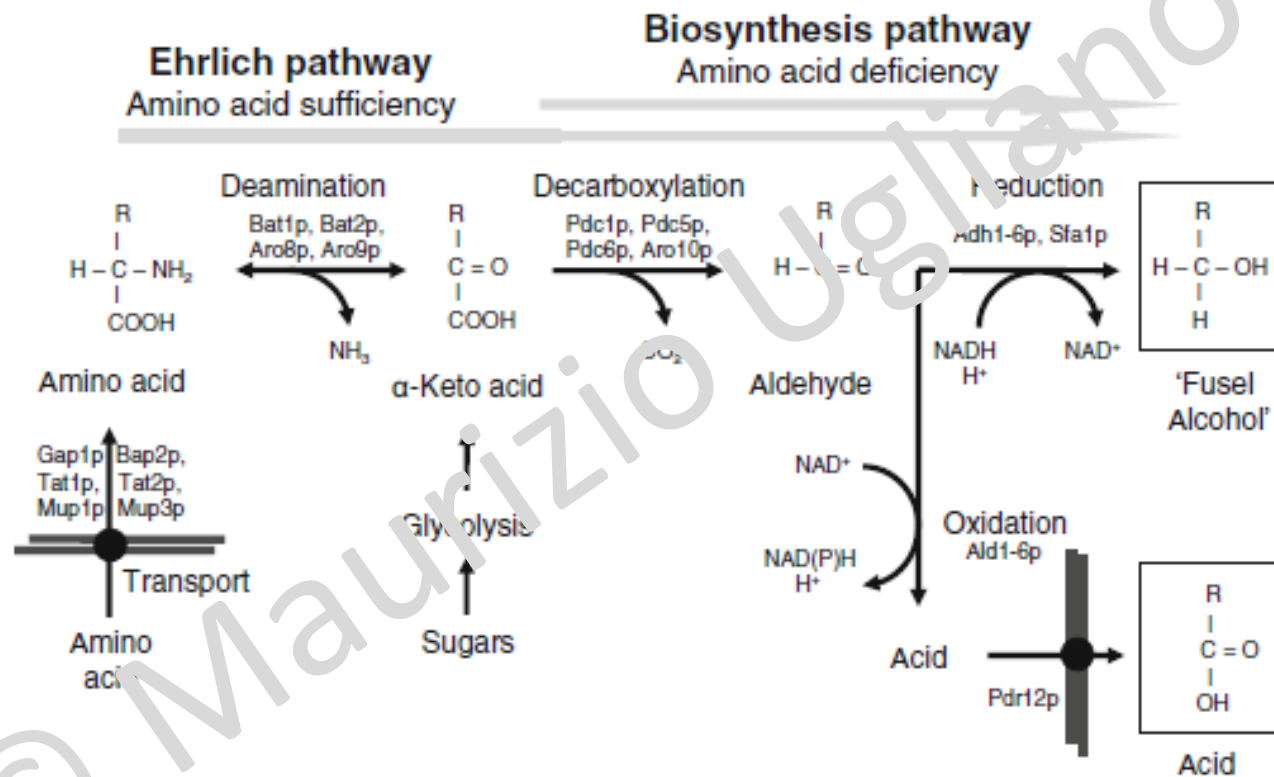
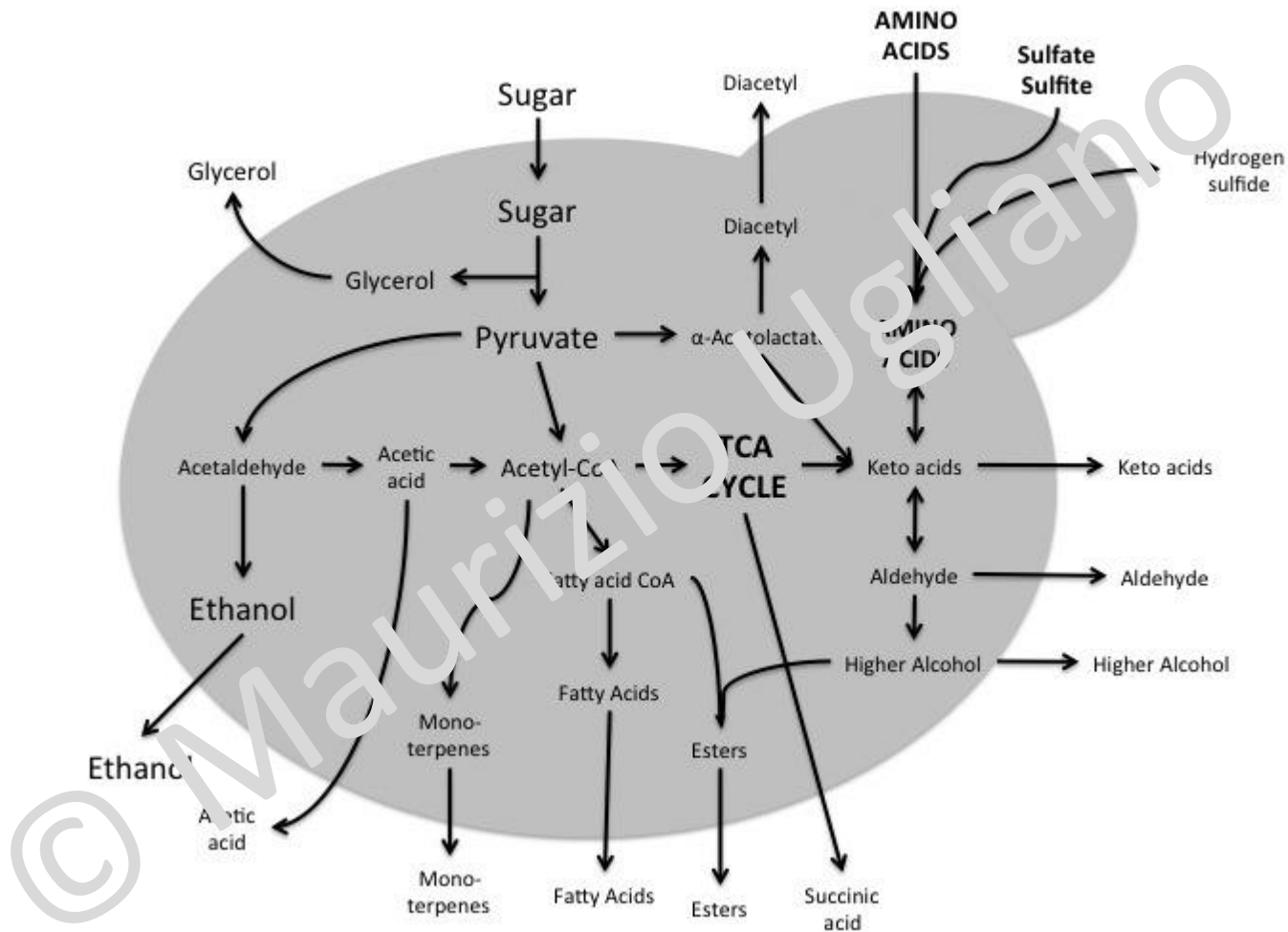


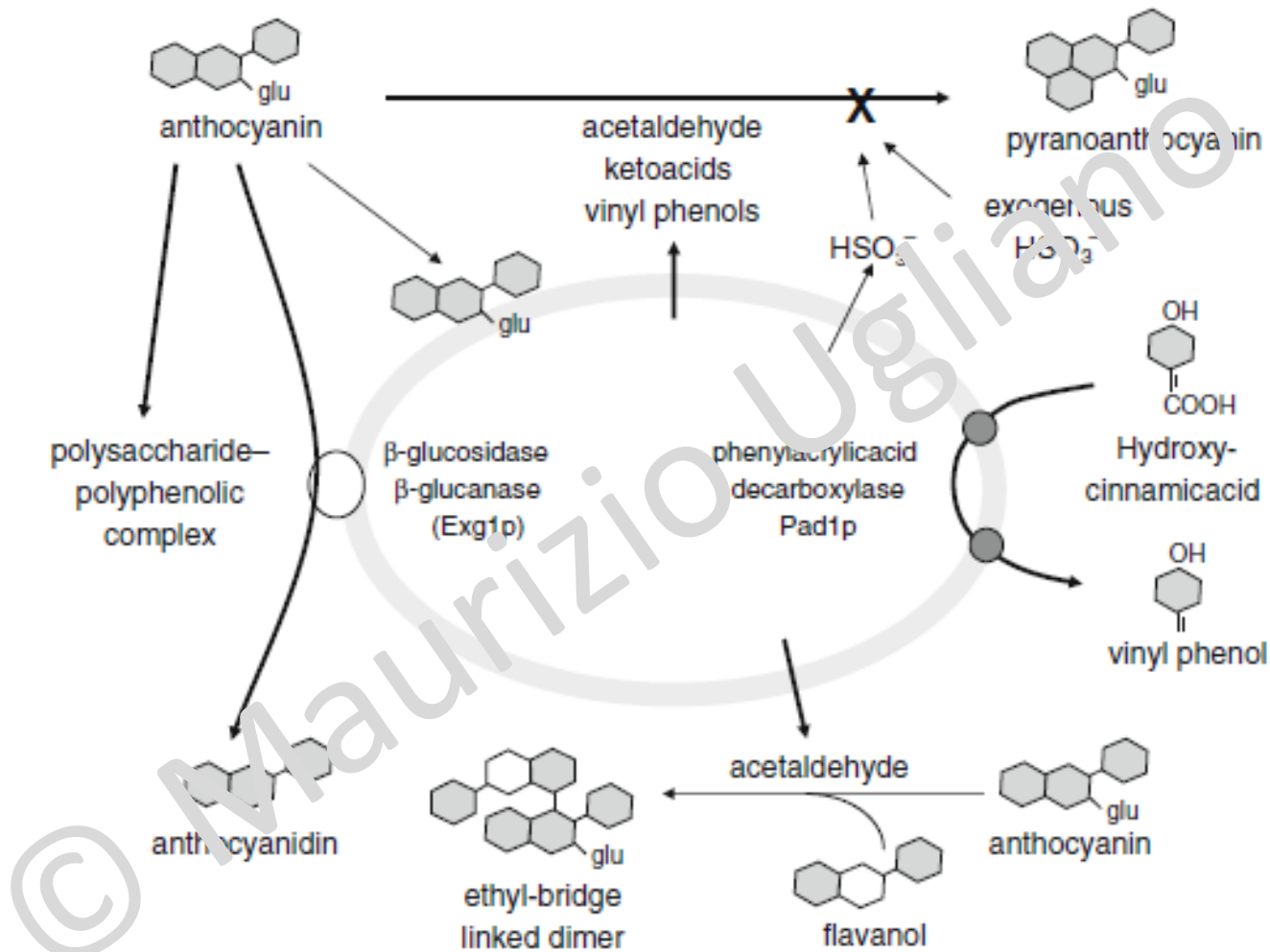
Fig. 10.2 Production of glycerol and associated catabolic reactions with flavour implications



Metabolismo dei lipidi e formazione di composti aromatici

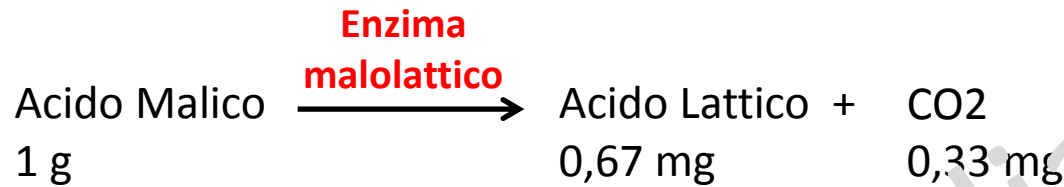


Fermentazione alcolica e composti fenolici



La fermentazione malolattica

Trasformazione dell'acido malico in acido lattico ad opera di *Oenococcus oeni*



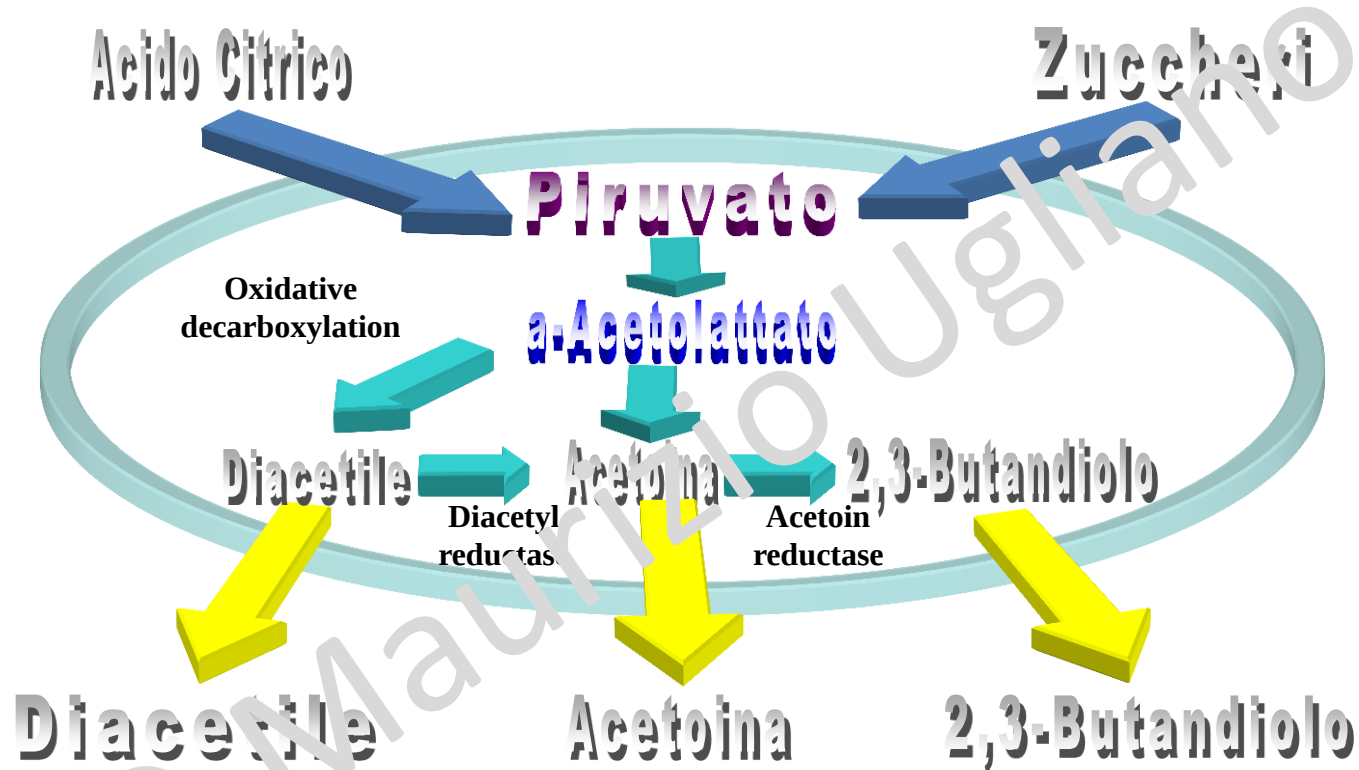
Altre trasformazioni correlate

- Aumento del pH
- Leggero aumento dell'acidità volatile
- Diminuzione dell'intensità colorante per aumento del pH
- Reazione di alcuni metaboliti (ac piruvico) con antociani e tannini
- Possibile trasformazione dell'istidina in istamina



La fermentazione malolattica

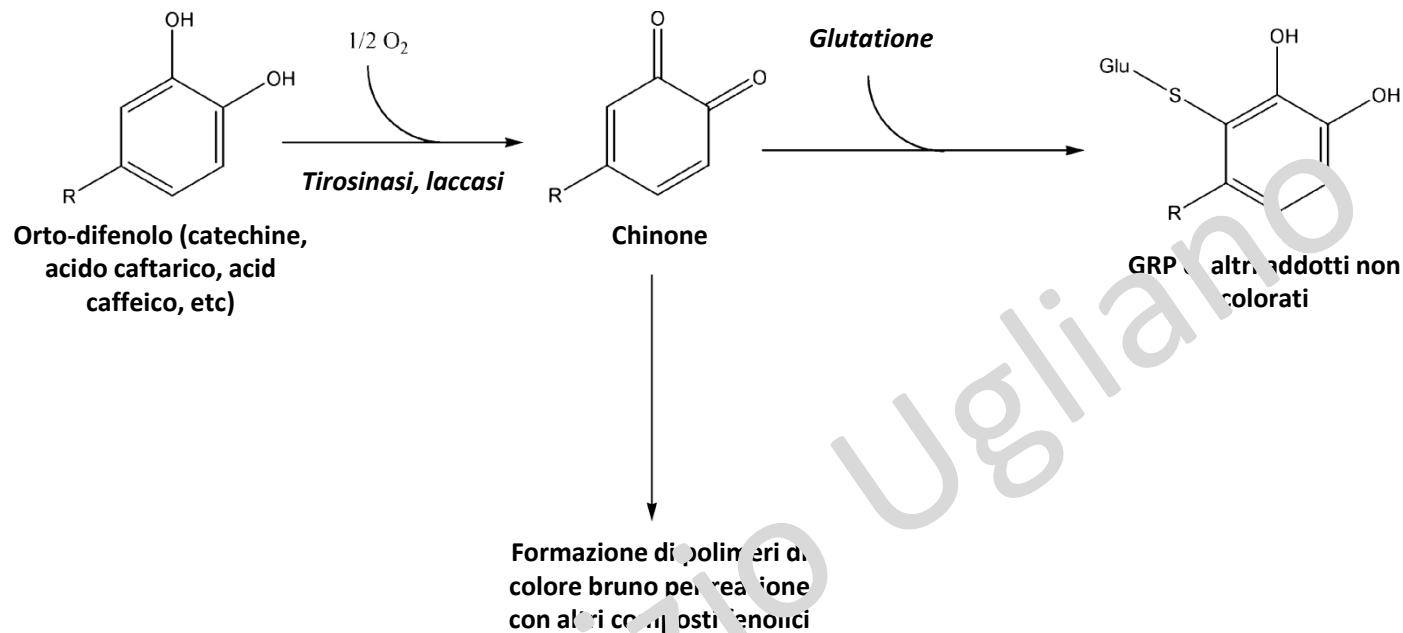
Le modificazioni dell'aroma



Note aromatiche di burro e 'butterscotch'

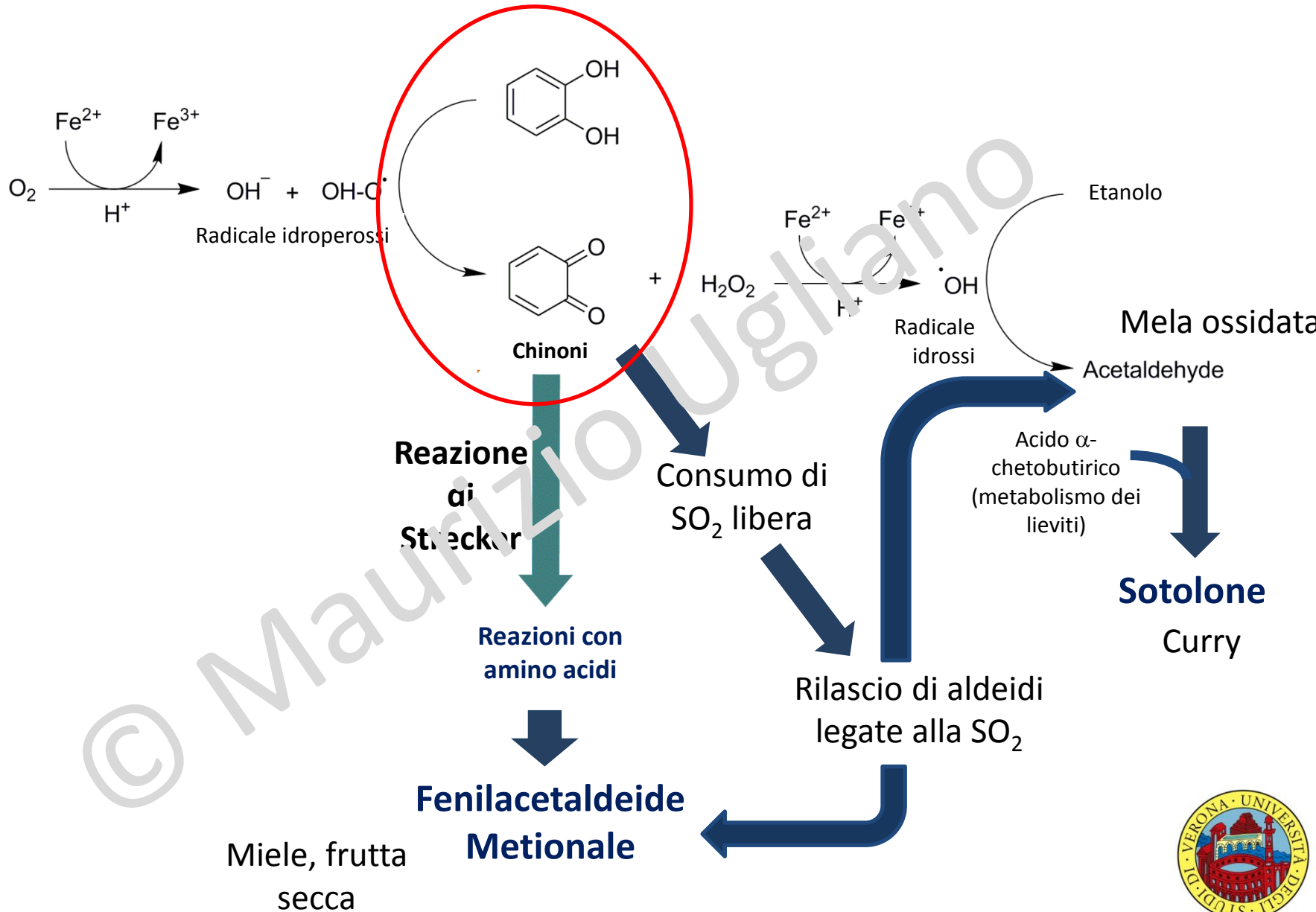
Attività enzimatiche dei mosti

Polifenolossidasi (PPO)



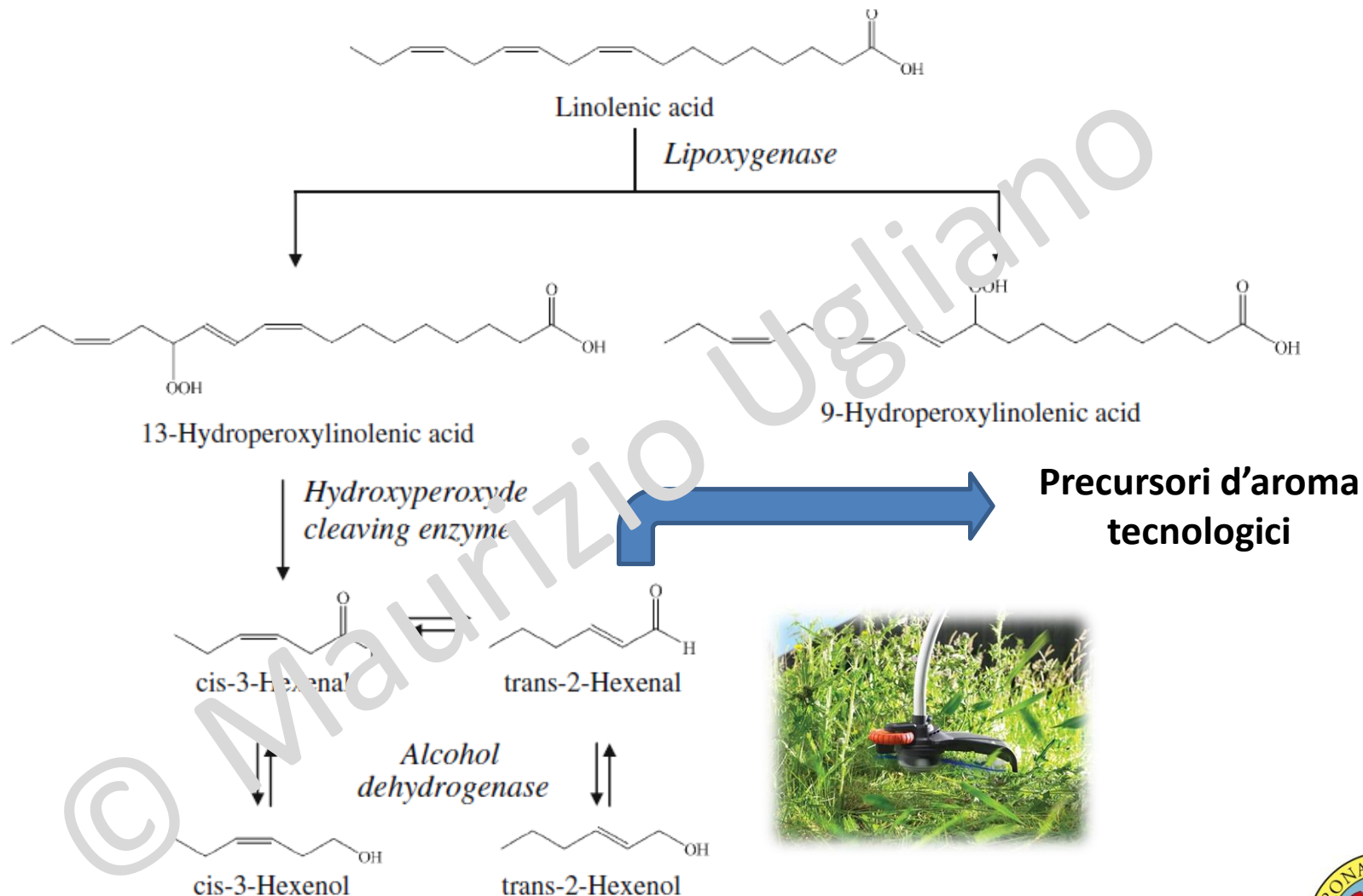
- La protezione dall'ossigeno riduce l'incidenza dei fenomeni ossidativi del mosto
- La pastorizzazione del mosto consente di abbattere l'attività PPO
- La SO_2 riduce i chinoni al composto fenolico di origine e denatura la tirosinasi dell'uva
- La presenza di glutathione o altri nucleofili (ad es. cisteina) in grado di sottrarre chinoni impedisce il propagarsi delle reazioni di imbrunimento
- La laccasi di *B. cinerea* è capace di ossidare a chinone il GRP con propagazione delle reazioni di imbrunimento

Ossidazione di mosti e vini



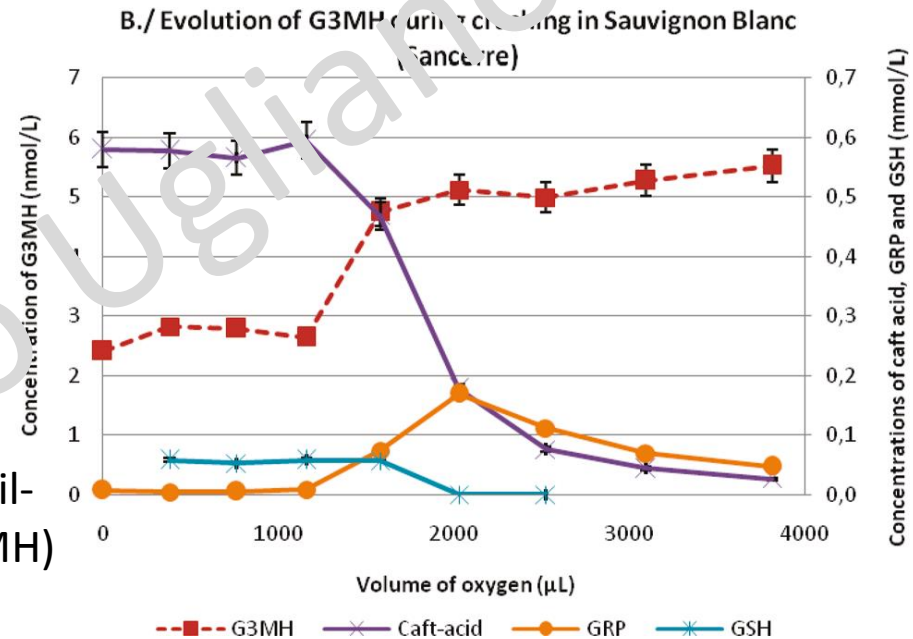
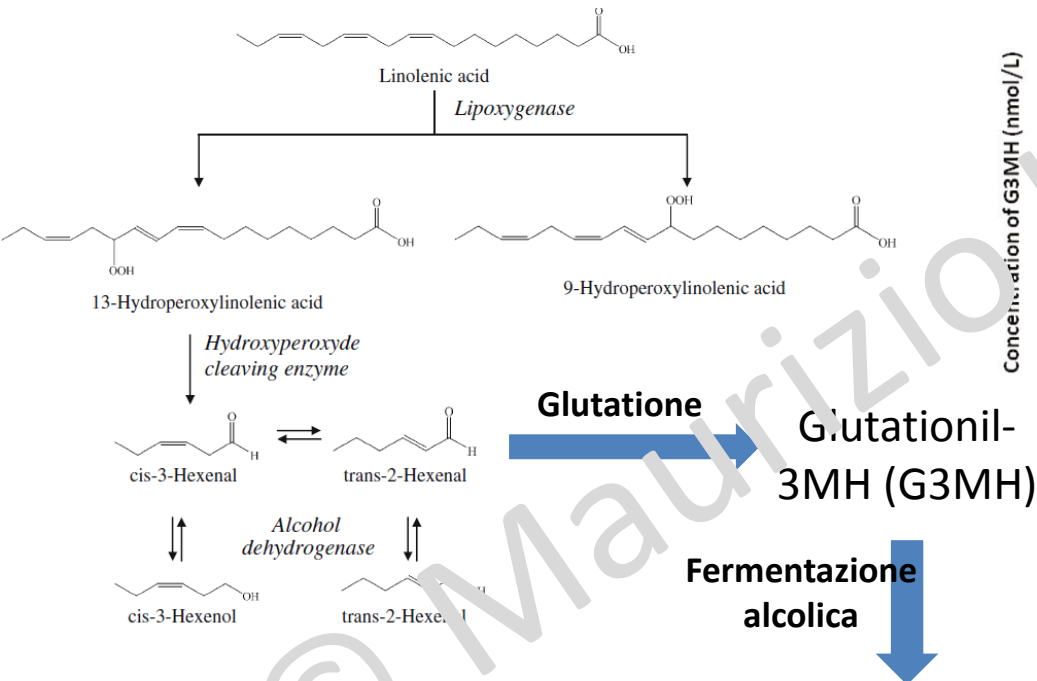
Attività enzimatiche dei mosti

Lipossigenasi



Precursori d'aroma 'tecnologici'

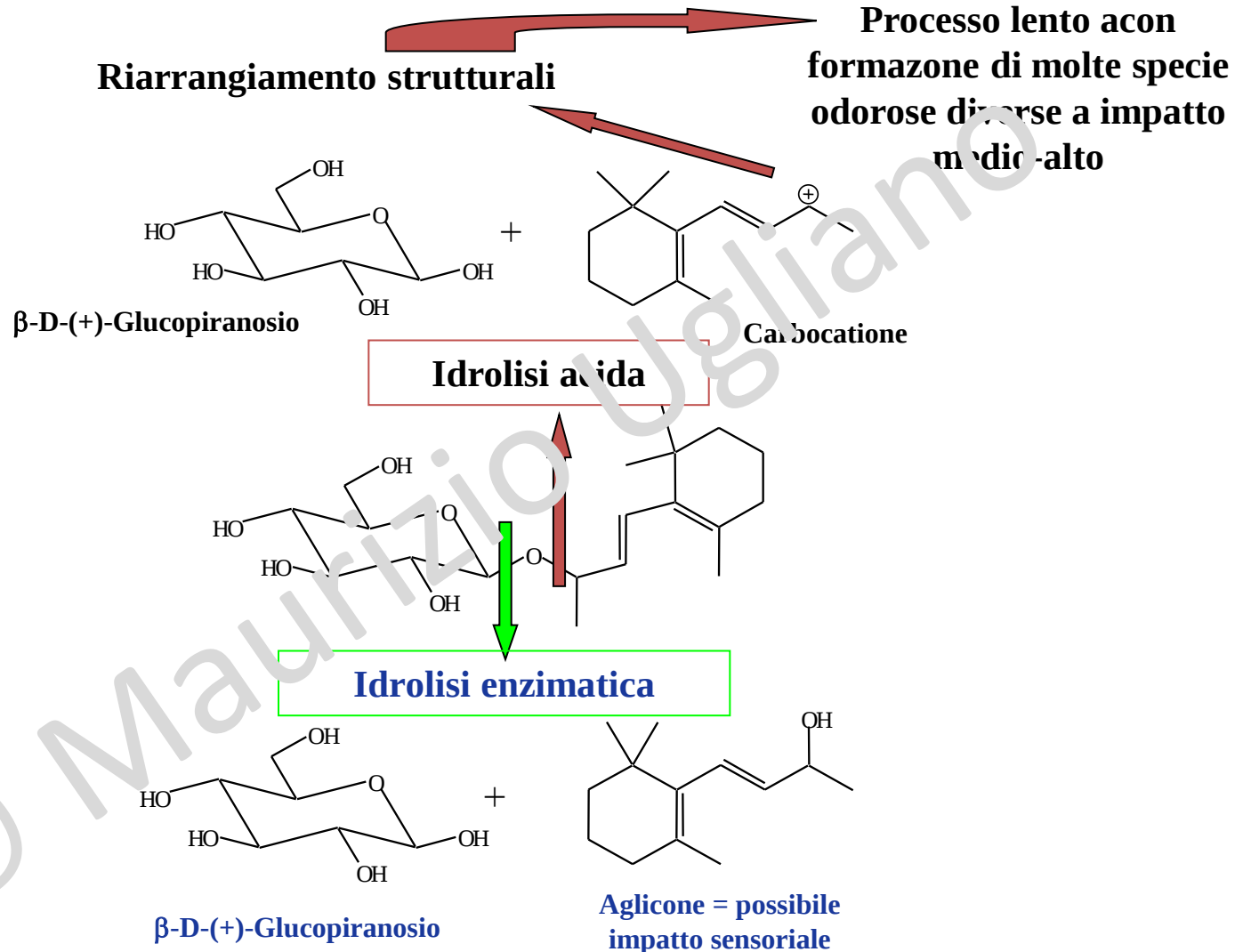
Precursori tecnologici=precursori d'aroma formati a seguito di operazioni di vinificazione e non presenti originariamente nell'uva



3MH

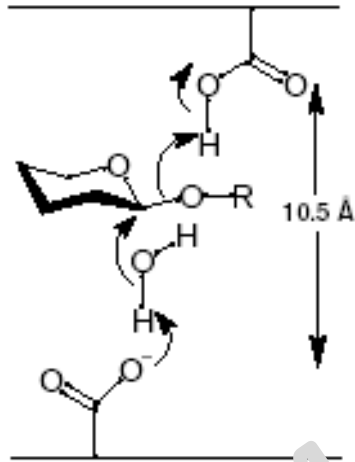


Attività glicosidasiche

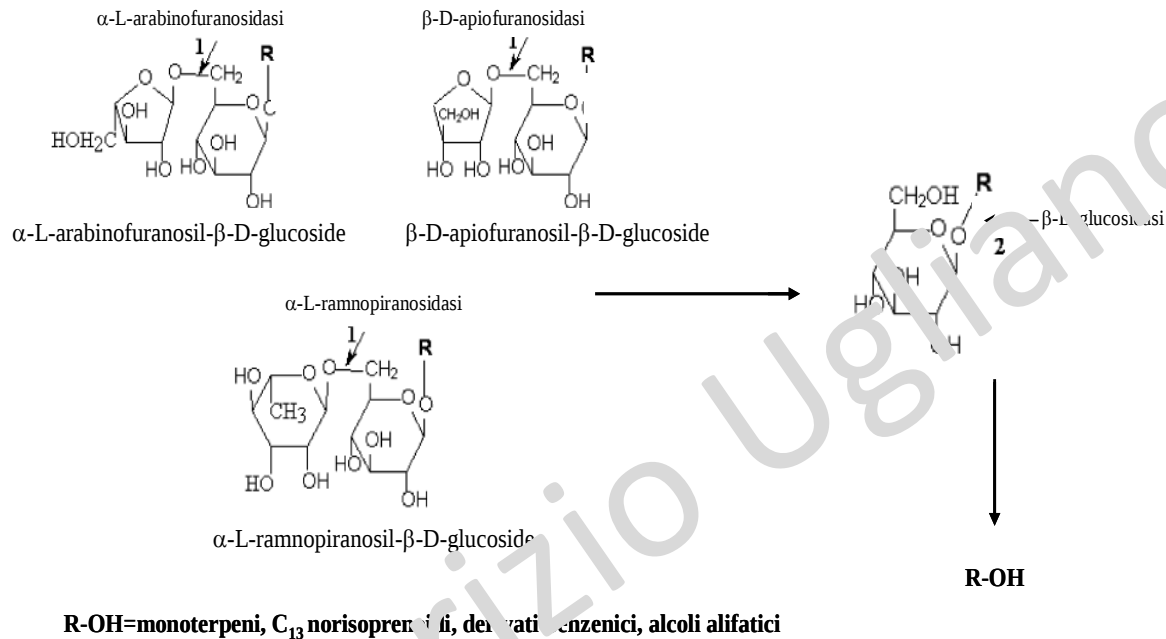


Processo rapido con formazione di poche
molecole odorose a impatto medio

Meccanismo di liberazione dell'aglicone senza modificazioni strutturali



Attività glicosidasiche



- Meccanismo d'azione multistadio
- Specificità substrato=specificità aglicone e ipotesi di un enzima a stadio unico
- Glicosidasi di lieviti e batteri attive in condizioni enologiche (inibizione parziale da alcol e pH)
- Glicosidasi dell'uva non attiva (inibizione da zuccheri e pH)

Glicosidasi endogene

- **Uva**
- **Lieviti di fermentazione alcolica**
- **Altri lieviti**
- **Batteri malolattici**

© Maurizio Ugliano

Efficacia in condizioni enologiche

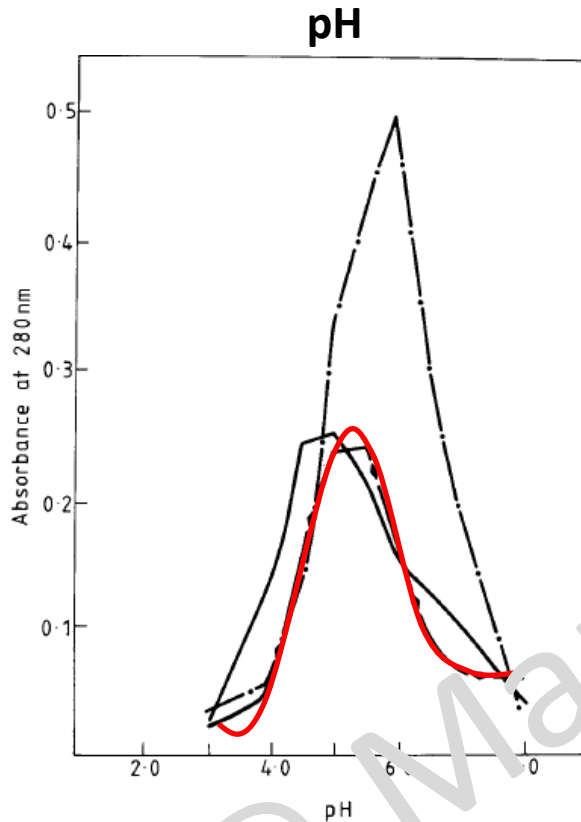


Fig. 2. pH optima for the β -glucosidase function in a commercial pectolytic enzyme (Rohapect C) — — —, grape leaf extract —, and grape berry extract — · — · —.

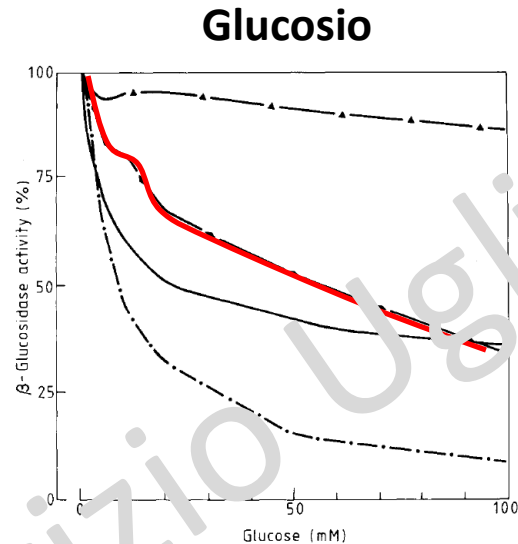


Fig. 3. The effect of glucose on the β -glucosidase activities of a commercial pectolytic enzyme (Rohapect C) — — —, grape leaf extract —, grape berry extract — · — · —, and almond emulsin (EC 3.2.1.21) — · — · —.

10%=0,55 M

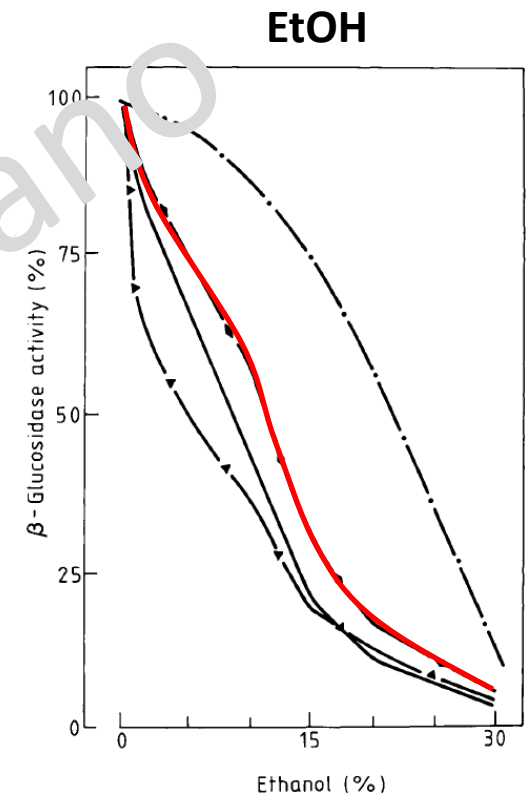
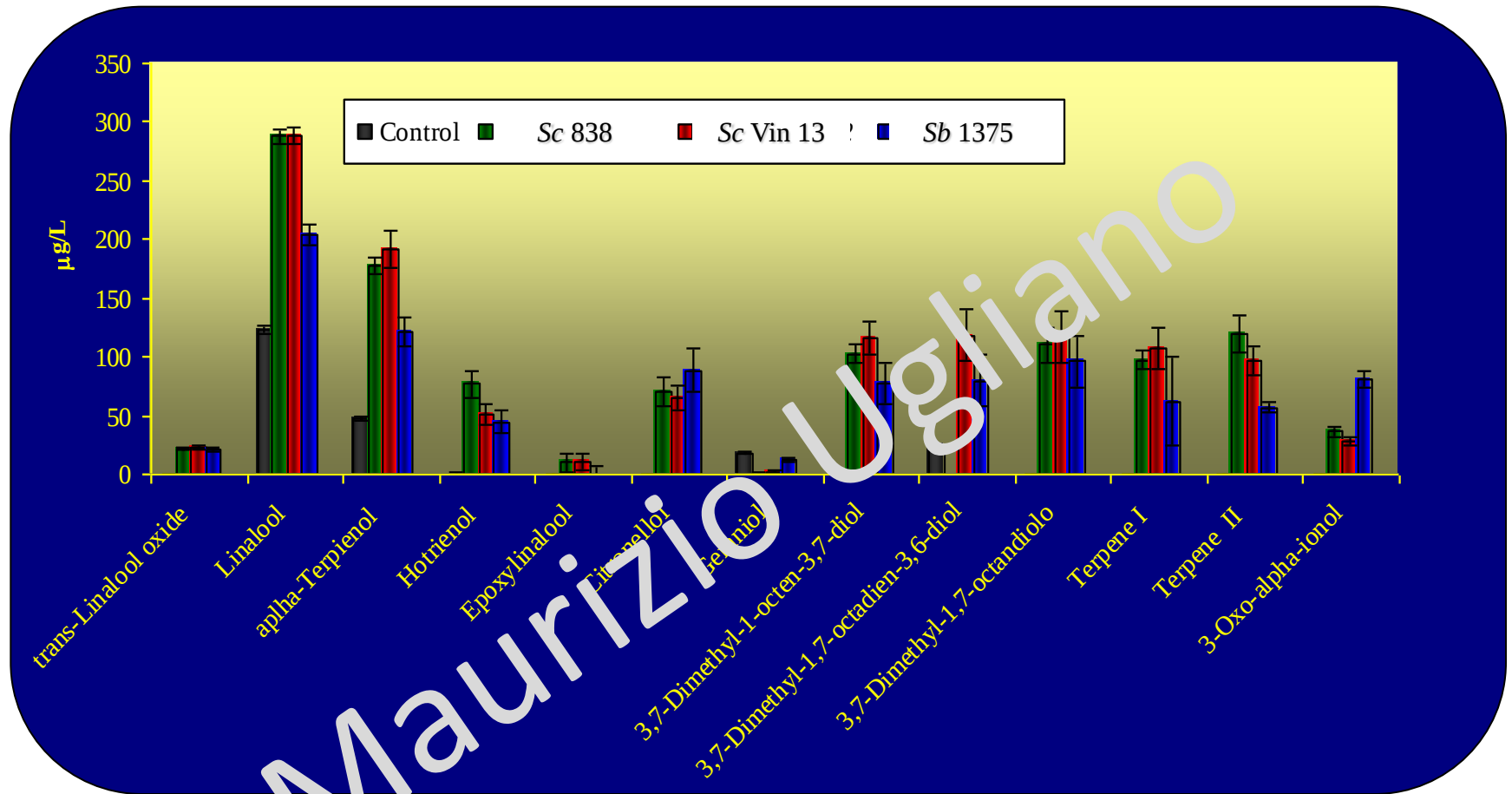
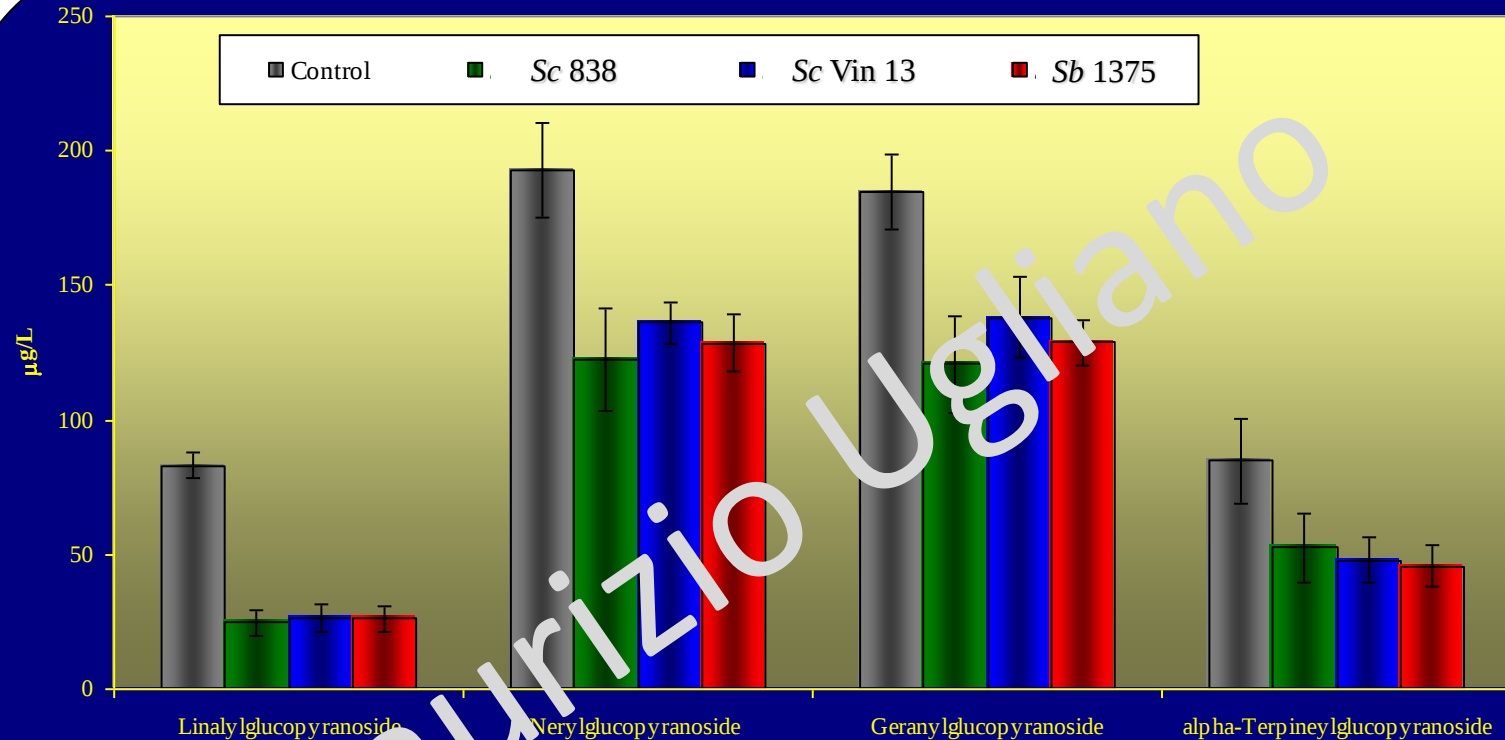


Fig. 4. The effect of ethanol on the β -glucosidase activities of a commercial pectolytic enzyme (Rohapect C) — — —, grape leaf extract —, grape berry extract — · — · —, and almond emulsin (EC 3.2.1.21) — · — · —.

Glicosidasi dei lieviti



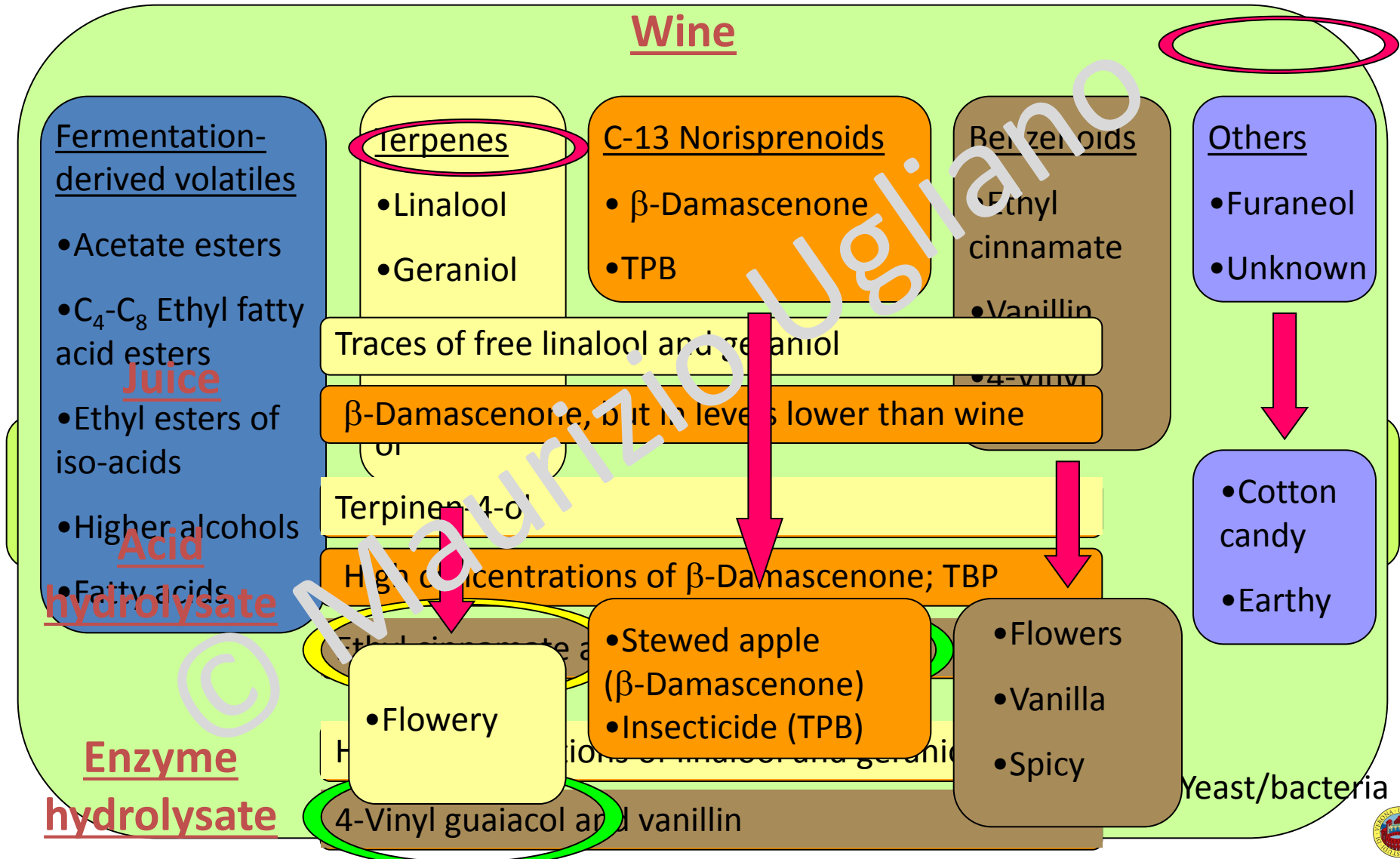
Glicosidasi dei lieviti



✓ **Assenza di residuo zuccherino, Glucosidi del linalolo idrolizzati più efficacemente degli altri**

Glicosidasi dei lieviti

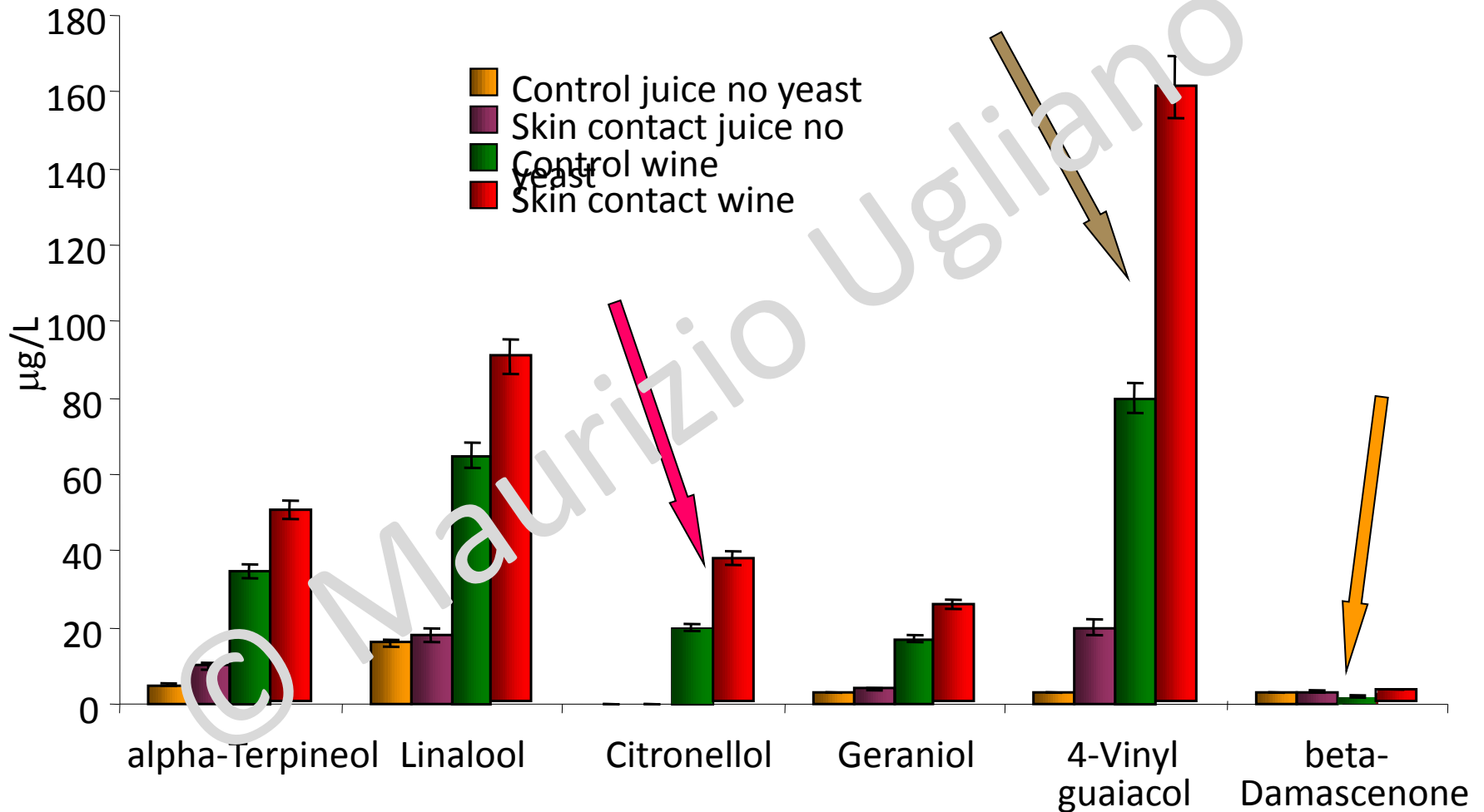
Origini dell'aroma di un vino da uve non aromatiche



Origini dell'aroma di un vino da uve non aromatiche

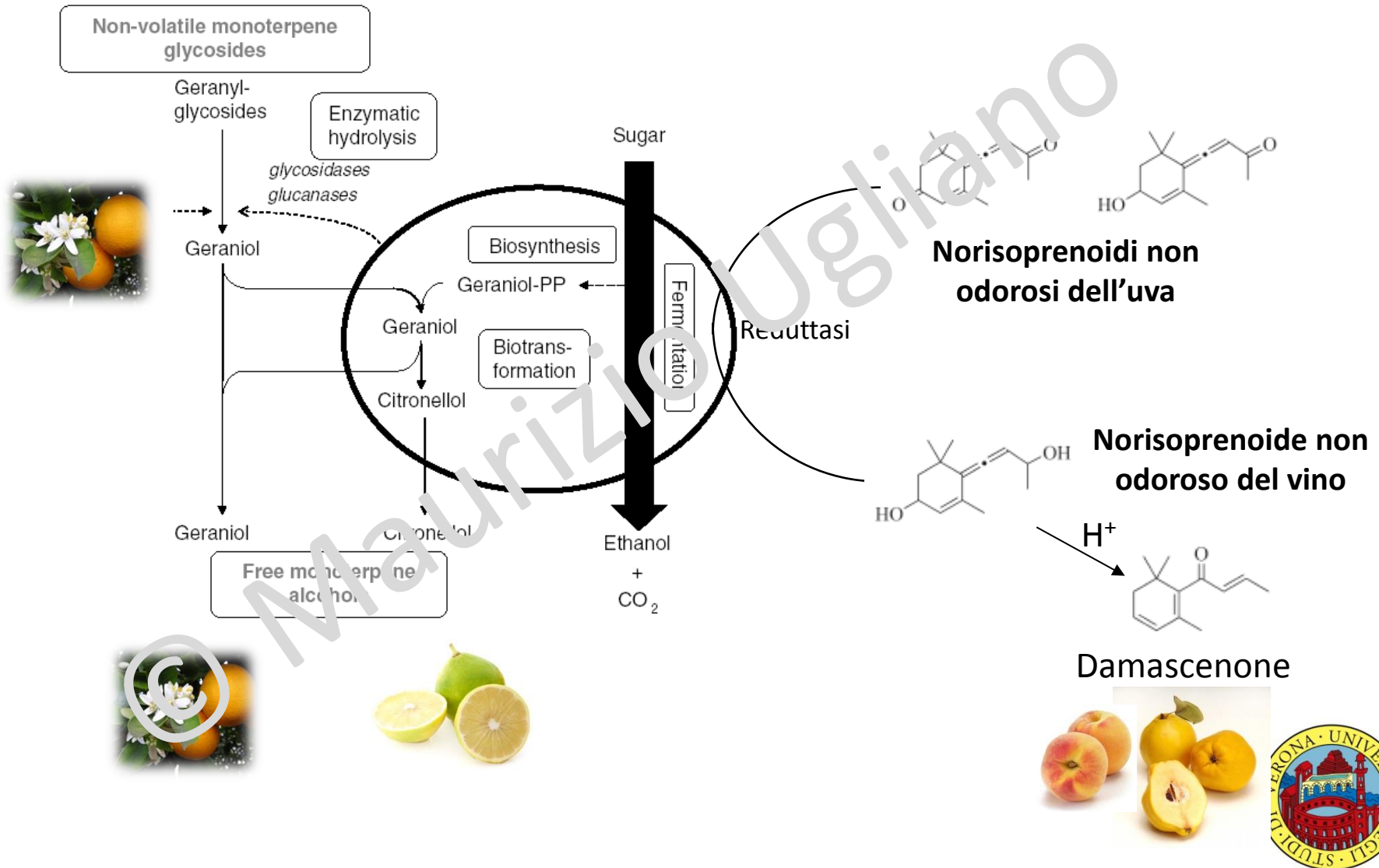


Origini dell'aroma di un vino da uve non aromatiche



Glicosidasi dei lieviti

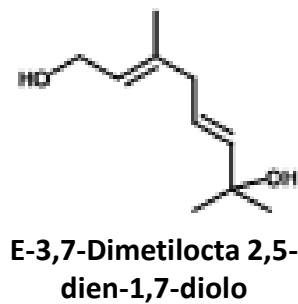
Origini dell'aroma di un vino da uve non aromatiche
L'esempio del geraniolo e del beta-damascenone



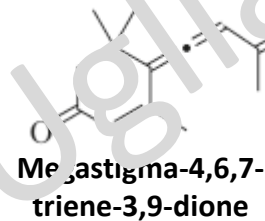
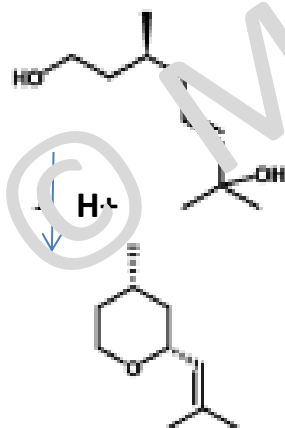
Glicosidasi esogene

Aggiunta su mosto

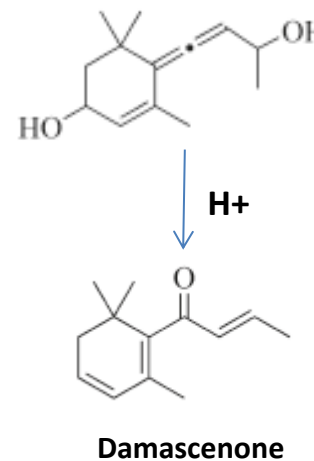
Liberazione di composti volatili per eventuali trasformazioni ad opera dei lieviti



Reduttasi di *S. cerevisiae*



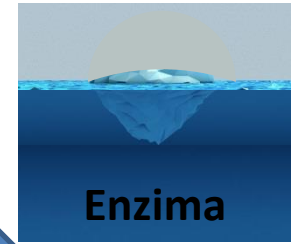
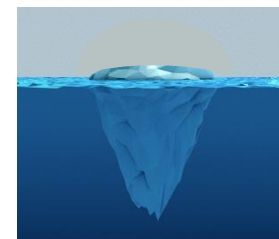
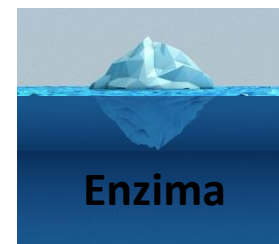
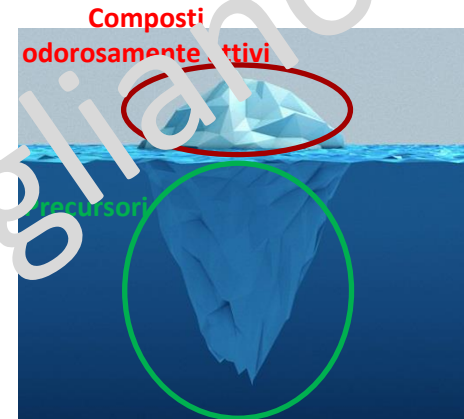
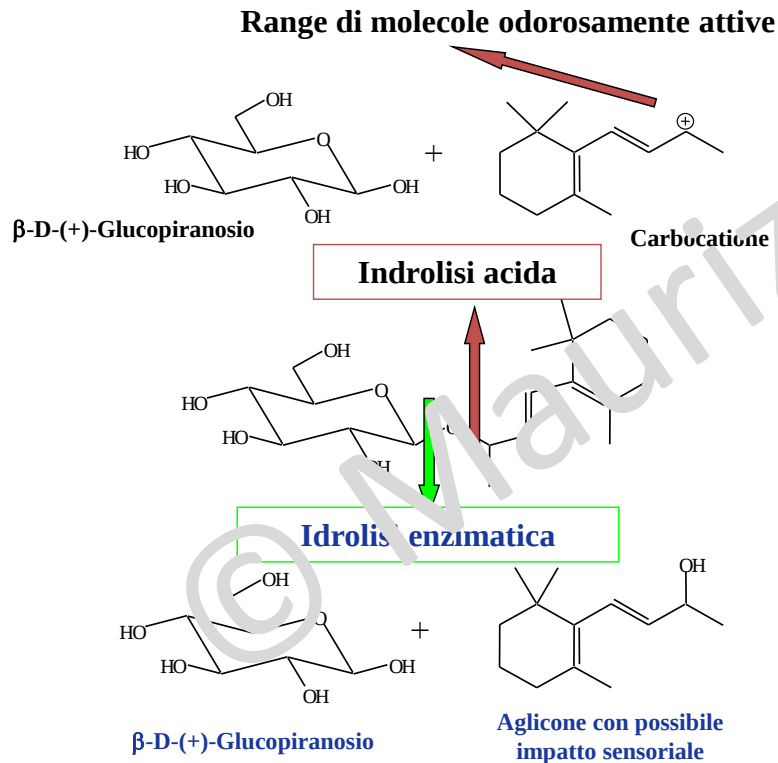
Reduttasi di *S. cerevisiae*



Glicosidasi eosgene

Aggiunta su vino

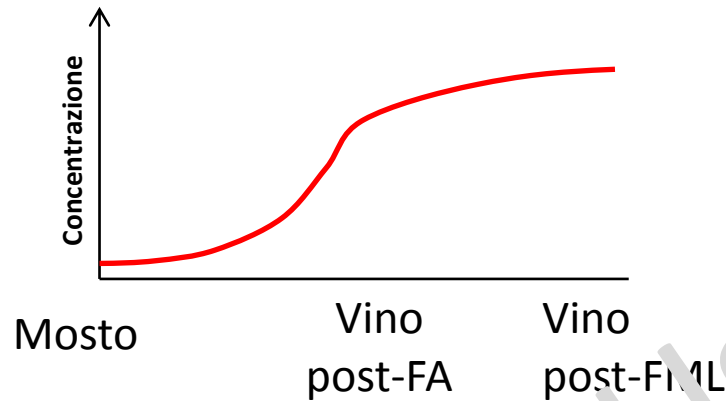
Liberazione di composti volatili per via diretta (rapida) anziché via carbocatione (lenta)



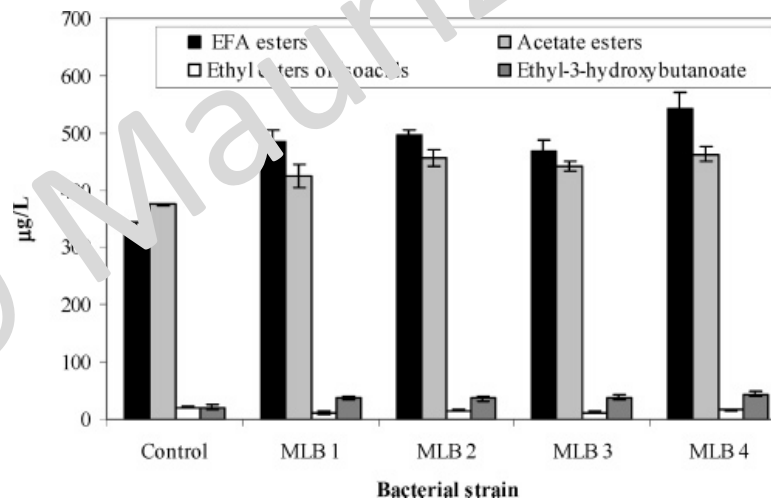
No enzima

No enzima

Biosintesi degli esteri durante la vinificazione

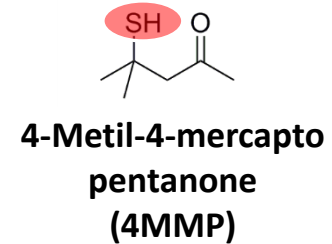
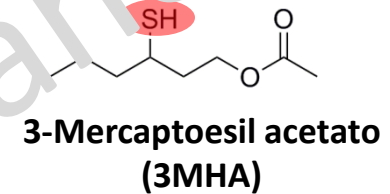
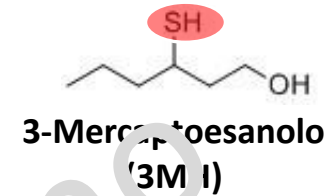
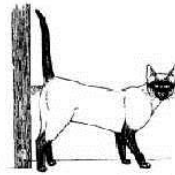
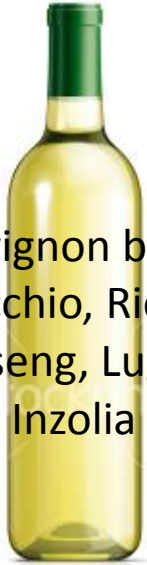


Esterasi e FML



Attività beta-liasi

Sauvignon blanc,
Verdicchio, Riesling,
Manseng, Lugana,
Inzolia



Pool di
precursori
3MH

β -liasi
del
lievito

3MH



Acetil
trasferasi

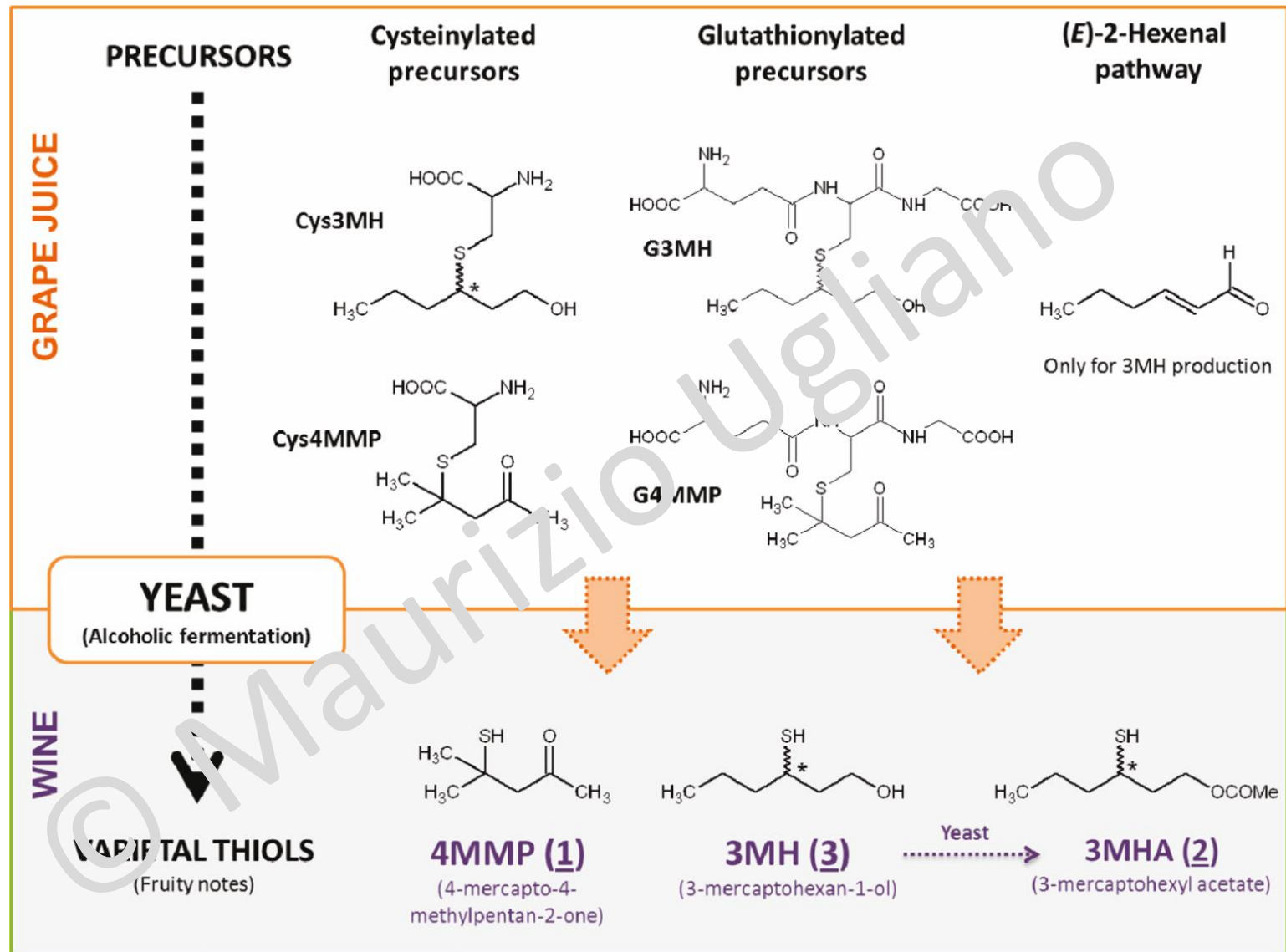
3MHA



Cys-3MH
GSH-3MH
Cys-Gly-3MH

Presenti in proporzioni variabili in funzione della
varietà, dell'annata, del tipo di vendemmia

Attività beta-liasi

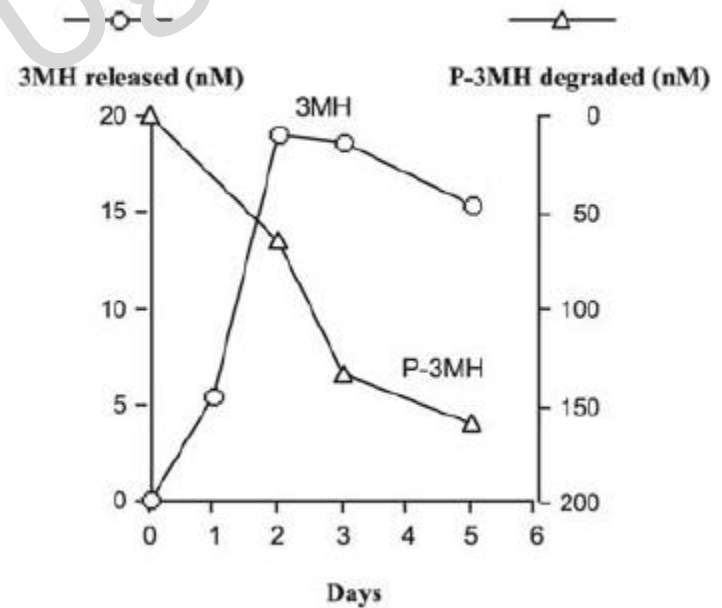
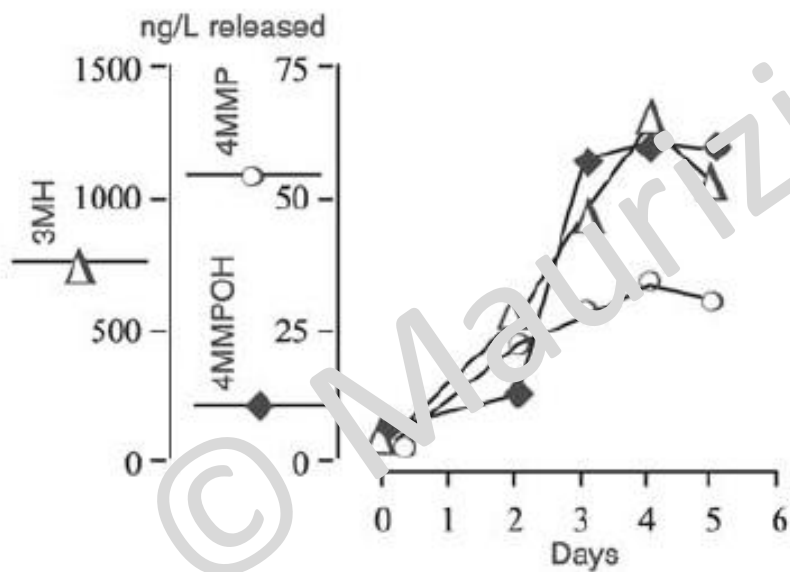


Attività beta-liasi

Pool di
precursori
3MH

β -liasi
del
lievito

3MH



Influenza del ceppo di lievito

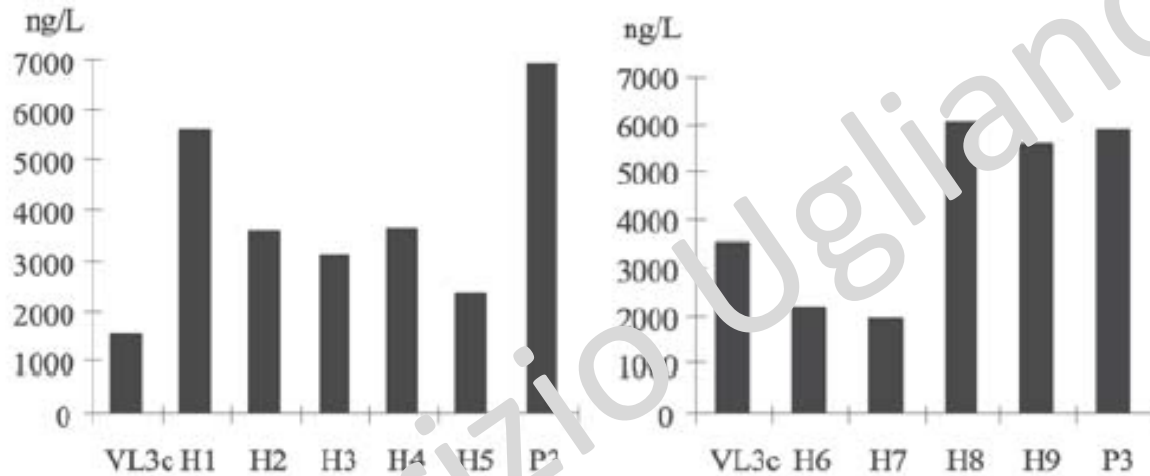
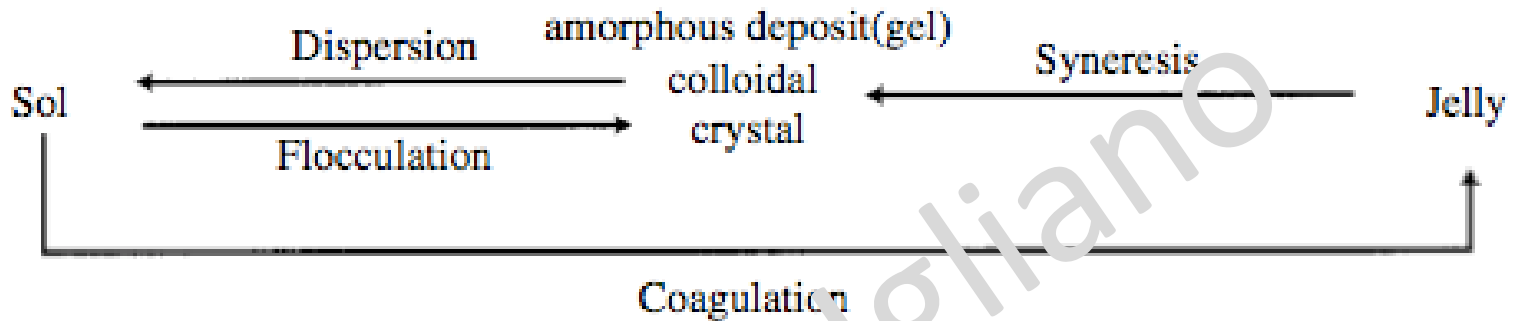


Figure 10 Role of yeast strain on the revelation of 4MMP in model medium in two different experiments (*S. cerevisiae* VL3c; *S. bayanus* var. *uvareum* P2; H1–H9: hybrids *S. cerevisiae bayanus* var. *uvareum*).



I fenomeni colloidali

Lo stato colloidale



Colloidi macromolecolari

Molecole legate attraverso legami covalenti

La carica elettrica è legata alla presenza di funzioni basiche/acide

Colloidi micellari

Molecole legate attraverso legami idrogeno/forze di van der Waals

La carica elettrica a cariche superficiali

Molto presenti nel vino



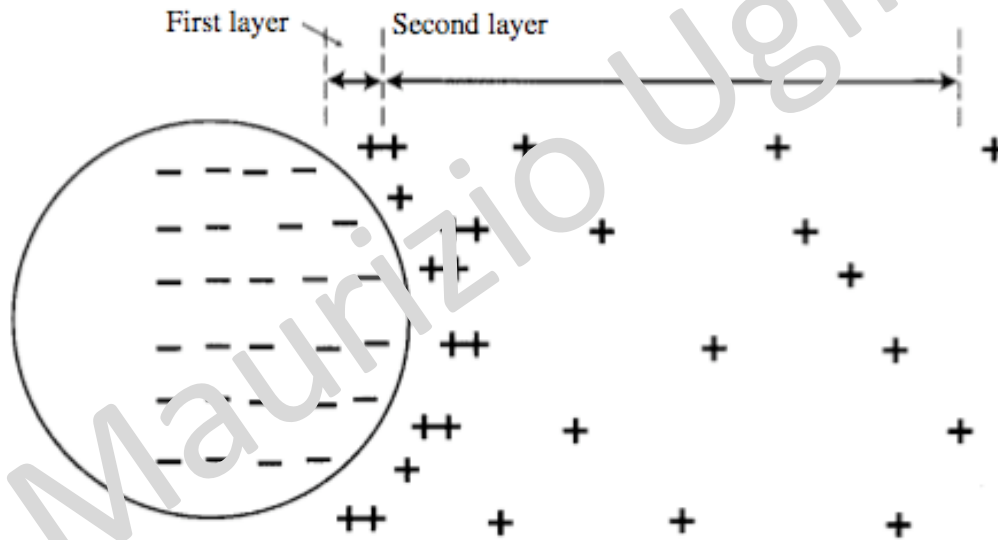
I colloidi del vino

- **Aggregati di polifenoli**
- **Aggregati polifenoli-polisaccaridi**
- **Aggregati metalli-acidi (ad es complessi rame-acido tartarico)**
- **Solfuro di rame**

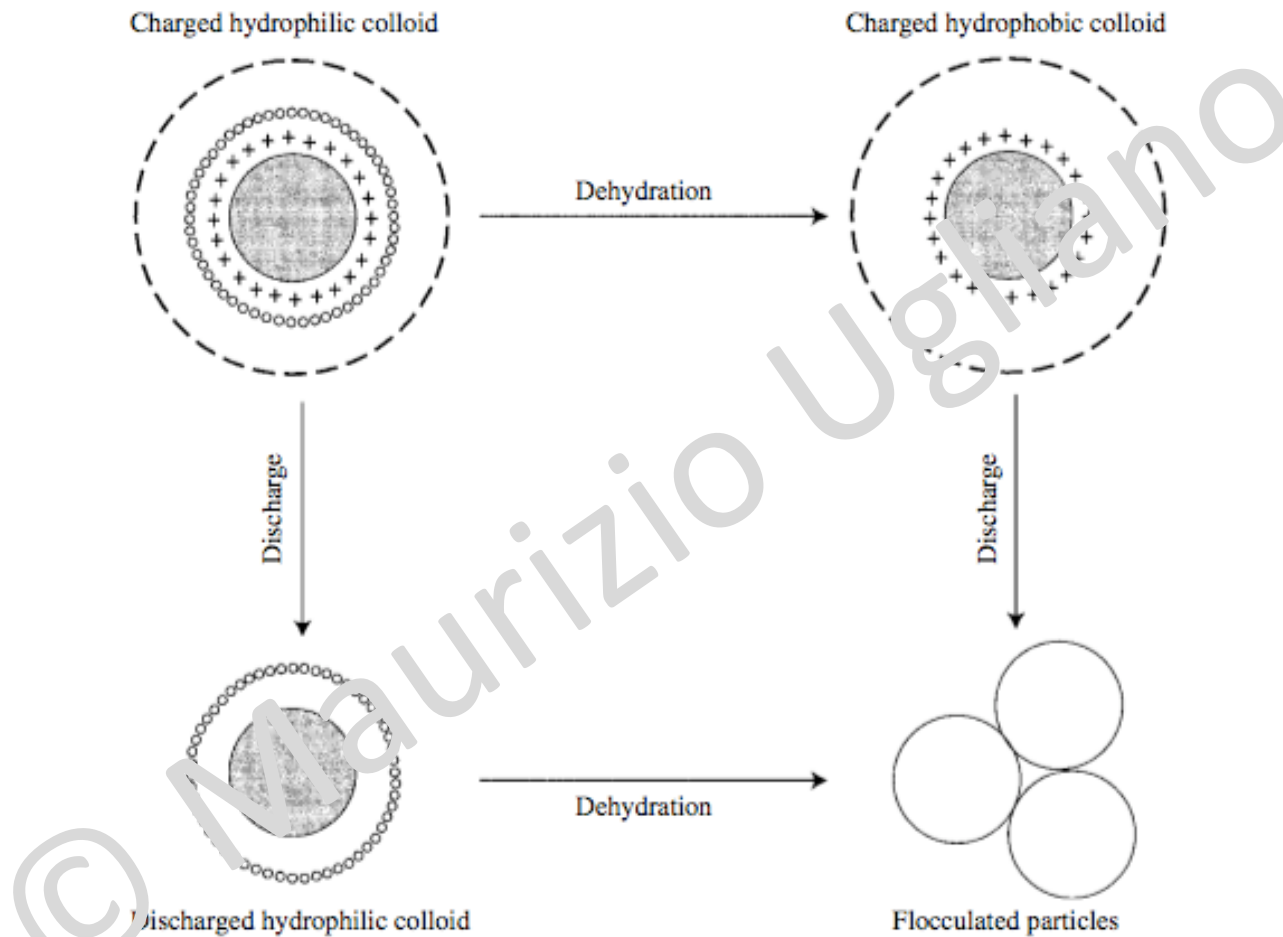
© Maurizio Ugliano



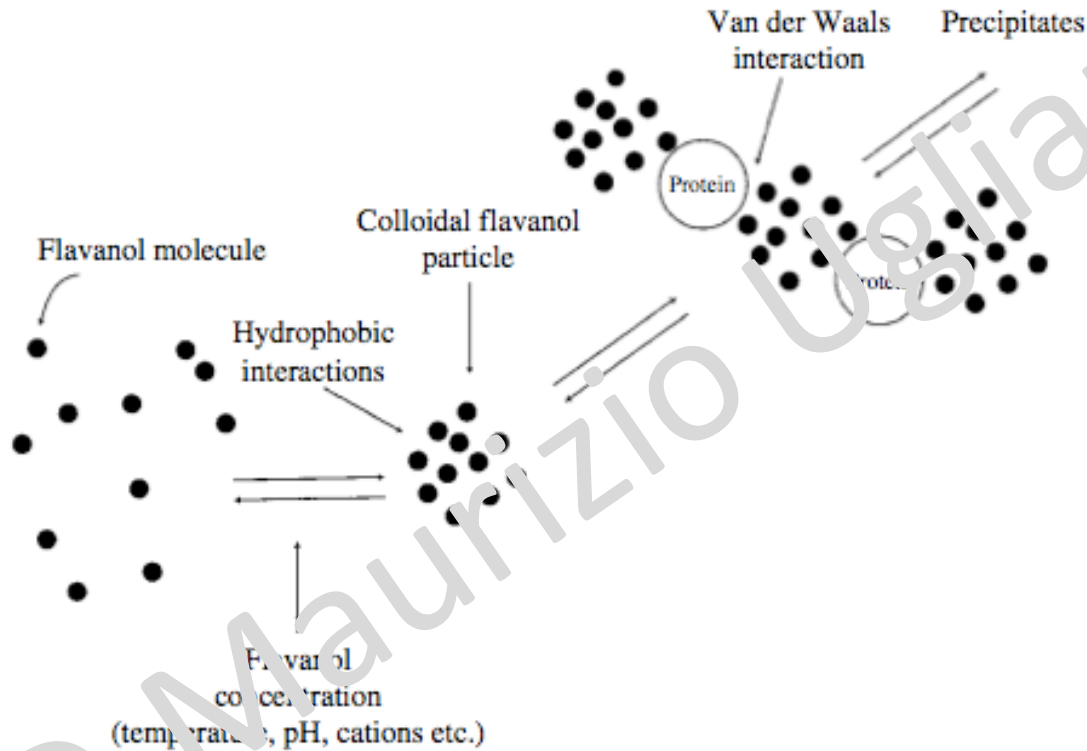
- Permanenza in sospensione determinata dalle interazioni di superficie e dai moti browniani



Le precipitazioni colloidali

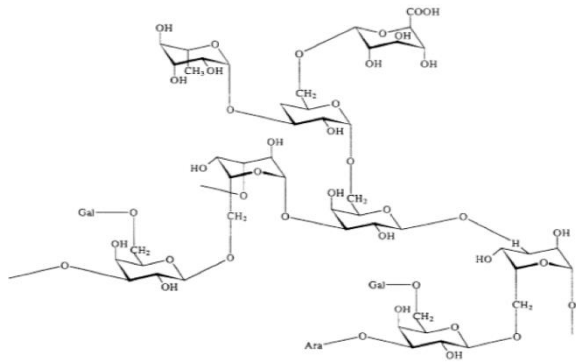


Aggregati di polifenoli e ruolo stabilizzante di polisaccaridi

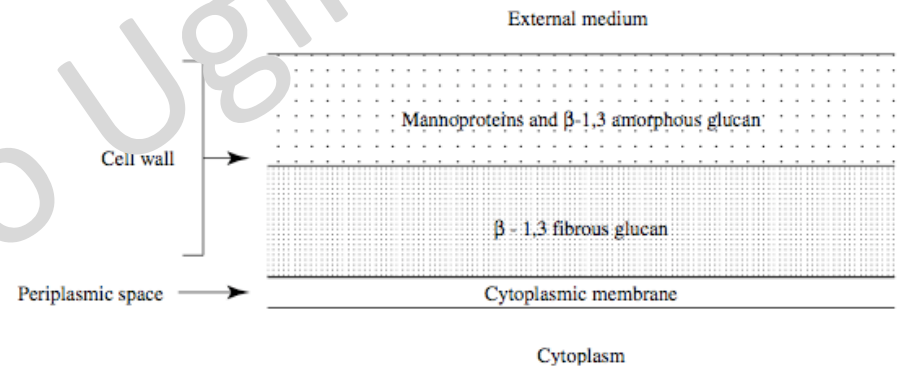


Polisaccaridi e mannoproteine

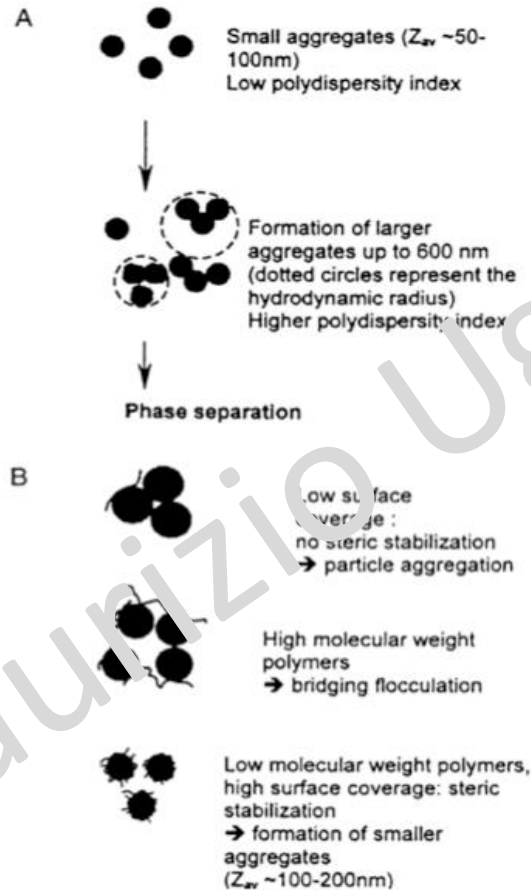
Gomma arabica



Sporze di lievito

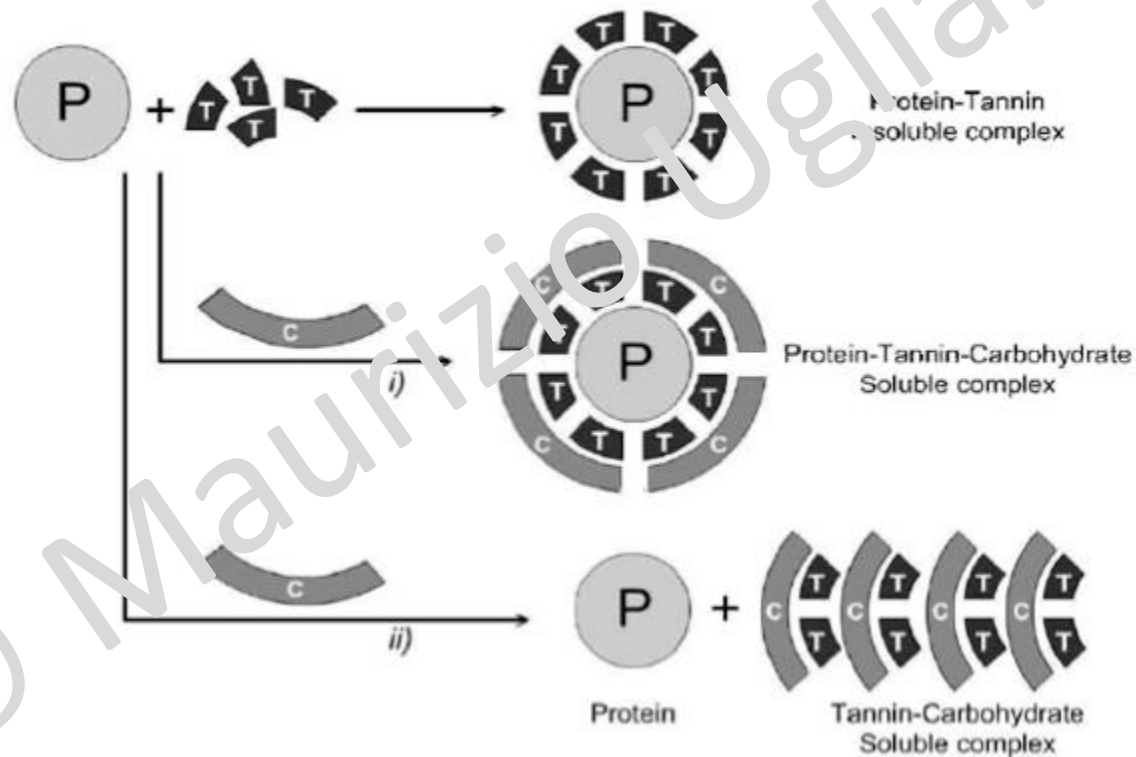


Formazione di colloidi dei polifenoli



Implicazioni sensoriali delle interazioni colloidali

Astringenza



Implicazioni sensoriali delle interazioni colloidali

