LA MISURA DELL'OSSIGENO DISCOLTO IN CANTINA : UN NUOVO PARAMETRO PER IL CONTROLLO QUALITÀ ?

Michel MOUTOUNET, J.C. VIDAL
UMR-Sciences Pour l'Œnologie, INRA Montpellier

Articolo estratto dagli atti della giornata tecnica organizzata dalla Station Régionale ITV Midi-Pyrénées sur l'innovation en Viticulture / Œnologie, 15 dicembre 2005, Toulouse (Francia)

INTRODUZIONE

In generale, la presenza d'ossigeno è potenzialmente legata ad alterazioni. Nel caso del vino, l'effetto dei fenomeni d'ossidazione dipende dalle concentrazioni presenti e dal momento dell'ossigenazione. Normalmente in enologia si considera sfavorevole un'ossidazione spinta, mentre una dissoluzione lenta e continua può giocare un ruolo positivo sull'evoluzione dei vini. Le relazioni esistenti tra l'ossigeno ed i mosti, la fermentazione alcolica ed i vini non possono essere considerate allo stesso modo, dal momento che i meccanismi all'origine del consumo d'ossigeno sono diversi secondo le situazioni. Ciò che accomuna tutti i casi è la dinamica degli scambi gassosi tra i diversi mezzi, che ubbidisce alla legge sui gas. L'articolo seguente si focalizzerà solamente sullo stato dell'ossigeno disciolto nei vini per porsi domande sull'interesse e le conseguenze della misura dell'ossigeno disciolto nei vini in cantina.

LA MISURA DELL'OSSIGENO IN CANTINA: QUALI FONDAMENTI ?

Solubilità dell'ossigeno

L'aria è una miscela principalmente costituita da azoto ed ossigeno, insieme ad altri gas presenti in proporzioni inferiori. Gli scambi gassosi tra il vino e l'aria sono regolati dall'equilibrio delle pressioni parziali. Nell'aria l'ossigeno rappresenta circa 1/5 del volume e quindi la sua pressione parziale, a 1013 hPa ed a 20°C e rispetto all'aria satura di vapore acqueo, di 206 hPa. In queste condizioni, all'equilibrio di saturazione rispetto all'aria, i vini possono incorporare 6 ml/l, cioè 8,4 mg/l di ossigeno disciolto. A pressioni costanti, la concentrazione in ossigeno disciolto decresce esponenzialmente con l'aumento della temperatura, mentre aumenta in modo proporzionale con la pressione. L'ossigeno, come l'azoto, è un gas poco solubile rispetto, ad esempio, all'anidride carbonica.

Dissoluzione dell'ossigeno

Dal momento in cui un gas viene messo a contatto con una fase liquida, esso inizia progressivamente a dissolversi al suo interno, fino a raggiungere un massimo che corrisponde al suo livello di saturazione in determinate condizioni di pressione e temperatura. La velocità di dissoluzione è descritta dalla legge di diffusione, e dipende essenzialmente dalla superficie di contatto gas-liquido (m^2/m^3). Gli arricchimenti del vino in ossigeno dall'aria saranno quindi tanto più veloci tanto maggiore sarà la superficie della fase liquida o la finezza e la persistenza della sua emulsione. La bassa temperatura è in qualche misura un fattore favorevole alla velocità di dissoluzione. La presenza di ossigeno nel vino, in seguito alla sua dissoluzione, non è uno stato stabile nel tempo. L'ossigeno che di dissolve viene progressivamente consumato da diversi substrati.

Consumo dell'ossigeno

Un vino saturo d'aria consuma l'ossigeno nel giro di una o più settimane. Le cinetiche sono più rapide nei vini rossi che nei vini bianchi. La velocità di consumo dell'ossigeno disciolto nel vino dipende

molto dalla temperatura. Nel vino le cinetiche d'ossidazione sono molto più lente rispetto all'ossidazione enzimatica che si produce nei mosti d'uva.
Se c'è un rinnovo dell'aria, il consumo d'ossigeno prosegue. La capacità totale d'assorbimento d'ossigeno nei vini è molto elevata: essa varia da 80 mg/l per i bianchi fino a 800 mg/l nei vini rossi. La capacità di consumo è, di conseguenza, poco comparabile con le possibilità di dissoluzione nel corso delle movimentazioni del vino, poiché il consumo di 800 mg/l equivarrebbe a 100 travasi all'aria!

L'ossigeno disciolto dei vini
Il livello d'ossigeno disciolto presente in un dato momento nel vino dipende dalla cinetica di dissoluzione e da quella di consumo; la temperatura influisce in modo inverso su questa velocità. Nel momento in cui mettiamo in movimento il vino (pompaggio, decantazione, travaso, bâtonnage,…), la cinetica di dissoluzione dell'ossigeno dell'aria a contatto con il vino è normalmente maggiore a quella di consumo da parte dei costituenti del vino; si possono così misurare tenori di ossigeno disciolto nell'ordine di grandezza di mg/l, e la saturazione potrà essere raggiunta se la superficie del vino esposta all'aria è importante.
L'ossigeno che passa in soluzione durante le diverse operazioni tecnologiche entra in reazione con i costituenti del vino e progressivamente sparisce dal mezzo, fino a raggiungere livelli molto basso (decine di µg/L). Successivamente, in regime statico (vini in vasca di stoccaggio o in fase d'affinamento, in parte anche i vini in bottiglia), la cinetica di dissoluzione diventa inferiore a quella di consumo, per cui le concentrazioni di ossigeno disciolto nel vino sono molto basse, di solito comprese tra 10 e 40µg/L. In questa situazione, se la superficie del vino entra in contatto con una fase gassosa contenente ossigeno in qualche proporzione, si viene a formare una zona di scarsissimo spessore che è all'equilibrio di saturazione con la fase gassosa e si stabilisce un gradiente di concentrazione dell'ossigeno alla superficie del vino (Moutounet e Mazauric 2001)

- *LA MISURA DELL'OSSIGENO IN CANTINA: COME ?*

La determinazione dell'ossigeno disciolto nel vino deve potere essere adattata alle diverse condizioni enologiche citate in precedenza, quindi richiede delle apparecchiature con livelli di sensibilità differenti. È necessario potere misurare in ppm ma anche in ppb. Un altro punto importante di questa misura p che essa deve poter essere realizzata in loco, caratteristica che distingue la misura dell'ossigeno da tutte le altre determinazioni analitiche, normalmente effettuate su un campione prelevato dalla massa.
La valutazione dell'arricchimento in ossigeno causata da un'operazione tecnologica, in condizioni ottimali, necessita di una misura a monte ed a valle dell'attrezzatura da valutare, simultaneamente sul flusso di vino in entrata ed in uscita.
I primi dosaggi eseguiti da Ribéreau-Gayon (1931) sono stati realizzati con metodiche chimiche. Questi dosaggi erano basati sull'ossidazione dell'idrosolfito di sodio da parte dell'ossigeno in presenza di *carmen indigo* come indicatore dello stato di ossido-riduzione. In seguito ai lavori di Clark (1956) si è progressivamente diffuso l'impiego di sonde polarografiche per la misura dell'ossigeno disciolto nell'acqua e nelle bevande, in virtù della facilità d'uso. Il significativo miglioramento delle tecniche di fabbricazione delle sonde polarografiche e l'implementazione del principio di funzionamento delle pile galvaniche di Hersh per la misura di microquantità d'ossigeno nell'industria nucleare, ha permesso di avere a disposizione i mezzi per misurare dosi di microlitri per litro.
Tali possibilità tecniche hanno aperto la strada nuove ipotesi d'interpretazione dei fenomeni d'ossidazione dei vini (Moutounet et Mazauric 2001).
Da poco tempo, è a disposizione una nuova generazione di apparecchi che utilizzano la luminescenza come principio di dosaggio. Tra queste diverse opzioni, la scelta tecnica è anzitutto guidata dal livello di precisione del risultato della misura: si possono allora distinguere gli apparecchi che sono limitati alla misura di tenori di 0,1-0,2 mL/L, da quelli che permettono di raggiungere il µL/L. Altri criteri importanti della scelta dell'apparecchiatura da usare sono l'investimento d'acquisto e la

sua accessibilità per la taratura e la manutenzione. Nel caso di misura di basse concentrazioni, è necessario adottare precauzioni molto rigide nella procedura di saggio (Moutounet et Mazauric 1999).

- QUALE BILANCIO NELLA MISURA DELL'OSSIGENO IN CANTINA ?

Dal momento in cui il vino è movimentato ed è in contatto con il vino, esso diventa oggetto di dissoluzione dell'ossigeno. Vari studi di monitoraggio dell'ossigeno disciolto nel vino, effettuati in diversi centri d'imbottigliamento, hanno permesso di raccogliere – in condizioni enologiche - una serie di dati sui livelli d'arricchimento e sulla loro variabilità.
Per una data operazione (filtrazione, centrifugazione …) le quantità disciolte sono molto dipendenti dalle condizioni in cui si opera con le diverse attrezzature di cantina.
L'ossigenazione avviene principalmente all'inizio della movimentazione se il circuito non è saturato con gas inerte o avvinato, ma anche al termine dell'operazione nel caso in cui non venga presa alcuna precauzione per la gestione della fine del circuito (Vidal et al.2001). In queste diverse situazioni l'arricchimento totale al termine dell'operazione dipenderà essenzialmente dal volume trattato, penalizzando le attrezzature e gli stabilimenti sovradimensionati e le masse di basso volume. Il monitoraggio in continuo durante la centrifugazione mostra dissoluzioni d'ossigeno regolari in corrispondenza di ogni fase di evacuazione dei sedimenti raccolti nel catino della centrifuga; la messa sotto azoto del dispositivo permette di mitigare questo apporto limitandolo a un centinaio di microlitri per litro (Vidal et al. 2003). L'esame comparato di misure realizzate in cantine diverse mostra che la filtrazione (per alluvionaggio o tangenziale) può portare alla dissoluzione di 0,1 fino a 2,2mg/L, mentre la stabilizzazione tartarica è all'origine di ossigenazioni più importanti (da 0,6 a 5,7 mg/l misurati). L'imbottigliamento è un altro punto critico per quanto riguarda l'ossigeno, noto al punto che molti costruttori di attrezzature hanno adottato diverse soluzioni più o meno sofisticate, constatazione che da sola dimostra quanto il problema non sia di facile soluzione (Vidal et al.2004 a). Le nostre misure mostrano, inoltre, il ruolo che può avere lo spazio di testa nella disponibilità di ossigeno nei riguardi del vino una volta posizionata la chiusura (tappo di sughero o sintetico, capsula a vite … o rubinetto nei Bag-in-Box) (Vidal et al.2004 b)
Queste diverse occasioni di dissoluzione dell'ossigeno nel corso delle operazioni di preparazione del vino all'imbottigliamento rendono non tanto rari i casi di ritrovamento di 2-4 mg/l di ossigeno disciolto nel vino già confezionato. D'altra parte, si trovano molti altri casi in cui il vino al termine del processo d'imbottigliamento non contiene più di 0,3 mg/l d'ossigeno in soluzione. Gli sforzi di messa a punto della catena d'imbottigliamento possono rivelarsi inutili nei casi in cui il vino arriva già con tenori elevati di ossigeno disciolto a causa di un trasferimento o trasporto mal gestito.

. - LA MISURA DELL'OSSIGENO IN CANTINA: PERCHÉ ?

Il quadro d'insieme fin qui presentato non è nuovo ed è descritto già nei primi trattati di Ribéreau-Gayon (1961) ; gli elementi esposti si basano su nozioni di base e le soluzioni da applicare sono spesso una questione di buon senso dopo aver semplicemente assimilato le conoscenze riguardo ai fenomeni che regolano gli scambi gassosi tra una fase gassosa ed una liquida. Allora perché questo tema sembra di grande attualità ? Da una prima analisi sembra che sia dovuto a vari fattori.
Per molto tempo l'enologia ha abusato della solfitazione per prevenire le evoluzioni ossidative del vino: l'esperienza acquisita su questa pratica si è dovuta progressivamente adattare agli inconvenienti sensoriali causati da un'eccessiva presenza di solfiti ed alla disaffezione dei consumatori per questi vini. La tendenza è alla diminuzione della dose di solforosa aggiunta ai vini, al punto che nelle valutazioni sensoriali da parte delle commissioni ufficiali il difetto di "ossidato" è sempre più frequente.
Parallelamente, assistiamo nel mercato ad una domanda crescente di vini con un carattere fruttato dominante, nota organolettica che si riduce in tempi relativamente corti in rapporto alla vita commerciale del vino. Giustamente, il declino aromatico del vino è verosimilmente associato a dei fenomeni d'ossidazione, tenendo conto della reattività chimica delle molecole che supportano tale

caratteristica sensoriale, e quindi attribuito a tenori in ossigeno disciolto nel vino troppo elevati all'imbottigliamento.
Inoltre, l'aumento del pH medio dei vini nelle ultime annate accentua i fenomeni prima citatidal momento che i pH elevati diminuiscono la proporzione di solforosa attiva come antiossidante ed aumentano la velocità delle reazioni d'ossidazione che coinvolgono i polifenoli. Gli imbottigliatori si trovano quindi a far fronte a nuove esigenze dettate dagli importatori dei paesi non viticoli.
Tale analisi, effettuata in modo sommario sulla base di indicatori macroscopici, non pretende d'essere esaustiva, ma per lo meno introduce alla necessità di prendere in considerazione la presenza di ossigeno disciolto; in effetti, se vogliamo mettere sul mercato vini che sono contemporaneamente sensibili all'ossidazione ed a basso contenuto di solfiti, sarà giocoforza necessario evitare la presenza di ossigeno disciolto.
Affinché nella pratica di cantina sia rispettata questa semplice equazione, appare necessario anzitutto valutare i punti critici d'arricchimento in ossigeno nella filiera di vinificazione, dalla ricezione in cantina all'imbottigliamento. Gli strumenti di misura esistono, è stata sviluppata la procedura di acquisizione del dato in cantina, e disponiamo quindi di una tecnica già consolidata. Ma è chiaro che deve anche esistere la volontà di investire e di far propria una politica di qualità aziendale. Alcune aziende hanno scelto di dotarsi di un'attrezzatura di deossigenazione, anche se la tecnica industriale oggi disponibile presenta un certo numero di inconvenienti.
A seguito di questi diversi approcci, deve essere pianificato ed organizzato un sistema di controlli qualità basato su questo criterio analitico. Il controllo in linea della misura dell'ossigeno disciolto, attuato in vari casi dell'industria delle bevande, donerebbe la garanzia di un buon funzionamento delle attrezzature e permetterebbe di completare i criteri di tracciabilità dei lotti immessi sul mercato. Questo è l'interesse principale delle misure dell'ossigeno in cantina.
Il dosaggio su campioni prelevati non può assumere un carattere ufficiale negli scambi commerciali, poiché questa misura non è sempre rappresentativa a posteriori: dal momento che l'ossigeno viene consumato dal vino, la determinazione dipenderà dalla temperatura e dalla durata di stoccaggio dei campioni prima dell'analisi.
Inoltre, possiamo determinare la quantità accettabile d'ossigeno discolto nei vini all'uscita della catena di confezionamento ? Esiste un valore di riferimento ? Si possono identificare valori ottimale in funzione della tipologia di vino e dei mercati a cui esso è destinato ? Ancora oggi, la ricerca non è in grado di rispondere a queste domande con argomenti scientifici, tanto la problematica è complessa e difficile da studiare. Tuttavia, con gli elementi oggi a nostra disposizione, sembrerebbe che, per un buon numero di vini rosati e per i vini bianchi dominati dagli aromi del tipo "tioli varietali", sia necessario mettere in opera tutti gli accorgimenti per evitare anche la minima ossigenazione. All'opposto, i vini rossi "strutturati" ed i vini che sviluppano il loro "bouquet" dopo un lungo affinamento in bottiglia, sembrano essere meno esigenti dal punto di vista della protezione dall'ossigeno all'imbottigliamento.

CONCLUSIONI

L'implementazione della misura dell'ossigeno disciolto nella fase di confezionamento dei vini è un progetto innovativo che s'integra in un approccio di controllo qualità dell'azienda. Tale possibilità permette di meglio preservare le qualità del vino sviluppate nel corso della vinificazione e l'affinamento, e potrà fornire dei vantaggi supplementari nella conquista dei mercati internazionali.

-

Bibliografia

-Moutounet M., Mazauric J.P. 1999- Dosage de micro-quantités d'oxygène dans les vins. Feuillets Verts de l'OIV, n°1085.
-Moutounet M., Mazauric J.P.- 2001- L'oxygène dissous dans les vins. Revue française d'œnologie n° 186, 12-15.
-Ribéreau-Gayon J. – Oxydations et réductions dans les vins. Thèse Ed. Delmas Bordeaux, 1931.

-Ribéreau-Gayon J., Peynaud E. -Traité d'œnologie, Tome II, 1961.
-Singleton V.L. -Am. J. Enol. Vitic. 1987, 38, 69-77.
-Vidal J.C., Dufourcq T., Boulet J.C., Moutounet M. 2001- Les apports d'oxygène au cours du traitement des vins. Bilan des observations sur site 1ère partie. Revue française d'œnologie n° 190, 24-51.
-Vidal J.C., Boulet J.C., Moutounet M. 2003- Les apports d'oxygène au cours du traitement des vins. Bilan des observations sur site 2ème partie. Revue française d'œnologie n° 201, 32-38.
-Vidal J.C., Boulet J.C., Moutounet M. 2004 a- Les apports d'oxygène au cours du traitement des vins. Bilan des observations sur site 3ème partie. Revue française d'œnologie n° 205, 25-33.
-Vidal J.C., Toitot C., Boulet J.C., Moutounet M. 2004 b- Comparison of methods for measuring oxygen in the headspace of the bottle of wine. J. Int. Sci. Vigne Vin, **38**, n° 3, 191-200.