

INNOVAZIONI DEL PROCESSO DI VINIFICAZIONE DELLE UVE ROSSE CON LA TECNOLOGIA DEGLI ULTRASUONI

Andrea Natolino

Dipartimento di Scienze AgroAlimentari, Ambientali ed Animali
Università degli Studi di Udine – Udine (UD)
andrea.natolino@uniud.it

Tomás Roman

Fondazione Edmund Mach – San Michele all'Adige (TN)
tomas.roman@fmach.it

Giorgio Nicolini

Fondazione Edmund Mach – San Michele all'Adige (TN)
nicolinigr@gmail.com

Emilio Celotti

Dipartimento di Scienze AgroAlimentari, Ambientali ed Animali
Università degli Studi di Udine – Udine (UD)
emilio.celotti@uniud.it

1. Introduzione

I polifenoli svolgono un ruolo essenziale nel settore enologico, e sono i composti chimici maggiormente responsabili del colore e di alcune proprietà organolettiche dei vini rossi. Si possono trovare in diverse parti dell'uva e sono caratterizzati da una struttura chimica piuttosto variabile, dalla quale dipendono le loro proprietà e la reattività chimica. Gli antociani e i tannini sono le due classi di polifenoli maggiormente presenti dal punto di vista quantitativo e sono molto importanti in quanto influenzano maggiormente il colore e alcune percezioni gustative dei vini, e possono essere considerati come degli ottimi indicatori del livello di maturazione e invecchiamento dei vini rossi. Gli antociani sono i principali composti responsabili del colore rosso dei vini giovani, ma sono delle molecole piuttosto instabili e il loro contenuto diminuisce durante la fase di affinamento e invecchiamento a causa di reazioni di degradazione e/o stabilizzazione (He et al., 2012). I tannini, ed in particolare le proantocianidine, sono invece i principali responsabili della percezione di astringenza e amaro.

La fase di macerazione è essenzialmente un processo di estrazione delle sostanze presenti nell'uva, con particolare interesse per quanto riguarda i polifenoli. Generalmente, durante la macerazione, solamente il 30-50% dei polifenoli inizialmente presenti nelle uve viene estratto nel mosto, e il rimanente 50-70% rimane nelle strutture vegetali. Ciascuna classe di polifenoli e ogni singolo composto chimico è caratterizzato da uno specifico meccanismo e coefficiente di estrazione, che dipende da tre principali fattori: localizzazione, polarità e dimensioni molecolari (Waterhouse et al., 2016).

Molteplici tecnologie e procedure possono essere utilizzate con l'obiettivo di massimizzare la velocità e le rese estrattive, tra i quali: reazioni enzimatiche, trattamenti termici, prolungamento dei tempi di processo, processi di miscelazione, ecc. Negli ultimi decenni sono state studiate e proposte tecnologie per l'ottimizzazione dei processi estrattivi, quali ultrasuoni, microonde, campi elettrici pulsati, alte pressioni, ecc. (Morata et al., 2015; Tartian et al., 2017).

Gli ultrasuoni sono considerati come una delle tecnologie più promettenti da poter applicare per molteplici scopi nel settore enologico (Plaza et al., 2019). Recentemente, l'Organizzazione Internazionale della Vigna e del Vino ha ufficialmente riconosciuto e approvato il trattamento ad ultrasuoni del pigiato d'uva, per incrementare e favorire l'estrazione dei composti presenti nelle bucce d'uva (OIV, 2019).

Gli ultrasuoni sono delle onde elettromagnetiche ad alta intensità e bassa frequenza, che possono indurre effetti fisici e meccanici sulle strutture molecolari e biologiche, ma anche effetti chimici mediante la formazione di specie chimiche radicaliche altamente reattive (Bhargava et al., 2021).

Nel settore enologico, gli ultrasuoni sono stati studiati per molteplici scopi, come ad esempio: estrazione dei composti fenolici durante la fase di macerazione (Bautista-Ortin et al., 2017), estrazione dei precursori d'aromi (Roman et al., 2020), sostituzione e/o riduzione degli additivi enologici (Clodoveo et al., 2016), gestione dei microrganismi di interesse enologico (Jiranek et al., 2008) e valorizzazione dei sottoprodotti (Natalino et al., 2020, Romero-Diez et al., 2019). Inoltre, gli ultrasuoni sono stati considerati come una tecnologia molto promettente finalizzata a favorire ed incrementare i processi chimici che avvengono durante le fasi di affinamento e invecchiamento (Tao et al., 2014; Garcia-Martin et al., 2013). Sono stati evidenziati effetti positivi sul cambiamento del colore e delle proprietà chimico-fisiche dei polifenoli nei vini rossi (Tiwari et al., 2010; Celotti et al., 2016; Ferraretto et al., 2016).

Nonostante i numerosi studi scientifici inerenti agli ultrasuoni, nessuna delle applicazioni appena menzionate sono state oggetto di scale-up a livello produttivo-industriale. Dopo le opportune fasi di ricerca scientifica e di ottimizzazione in laboratorio, generalmente è auspicabile che il processo possa essere direttamente trasferibile a livello produttivo su scala industriale. Per far ciò è necessario assicurarsi che le condizioni di processo ottimizzate e definite in laboratorio siano mantenute anche su scala industriale, in modo da assicurare che la qualità del prodotto finito sia la stessa e che nel contempo la capacità produttiva sia incrementata (Peshkovsky, 2017). Un adeguato processo di scale-up può essere ottenuto mediante l'utilizzo di diversi approcci. Uno di questi prevede l'utilizzo di cosiddetti impianti pilota che permettono di provare le condizioni operative definite in laboratorio e valutarne pertanto l'efficienza produttiva su scale industriale.

Il presente lavoro riassume un'attività di ricerca pluriennale effettuata in laboratorio e su scala pilota, finalizzata allo studio dell'effetto degli ultrasuoni in diverse fasi del processo di vinificazione delle uve rosse. È stato utilizzato un impianto ad ultrasuoni da laboratorio in modalità statica, e un impianto pilota su scala produttiva in modalità in continuo. In laboratorio è stato studiato l'effetto dei principali parametri di processo degli ultrasuoni sugli antociani, tannini e sugli indici inerenti alla stabilità del colore di due vini rossi giovani.

Sono state effettuate inoltre diverse prove tecnologiche con impianto pilota su diversi campioni di pigiato d'uva, in diverse cantine situate in diverse aree geografiche, per studiare la potenziale trasferibilità della tecnologia degli ultrasuoni nel processo di vinificazione. Dalle prove sperimentali, sono stati inoltre considerati anche i potenziali effetti degli ultrasuoni sulle reazioni chimiche che governano i processi delle fasi di affinamento e invecchiamento dei vini rossi.

2. Materiali e metodi

2.1. Prove sperimentali di laboratorio

Per le prove sperimentali in laboratorio sono stati sottoposti a trattamenti ad ultrasuoni due vini rossi (WA e WB) giovani della Valpolicella. Tutte le prove sperimentali sono state eseguite utilizzando un sonicatore (modello Sonopuls HD 2200, Bandelin electronic, Berlino, Germania) dotato di una sonda in titanio con un diametro di 13 mm (TT13, Bandelin electronic, Berlino, Germania) (**Figura 1**). I campioni di vino sono stati sottoposti a trattamento con ultrasuoni a ciclo continuo e ad una frequenza costante di 20 kHz. L'energia applicata è stata controllata mediante l'impostazione dell'ampiezza degli ultrasuoni, la cui potenza massima nominale è pari a 200 W. La temperatura del campione è stata opportunamente monitorata mediante sonda, ed è stato utilizzato un bagno di ghiaccio per mantenere la temperatura dei campioni al di sotto dei 35°C.

Il vino A (WA) è stato sonicato per 3 minuti a due diversi livelli di ampiezza (40 e 80%), mentre il vino B (WB) è stato trattato con ultrasuoni ad una ampiezza costante (80%) e a diversi tempi (t_{US} : 1, 3 e 5 minuti).

2.2. Prove sperimentali su impianto pilota

Le prove tecnologiche su scala pilota sono state eseguite considerando tre diversi campioni di pigiato d'uva (Raboso, Amarone e Lagrein), in diverse cantine situate in diverse aree geografiche di produzione. Tutte le prove sperimentali sono state eseguite utilizzando un prototipo di impianto ad ultrasuoni (Figura 1), messo a disposizione dall'azienda TMCi Padovan (Vittorio Veneto, Treviso, Italia). Per tutte le prove tecnologiche, l'impianto è stato posizionato al termine della pigiadiraspatrice

ed è stato utilizzato in modalità in continuo. Una apposita valvola ad Y, posizionata tra la pigiadiraspatrice e l'impianto ad ultrasuoni, ha permesso di separare il mosto d'uva in due diverse aliquote, per confrontare il campione non trattato e quello sottoposto a sonicazione. Tutte le prove tecnologiche sono state eseguite a 27 kHz di frequenza e al 100 % di ampiezza, per un tempo totale di 2 minuti. Successivamente, lo stesso protocollo e le condizioni di vinificazione sono stati adottati sia per l'aliquota di campione non trattato che per quella sottoposta ad ultrasuoni.

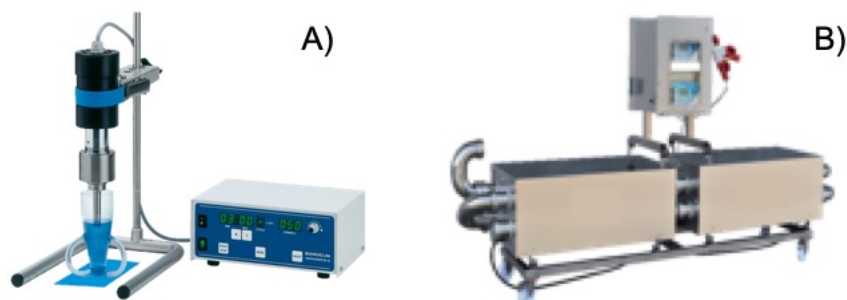


Figura 1. Impianto ad ultrasuoni da laboratorio (A) e impianto pilota (B)

Una prova tecnologica sperimentale è stata effettuata inoltre anche su un vino Merlot, prima della fase di invecchiamento, utilizzando il medesimo impianto pilota alle stesse condizioni di frequenza (27 kHz) e ampiezza (100%), ma a diversi tempi di sonicazione (3, 10 e 20 minuti).

2.3. Determinazioni analitiche

L'effetto degli ultrasuoni sulle principali classi di polifenoli è stato valutato mediante l'utilizzo di opportune metodiche spettrofotometriche. L'intensità colorante e il contenuto di antociani, tannini e flavan-3-oli sono state determinati seguendo le metodiche analitiche riportate da Ribereau-Gayon et al., (1965), Bate-Smith (1954), Zironi et al. (1992), e Glories (1984). Il profilo degli antociani è stato inoltre determinato utilizzando una metodica HPLC (Morata et al., 2006), a cui sono state apportate alcune modifiche.

I campioni di pigiato d'uva sottoposti ad ultrasuoni con l'impianto pilota, sono stati valutati mediante la determinazione delle densità ottiche a 280, 420, 520 e 620 nm (Glories, 1984), il contenuto di antociani (Ribereau-Gayon et al., 1965) e l'indice di ossidabilità degli antociani (Celotti et al., 2006). Le densità ottiche, per quanto riguarda i campioni di Raboso e Amarone, sono state monitorate durante l'intera fase di macerazione (7-8 giorni).

I campioni di vino Merlot trattati a diversi tempi di sonicazione sono stati infine analizzati durante i primi 45 giorni di affinamento in bottiglia attraverso i seguenti indici analitici: contenuto di antociani (Ribereau-Gayon et al., 1965), intensità colorante (Glories, 1984), l'indice di pigmenti polimerizzati (Glories, 1978), e l'indice di HCl (Glories, 1978).

2.4. Analisi sensoriale

Il pigiato d'uva Lagrein non trattato e sonicato è stato sottoposto ad una analisi sensoriale, da parte di un panel esperto costituito da 10 giudici. Sono stati considerati diversi descrittori relativi all'aroma e al gusto. I giudici hanno attribuito per ogni descrittore un valore compreso tra 1 e 7, in cui 1 corrisponde al livello di intensità basso e 7 al livello di intensità alto.

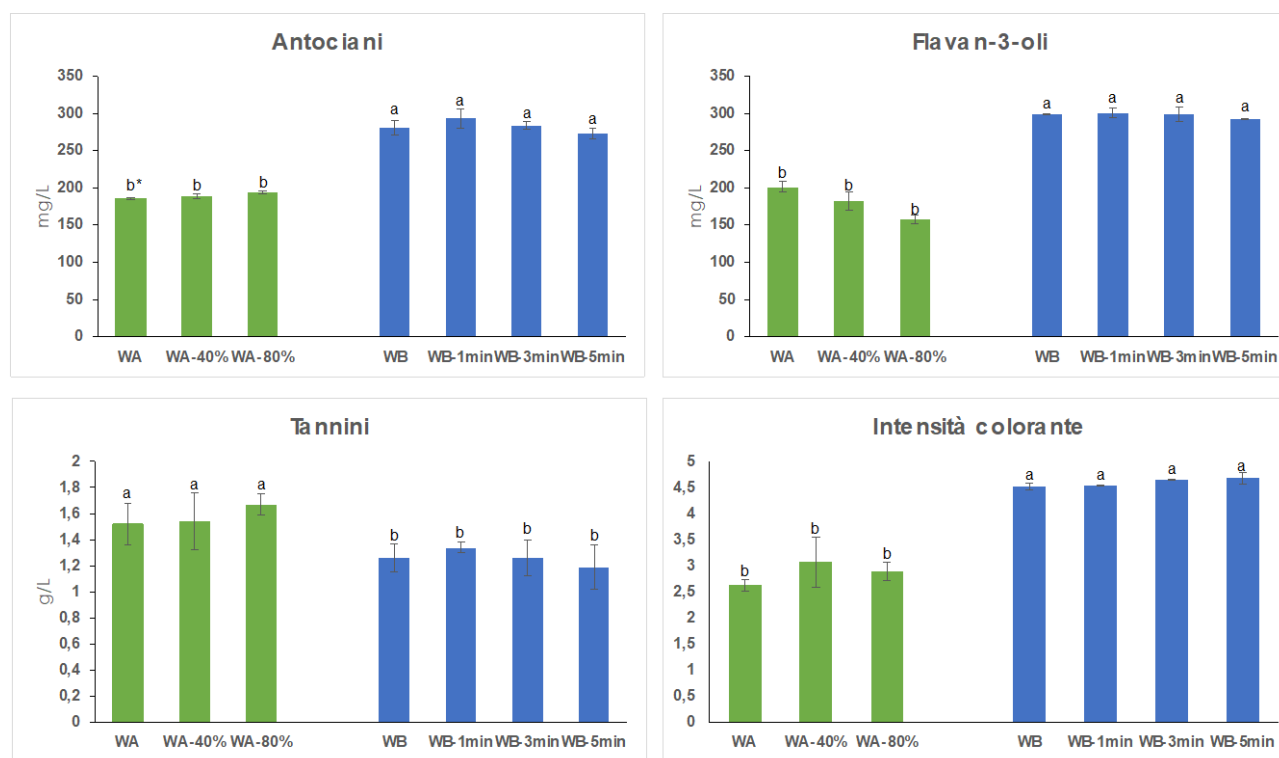
2.5. Analisi statistica

Tutte le prove sperimentali condotte in laboratorio sono state eseguite in triplo, e tutti i risultati sono stati espressi come valore medio \pm deviazione standard. L'analisi statistica dei dati è stata effettuata mediante l'analisi della varianza ad una via (ANOVA) con test di Tukey per il confronto multiplo tra medie (livello di significatività $p < 0.05$), utilizzando il software Minitab 17 (Minitab Inc., State College, PA, USA).

3. Risultati e discussione

3.1. Prove sperimentali di laboratorio

Nelle fasi iniziali della ricerca, sono state effettuate diverse prove sperimentali di laboratorio con lo scopo di valutare l'effetto della cavitazione acustica, generata dagli ultrasuoni, sui principali composti fenolici. Sono stati selezionati due vini rossi giovani come sistemi modello e sottoposti a trattamenti di sonicazione a diversi livelli di ampiezza (40 e 80%) e tempo (1,3 e 5 minuti). In Figura 2 sono riportati i risultati per quanto riguarda il contenuto di antociani, flavan-3-oli, tannini, e l'intensità colorante (I.C.) dei campioni di vino tal quali e trattati con ultrasuoni.



* Ogni valore rappresenta la media di tre repliche \pm deviazione standard
Valori con diverse lettere indicano differenze significative ($p < 0.05$)

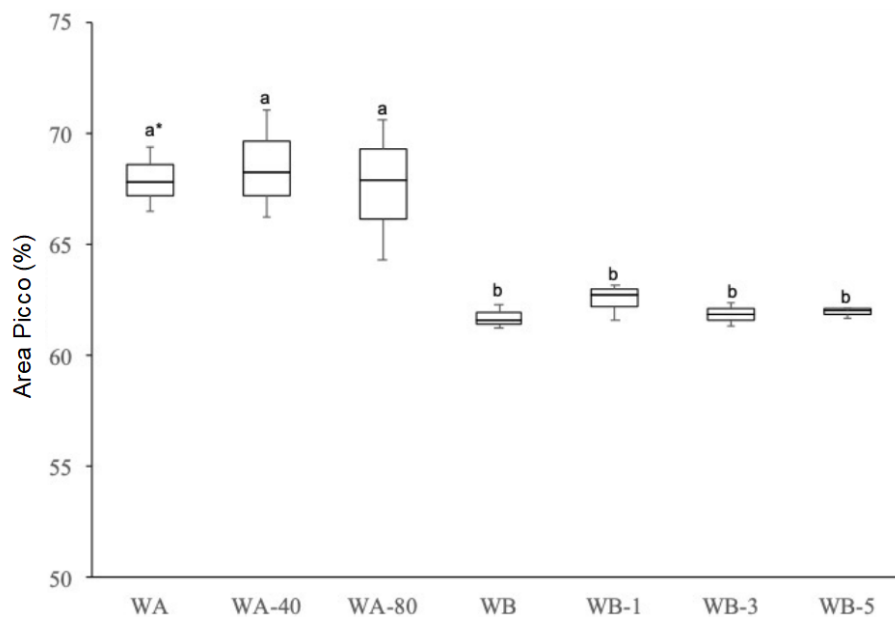
Figura 2. Contenuto di Antociani, Flavan-3-oli, Tannini, e Intensità Colorante di vini rossi giovani tal quali (WA, WB) e dopo trattamento ad ultrasuoni.

Considerando il contenuto di antociani, tannini e l'intensità colorante, nessuna differenza significativa può essere evidenziata tra i campioni tal quali e i campioni sonicati a diversi livelli di ampiezza e tempo di trattamento (Figura 2). Solamente al livello massimo di ampiezza utilizzato (WA-80%), è possibile notare una diminuzione statisticamente significativa del contenuto di Flavan-3-oli. Come riportato da altri autori (Zhu et al., 2018), questa diminuzione dei flavan-3-oli potrebbe essere spiegata dal fatto che gli ultrasuoni possono indurre meccanismi di degradazione chimica dei composti fenolici.

Gli ultrasuoni rappresentano una tecnologia molto studiata soprattutto per quanto riguarda i processi estrattivi, ed è ormai ben noto che favoriscono i meccanismi di trasferimento di massa e pertanto permettono un aumento dell'efficienza e della resa estrattiva (Chemat et al., 2017). Come riportato

da Lukic et al. (2019), l'applicazione degli ultrasuoni nel settore enologico dovrebbe favorire il processo di macerazione ma nel contempo risulta fondamentale preservare anche le proprietà sensoriali dei vini, e pertanto le caratteristiche cromatiche e la stabilità dei polifenoli. Gli ultrasuoni possono indurre dei cambiamenti nella composizione fenolica a causa del cosiddetto fenomeno cavitazionale. L'implosione delle bolle di cavitazione genera alte temperature e la formazione di specie radicaliche libere, con conseguenti reazioni di ossidazione. L'utilizzo di elevati livelli di ampiezza determina la formazione di un intenso fenomeno cavitazionale, il quale può indurre la degradazione dei polifenoli (Kidak et al., 2006). Risulta pertanto estremamente importante selezionare in modo adeguato l'ampiezza degli ultrasuoni, in modo da preservare il contenuto di polifenoli e le caratteristiche cromatiche del prodotto.

I vini rossi tal quali e trattati con ultrasuoni sono stati poi sottoposti ad una analisi HPLC, finalizzata ad evidenziare possibili effetti degli ultrasuoni a diversi livelli di ampiezza e tempo di trattamento sul profilo degli antociani (Figura 3 e Tabella 1).



*Ogni valore rappresenta la media di tre repliche ± deviazione standard
Valori con diverse lettere indicano differenze significative (p<0.05)

Figura 3. Contenuto di Malvidina-3-glucoside.

Come riportato in Figura 3, il contenuto di malvidina-3-glucoside non evidenzia variazioni significative tra il campione non trattato (67.95 ± 1.45) e i campioni ottenuti al 40 % (68.51 ± 2.43) e 80% (67.65 ± 3.17) di ampiezza. Medesimi risultati sono stati riportati anche da altri autori (Zhang et al., 2016), i quali non hanno rilevato cambiamenti significativi del contenuto di malvidina-3-glucoside nei campioni di vino ottenuti dopo 14 e 28 minuti di sonicazione.

Nessuna differenza significativa è stata rilevata anche per quanto riguarda la maggior parte degli altri antociani presenti (Tabella 1 e 2). È possibile, pertanto, dedurre che l'incremento di ampiezza e tempo di trattamento degli ultrasuoni, negli intervalli considerati, hanno permesso di salvaguardare e mantenere il profilo degli antociani.

Il trattamento ad ultrasuoni del pigiato d'uva dovrebbe pertanto essere modulato ed ottimizzato con la finalità di aumentare l'efficienza e la resa estrattiva durante la fase di macerazione, ma allo stesso tempo, è di fondamentale importanza evitare qualsiasi meccanismo degradativo dei polifenoli e il mantenimento della qualità del prodotto.

Composto	Ampiezza US		
	0%	40%	80%
Delfinidina-3-monoglucoside	1.60 ± 0.16 b*	3.15 ± 0.26 a	3.21 ± 0.19 a
Cianidina-3-monoglucoside	0.46 ± 0.08 a	0.68 ± 0.15 a	0.69 ± 0.11 a
Petunidina-3-monoglucoside	5.03 ± 0.23 a	5.00 ± 0.21 a	4.96 ± 0.24 a
Peonidina-3-monoglucoside	7.65 ± 0.39 b	9.88 ± 1.25 a	9.55 ± 0.55 a
Vitisina A	1.14 ± 0.10 a	1.32 ± 0.11 a	1.33 ± 0.11 a
Petunidina-3-monoglucoside acetilata	0.55 ± 0.09 a	0.66 ± 0.11 a	0.55 ± 0.06 a
Peonidina-3-monoglucoside acetilata	1.35 ± 0.17 a	1.34 ± 0.38 a	1.91 ± 0.44 a
Malvidina-3-monoglucoside acetilata	7.37 ± 0.33 a	7.99 ± 1.40 a	7.01 ± 0.37 a
Delfidina-3-monoglucoside p-cumarilata	2.82 ± 0.16 a	2.48 ± 0.20 a	2.57 ± 0.40 a
Malvidina-3-monoglucoside p-cumarilata	4.13 ± 0.26 a	4.26 ± 0.26 a	4.39 ± 0.51 a
Malvidina-3-monoglucoside vinilfenolo	n.d.	n.d.	n.d.
Malvidina-3-monoglucoside vinilfenolo acetilata	n.d.	n.d.	n.d.

* Ogni valore rappresenta la media ± deviazione standard

Valori nella stessa riga con lettere diverse indicano differenze significative ($p < 0.05$)

Tabella 1. Profilo HPLC antociani – effetto ampiezza degli ultrasuoni.

Composto	t_{Us}			
	0 min	1 min	3 min	5 min
Delfinidina-3-monoglucoside	3.97 ± 0.36 a*	3.94 ± 0.30 a	3.88 ± 0.24 a	4.15 ± 0.15 a
Cianidina-3-monoglucoside	0.98 ± 0.20 a	0.93 ± 0.18 a	0.95 ± 0.20 a	0.99 ± 0.02 a
Petunidina-3-monoglucoside	5.51 ± 0.29 a	5.10 ± 0.78 a	5.52 ± 0.14 a	5.30 ± 0.33 a
Peonidina-3-monoglucoside	10.39 ± 0.02 a	10.75 ± 0.12 a	10.30 ± 0.65 a	10.94 ± 0.28 a
Vitisina A	2.17 ± 0.07 a	2.13 ± 0.16 a	2.27 ± 0.10 a	2.19 ± 0.08 a
Petunidina-3-monoglucoside acetilata	0.73 ± 0.03 a	0.71 ± 0.05 a	0.74 ± 0.07 a	0.69 ± 0.02 a
Peonidina-3-monoglucoside acetilata	2.12 ± 0.36 a	1.64 ± 0.68 a	2.00 ± 0.16 a	1.41 ± 0.59 a
Malvidina-3-monoglucoside acetilata	6.39 ± 0.59 a	6.15 ± 0.58 a	6.41 ± 0.20 a	6.12 ± 0.12 a
Delfidina-3-monoglucoside p-cumarilata	2.21 ± 0.10 a	2.25 ± 0.07 a	2.14 ± 0.09 a	2.23 ± 0.05 a
Malvidina-3-monoglucoside p-cumarilata	3.24 ± 0.12 a	3.32 ± 0.05 a	3.37 ± 0.03 a	3.43 ± 0.13 a
Malvidina-3-monoglucoside vinilfenolo	0.15 ± 0.02 a	0.16 ± 0.03 a	0.19 ± 0.01 a	0.18 ± 0.01 a
Malvidina-3-monoglucoside vinilfenolo acetilata	0.41 ± 0.01 a	0.37 ± 0.04 a	0.39 ± 0.02 a	0.39 ± 0.03 a

* Ogni valore rappresenta la media ± deviazione standard

Valori nella stessa riga con lettere diverse indicano differenze significative ($p < 0.05$)

Tabella 2. Profilo HPLC antociani – effetto tempo di sonicazione

3.2. Prove sperimentali su scala pilota

3.2.1. Prove su pigiato d'uva

Diversi campioni d'uva sono stati sottoposti a trattamento con ultrasuoni utilizzando un prototipo di impianto pilota in diverse aziende vitivinicole. Diverse varietà d'uva sono state considerate con la finalità di verificare possibili effetti da parte degli ultrasuoni in funzione delle diverse composizioni fenoliche delle uve.

In Figura 4 sono riportate le cinetiche di macerazione del pigiato d'uva Raboso e del pigiato di uve della Valpolicella destinate alla produzione di Amarone, considerando l'intensità colorante come parametro qualitativo tecnologico. Per entrambe le tipologie di campione, è stato effettuato il confronto tra il pigiato d'uva tal quale e quello sottoposto a trattamento ad ultrasuoni. Nei primi due giorni di macerazione del pigiato d'uva Raboso non è possibile evidenziare una differenza tra il campione non trattato e quello sonicato. Si evidenziano differenze significative a partire dal terzo giorno di macerazione in cui il campione sonicato presenta dei valori di intensità colorante superiori rispetto al campione non trattato. Anche per quanto riguarda il trattamento ad ultrasuoni del pigiato d'uva destinato alla produzione di Amarone, è possibile evidenziare una maggiore intensità colorante

rispetto al campione non trattato, il che potrebbe indicare un miglior processo estrattivo dei composti fenolici.

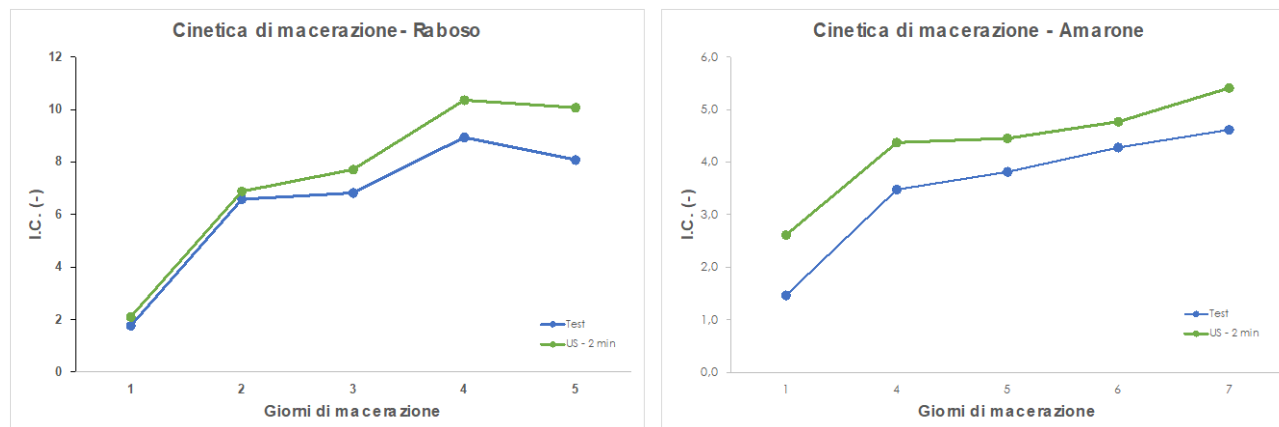


Figura 4. Cinetica di macerazione dei campioni tal quali e sonicati di Raboso e Amarone.

È importante notare che gli ultrasuoni permettono di ottenere già dopo 3-4 giorni la stessa intensità colorante ottenibile alla fine della fase di macerazione del campione non trattato. Gli ultrasuoni inducono pertanto una potenziale riduzione del tempo di macerazione del 40-60%, con notevoli vantaggi economici. Inoltre, una riduzione dei tempi di macerazione determina un minor tempo di contatto tra il mosto e la frazione solida, con una potenziale riduzione di crescite microbiche indesiderate, con possibili effetti negativi sulla qualità del prodotto.

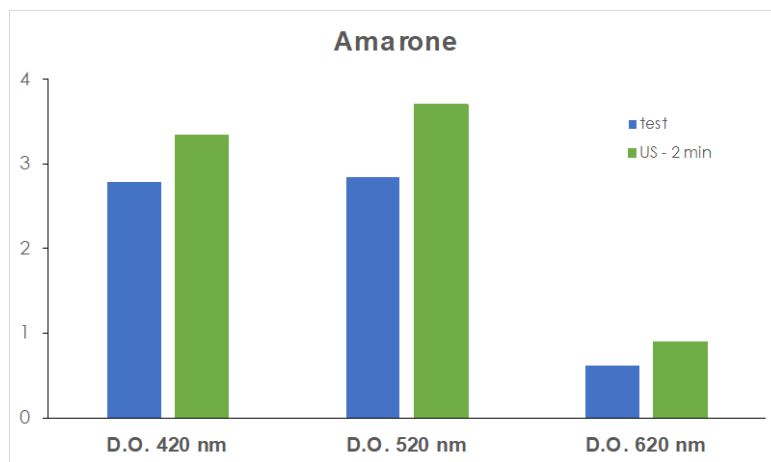


Figura 5. Confronto tra campioni di Amarone ottenuti da pigiato d'uva tal quale e sonicato.

In Figura 5 sono riportate le densità ottiche per quanto riguarda il campione di Amarone tal quale e trattato con ultrasuoni, alla fine del periodo di macerazione. Gli ultrasuoni hanno determinato un incremento significativo di tutti i parametri analitici considerati. È noto che gli ultrasuoni favoriscono i processi estrattivi, grazie alla combinazione di diversi meccanismi: frammentazione, erosione, effetto di sonocapillarità, sonoporazione, stress meccanici e destrutturazione (Chemat et al., 2017). Tali meccanismi inducono la rottura delle strutture cellulari e un incremento della velocità di trasferimento di massa, con conseguente aumento dell'efficienza e della resa di estrazione. Il trattamento ad ultrasuoni con impianto pilota è stato effettuato anche sul pigiato d'uva Lagrein e sono stati considerati diversi parametri analitici (Figura 6). Il trattamento ad ultrasuoni ha permesso di ottenere lo stesso contenuto di polifenoli totali, l'indice di ossidabilità degli antociani e l'intensità colorante, ma con un tempo di macerazione ($t_{mac.}$) del 50% rispetto al campione non trattato. Gli ultrasuoni hanno inoltre determinato un aumento significativo del contenuto di antociani, rispetto al campione non trattato. Anche nel caso del pigiato d'uva Lagrein, gli ultrasuoni evidenziano una potenziale riduzione del tempo di macerazione del 50%.

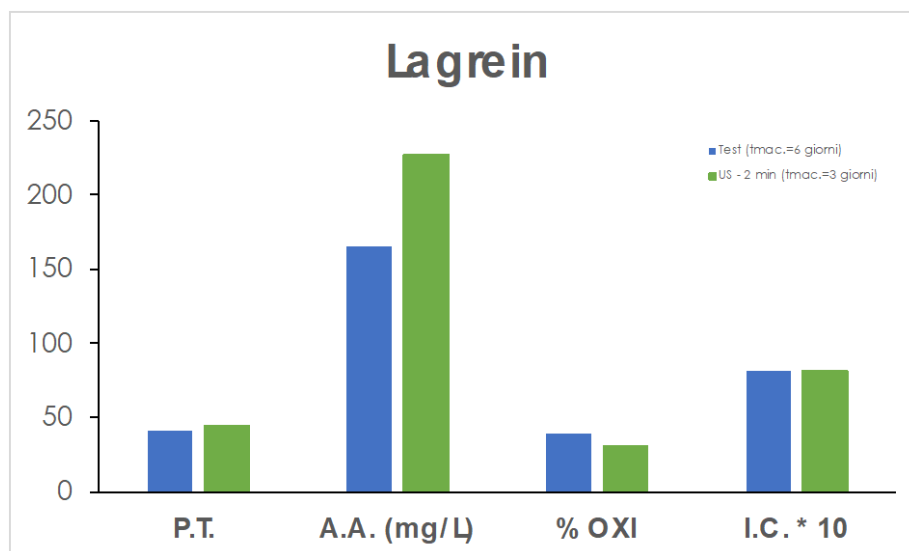


Figura 6. Confronto tra vini ottenuti da pigiato d'uva Lagrein tal quale ($t_{mac.}=6$ giorni) e sonicato ($t_{mac.} = 3$ giorni).

I vini ottenuti dal pigiato d'uva Lagrein tal quale e trattato con ultrasuoni sono stati successivamente valutati mediante un'opportuna analisi sensoriale, i cui risultati sono riportati in Figura 7. Il vino ottenuto dal trattamento con ultrasuoni ha evidenziato una minore intensità per quanto riguarda la percezione di astringenza e amaro, rispetto al vino non trattato.

Tali risultati potrebbero indicare un effetto degli ultrasuoni non solo sui meccanismi di estrazione che avvengono durante la fase di macerazione, ma anche su alcune proprietà chimiche di alcune classi di polifenoli, come i tannini. Come riportato in letteratura (Garcia-Martin & Sun, 2013), gli ultrasuoni possono favorire alcune reazioni chimiche ed indurre cambiamenti delle strutture molecolari che avvengono naturalmente nel vino in tempi piuttosto lunghi, durante le fasi invecchiamento e maturazione.

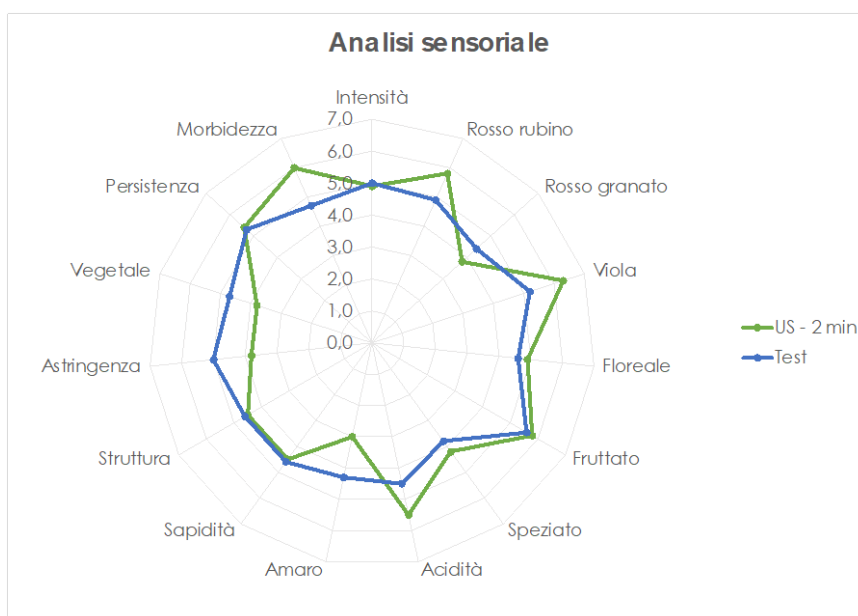


Figura 7. Analisi sensoriale di vino ottenuto da pigiato d'uva Lagrein tal quale e sonicato.

3.2.2. Prove su vino

Visti i risultati emersi per quanto riguarda il trattamento del pigiato d'uva Lagrein, è stato effettuato un trattamento ad ultrasuoni con impianto pilota su un vino Merlot, al livello massimo di ampiezza (100%) e a diversi tempi di trattamento (3, 10 e 20 minuti). In Figura 8 sono riportati i valori del contenuto di antociani, intensità colorante, indice di pigmenti polimerizzati e indice di HCl nei primi 45 giorni di affinamento del vino tal quale e sonicato.

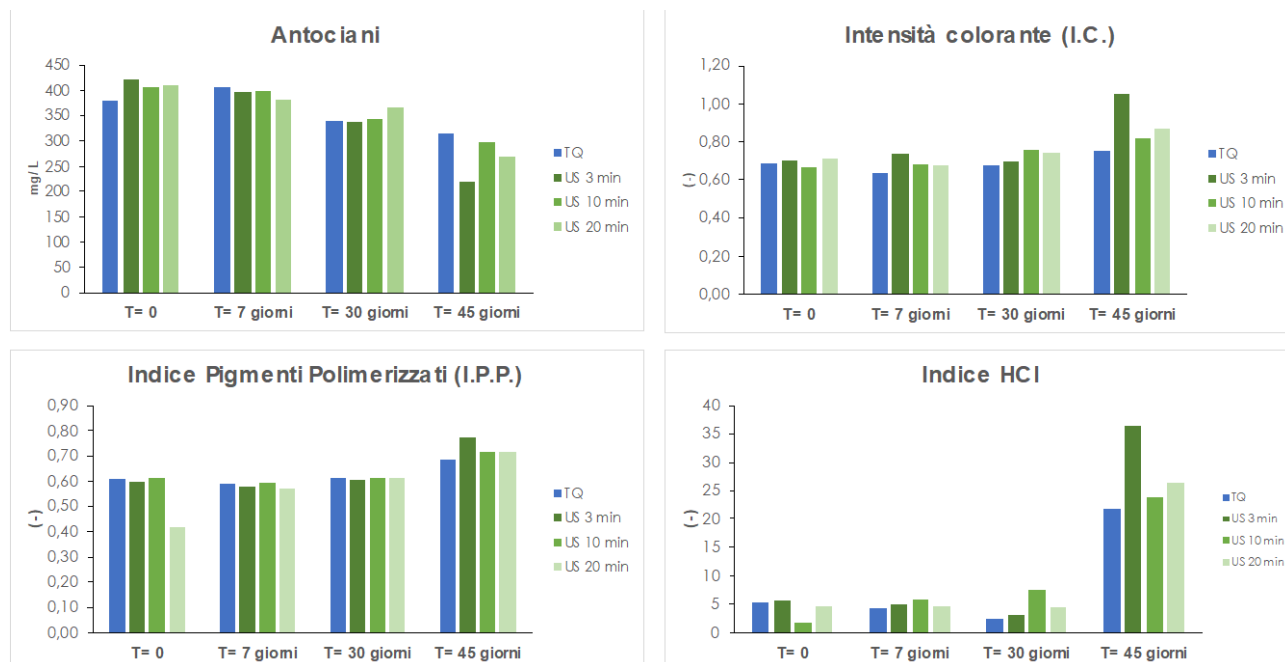


Figura 8. Evoluzione del contenuto di antociani, intensità colorante, indice di pigmenti polimerizzati e indice di HCL durante i primi 45 giorni di affinamento di vino Merlot tal quale (TQ) e sonicato a diversi tempi di trattamento (tUS = 3, 10 e 20 min).

Il trattamento ad ultrasuoni applicato per 3 minuti ha determinato una migliore evoluzione di tutti i parametri analitici considerati. È possibile evidenziare una maggiore diminuzione del contenuto di antociani e un maggior incremento dell'intensità colorante, dell'indice di pigmenti polimerizzati e dell'indice di HCl. Non sono stati considerati tempi di trattamento superiori a 20 minuti in quanto non si sono evidenziati ulteriori effetti significativi e pochi minuti di trattamento sono risultati sufficienti per evidenziare effetti positivi sui parametri analitici considerati.

La fase di affinamento e invecchiamento dei vini è un processo piuttosto lungo in cui avvengono diverse reazioni chimiche a carico dei polifenoli, come ad esempio reazioni di polimerizzazione e condensazione. I lunghi tempi di invecchiamento a volte risultano incompatibili con le richieste del mercato da parte dei consumatori e rappresentano un costo elevato per le cantine. È pertanto fondamentale adottare opportune tecniche per poter accelerare i processi di vinificazione, ma nel contempo mantenere il medesimo livello qualitativo del prodotto finito. Gli ultrasuoni rappresentano una delle tecnologie più promettenti per quanto riguarda la riduzione dei tempi di affinamento dei vini, vista la loro efficacia nel cambiamento delle caratteristiche cromatiche e le proprietà chimiche dei polifenoli nei vini rossi (Garcia-Martin & Sun, 2013).

Il fenomeno cavitazionale dovuto agli ultrasuoni può determinare la formazione di zone puntiformi ad alte temperature e pressioni, con la formazione di specie radicaliche altamente reattive in grado di aumentare la velocità di alcune reazioni o di indurre nuovi meccanismi (Kentish & Ashokkumar, 2010).

CONCLUSIONI

L'effetto degli ultrasuoni in diverse fasi del processo di vinificazione delle uve rosse è stato studiato e valutato su scala di laboratorio e pilota, considerando diverse condizioni di ampiezza e tempo di trattamento.

Le prove sperimentali di laboratorio hanno evidenziato che gli ultrasuoni permettono di mantenere i composti fenolici iniziali e non sono stati evidenziati cambiamenti significativi del profilo di antociani. È di notevole importanza l'ottimizzazione delle condizioni operative, quali ampiezza e tempo di trattamento, per massimizzare l'estrazione dei polifenoli dalle uve ma nel contempo salvaguardandone le proprietà evitando i fenomeni degradativi indotti dal fenomeno cavitazionale.

Le prove tecnologiche effettuate con un prototipo di impianto pilota hanno evidenziato un aumento dei processi estrattivi e una potenziale riduzione dei tempi di macerazione del 40-60%. La riduzione dei tempi di macerazione ha numerosi vantaggi dal punto di vista economico ma permette inoltre di ridurre i rischi di crescita microbiche indesiderate, favorite dai lunghi tempi di contatto tra il mosto e l'uva. Minori tempi di contatto con i vinaccioli possono inoltre determinare una minore estrazione dei tannini, con conseguente riduzione della percezione di astringenza ad essi legata.

Le prove sperimentali con impianto pilota su vino hanno inoltre evidenziato potenziali effetti positivi degli ultrasuoni anche sui processi chimici coinvolti durante le fasi di affinamento e invecchiamento. Gli ultrasuoni possono essere considerati una tecnologia sostenibile applicabile nella fase di macerazione, per favorire i processi estrattivi e ridurre i tempi, con enormi vantaggi gestionali ed economici per le aziende vitivinicole. Il trattamento ad ultrasuoni deve comunque essere opportunamente modulato considerando numerosi fattori, quali la varietà d'uva e gli obiettivi enologici di produzione.

La tecnologia ad ultrasuoni può essere considerata come una tecnologia alternativa applicabile in diverse fasi del processo di vinificazione, dalla macerazione alla fase di affinamento e maturazione. Sono necessarie però ulteriori e dettagliate ricerche scientifiche in tale ambito, ed alcune di esse sono già in corso d'opera.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare l'azienda TMCI Padovan S.p.A. per il supporto economico alle attività di ricerca svolte.

Gli autori desiderano ringraziare la Dott.ssa Paola Ferrarretto e Claire Lhomme per il loro contributo.

Bibliografia

Bate-Smith, E.C. (1954). Leucoanthocyanins. I. Detection and identification of anthocyanin formed from leucoanthocyanins in plant tissues. *Biochemistry Journal*, 11, 1153–1156.

Bautista-Ortín, A.B., Jiménez-Martínez, M.D., Jurado, R., Iniesta, J.A., Terrades, S., Andrés, A., & Gómez-Plaza, E. (2017). Application of high-power ultrasounds during red wine vinification. *Int. J. Food Sci. Tech.*, 52, 1314–1323.

Bhargava, N., Mor, R.S., Kumar, K., & Sharanagat, V.S. (2021). Advances in application of ultrasound in food processing: a review. *Ultrasonics – Sonochemistry*, 70, 105293.

Celotti, E., Ferrarini, R., & Franceschi, D. (2006) The analytical evaluation of wine oxidability. *The Australian & New Zealand grapegrower & winemaker*, 505: 47-52.

Celotti, E.; Ferrarretto, P. (2016) Studies for the ultrasound application in winemaking for a low impact enology. In *Proceedings of the 39th World Congress of Vine and Wine 2016*, Bento Gonçalves, Brazil, 24–28 October 2016; pp. 104–106, ISBN 979-10-91799-62-1.

Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A.G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A.S., & Abert-Vian, M. (2017). Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. *Ultrasonic Sonochemistry*, 34, 540-560.

- Clodoveo, M.L., Dipalmo, T., Rizzello, C.G., Corbo, F., & Crupi, P. (2016). Emerging technology to develop novel red winemaking practices: An overview. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 38, 41–56.
- Ferrarretto, P., & Celotti, E. (2016). Preliminary study of the effects of ultrasounds on red wine polyphenols. *CyTA Journal of Food*, 14, 529–535.
- García Martín, J.F., & Sun, D.W. (2013). Ultrasound and electric fields as novel techniques for assisting the wine ageing process: The state-of-the-art research. *Trends Food Science and Technology*, 33, 40–53.
- Glories, Y. (1984). *La couleur des vins rouges. 1re partie. Les équilibres des anthocyanes et des tannins*. *Conn. Vigne Vin*, 18, 195–217.
- Glories, Y. (1978) *Recherches sur la Matière Colorante des Vins Rouges*. Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux II, Bordeaux, France.
- He, F., Liang, N.N., Mu, L., Pan, Q.H., Wang, J., Reeves, M.J., & Duan, C.Q. (2012). Anthocyanins and their variations in red wine I. Monomeric anthocyanins and their color expression. *Molecules*, 17 (2), 1571-1601.
- Jiraneek, V., Grbin, P., Yap, A., Barnes, M., & Bates, D. (2008). High power ultrasonics as a novel tool offering new opportunities for managing wine microbiology. *Biotechnology Letters*, 30, 1–6.
- Kentish, S., & Ashokkumar, M. (2010). The physical and chemical effect of ultrasound. In *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*, 1st ed.; Feng, H., Barbosa-Cánovas, G.V., Weiss, J., Eds.; Springer Science+Business Media, LLC: New York, NY, USA, 2010; pp. 7–11.
- Kidak, R., & Ince, N.H. (2006). Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research. *Ultrasonic Sonochemistry*, 13, 195–199.
- Lukić, K., Brncić, N., Tomašević, M., Valinger, D., Denoya, G.I., Barba, F.J., & Kovacevic Ganic, K. (2019). Effects of high power ultrasound treatments on the phenolic, chromatic and aroma composition of young and aged wine. *Ultrasonic Sonochemistry*, 59, 104725.
- Morata, A., Loira, I., Vejarano, R., Bañuelos, M.A., Sanz, P.D., Otero, L., & Suárez-Lepe, J.A. (2015). Grape processing by high hydrostatic pressure: effect on microbial populations, phenol extraction and wine quality. *Food and Bioprocess Technology*, 8, 277-286.
- Morata, A., Gómez-Cordovés, M.C, Calderón, F., & Suárez, J.A. (2006). Effects of pH, temperature and SO₂ on the formation of pyranoanthocyanins during red wine fermentation with two species of *Saccharomyces*. *International Journal of Food Microbiology*, 106, 123–129.
- Natolino, A., & Da Porto, C. (2020). Kinetic models for conventional and ultrasound assistant extraction of polyphenols from defatted fresh and distilled grape marc and its main components skins and seeds. *Chemical Engineering Research and Design*, 156, 1-12.
- OIV (2019). Treatment of crushed grapes with ultrasound to promote the extraction of their compounds . Resolution OIV-OENO 616-2019. OIV, Paris, France.
- Peshkovsky, A.S. (2017). Chapter 17 – From research to production: overcoming scale-up limitations of ultrasonic processing. In: *Ultrasound: Advances for Food Processing and Preservation*, Academic Press, pp. 409-423.

Plaza, E.G., Jurado, R., Iniesta, J.A., & Bautista-Ortin, A.B. (2019). High power ultrasounds: a powerful, non-thermal and green technique for improving the phenolic extraction from grapes to must during red wine vinification. *BIO Web of Conferences*, 12, 02001.

Ribéreau-Gayon, P., & Stonestreet, E. (1965). Le dosage des anthocyanes et des tannins dans le vin rouge. *Bull. Soc. Chim. France*, 9, 2649–2652.

Roman, T., Tonidandel, L., Nicolini, G., Bellantuono, E., Barp, L., Larcher, R., & Celotti, E. (2020) Evidence of the possible interaction between ultrasound and thiol precursors. *Foods*, 9, 104.

Romero-Díez, R., Matos, M., Rodrigues, L., Bronze, M.R., Rodríguez-Rojo, S., Cocero, M.J., & Matias, A.A. (2019). Microwave and ultrasound pre-treatments to enhance anthocyanins extractions from different wine lees. *Food Chemistry*, 272, 258–266.

Tao, Y., García, J.F., & Sun, D.W. (2014). Advances in wine aging technologies for enhancing wine quality and accelerating wine aging process. *Critical Reviews on Food Science and Nutrition*, 54, 817–835.

Tartian, A.C., Cotea, V.V., Niculaua, M., Zamfir, C.I., Colibaba, C.L., & Moroşanu, A.M. (2017). The influence of the different techniques of maceration on the aromatic and phenolic profile of the Busuioaca de Bohotin wine. *BIO Web of Conferences*, 9, 02032.

Tiwari, B.K., Patras, A., Brunton, N., Cullen, P.J., & O'Donnell, C.P. (2010). Effect of ultrasound processing on anthocyanins and color of red grape juice. *Ultrasonic Sonochemistry*, 17, 598–604.

Waterhouse, A.L., Sacks, G.L., & Jeffery, D.W. (2016). Maceration and extraction of grape components. In *Understanding Wine Chemistry* (eds A.L. Waterhouse, G.L. Sacks and D.W. Jeffery).

Zhang, Q.A., Shen, Y., Fan, X.H., & García-Martín, J.F. (2016). Preliminary study of the effect of ultrasound on physicochemical properties of red wine. *CyTA Journal of Food*, 14, 55–64.

Zhu, Y., Sun, J., Xu, D., Wang, S., Yuan, Y., & Cao, Y. (2018). Investigation of (+)-catechin stability under ultrasonic treatment and its degradation kinetic modeling. *Journal of Food Processing Engineering*, 41, e12904.

Zironi, R., Buiatti, S., & Celotti, E. (1992). Evaluation of a new colorimetric method for the determination of catechins in musts and wines. *Wein Wissenschaft*, 47, 1–7.