

## Introduzione

I tioli varietali sono stati scoperti da poco più di vent'anni (Darriet, 1994), e sono diventati uno degli argomenti di interesse più attuale perché, oltre alla loro presenza in forte quantità nei vini Sauvignon, possono contribuire ad alcune note aromatiche di molti altri vini.

I principali tioli "varietali", cioè già presenti sotto forma di precursori nelle uve legati alla varietà, sono 4-mercapto-4-metil-pentan-2-one (4MMP), 3-mercaptoesano (3MH) e 3-mercaptoesano acetato (A3MH), ed hanno delle soglie di percezione nell'ordine dei ng/L (una parte su 1000 miliardi) (Tabella 1).

Tabella 1: Principali tioli varietali dei vini (Duburdieu e Tominaga 2011)

Composto	Soglia di percezione (ng/L)	Descrittori olfattivi
4-mercapto-4-metil-pentan-2-one	0.8	Bosso, germoglio di ribes, ginestra
3-mercaptoesano	60	Pompelmo, buccia di agrumi, frutto della passione
3-mercaptoesano acetato	4.2	Frutto della passione, bosso

Essi sono presenti già nelle uve sotto forma di precursori legati alla cisteina e/o al glutatione e la loro espressione sensoriale (ovvero la capacità di esprimere un aroma una volta liberi) è legata all'azione del lievito (*Saccharomyces cerevisiae* o altre specie) dotate di attività  $\beta$ -liasica possedendo l'enzima capace di scindere il legame tra la molecola tiolica e la cisteina (o il glutatione). Nel caso dell'A3MH il lievito è responsabile della sua produzione a partire dall'unione del 3MH con una molecola di acido acetico, come avviene per la produzione di tutti gli altri acetati (una classe degli esteri) durante la fermentazione alcolica. Gli acetati, di norma, possiedono soglie olfattive (soglia superata la quale è possibile percepire l'aroma) inferiori agli esteri da cui traggono origine.

In vigneto la sintesi dei precursori è legata sicuramente alla varietà, alla zona geografica, ma anche ad alcune scelte viticole. Una corretta concimazione azotata (10-20 kg/ha dopo l'inizio dell'invaiaura a seconda delle disponibilità naturali del vigneto) e di zolfo (5-10 kg/ha), preferibilmente in forma molecolare, cioè lo stesso utilizzato per i comuni trattamenti antiodidici, possono portare ad una maggiore sintesi da parte della pianta di questi precursori (Dufourc 2006; Dias Araujo *et al.*, 2017). Da un punto di vista viticolo appare importante la gestione del rame. Infatti, anche se i precursori non ne risentono direttamente, la presenza di rame (>1 mg/L sul mosto prima della fermentazione) porta ad una rapida perdita dei tioli che si formano con la fermentazione dall'attività del lievito che sfrutta il serbatoio varietale dell'uva. (Darriet *et al.*, 2001).

La distribuzione dei precursori è ripartita tra bucce e polpa, con differenze importanti tra le varietà (Roland *et al.*, 2011; Gros *et al.*, 2013). Nel caso dei precursori del 3MH, di maggiore interesse per l'Erbaluce, sono presenti in prevalenza nelle bucce nel caso del Sauvignon (circa il 75%) e per aumentarne l'estrazione sono necessarie lunghe macerazioni a freddo (oltre le 20 ore per avere un contributo significativo possibilmente con l'uso del ghiaccio secco in abbondanza (per incrementare la spaccatura dei legami cellulari facilitando l'uscita delle molecole) (Maggu *et al.*, 2007; Olejar *et al.*, 2015).

La fermentazione deve essere impostata sia con la scelta di un ceppo di lievito con attività  $\beta$ -liasica, ormai disponibile presso tutte le case produttrici di LSA, sia con un oculato profilo termico della fermentazione. La scelta di temperature di almeno 18°C nella prima metà della fermentazione è fondamentale per una buona liberazione di precursori, anche se nella seconda metà valori più bassi possono esaltare l'esterificazione tra

il 3MH e l'acido acetico a formare l'A3MH, dotato di una minor soglia di percezione e note maggiormente tropicali. I trattamenti di chiarifica del mosto, eccetto che per il carbone, non impattano in modo significativo sul contenuto di tioli (Roman *et al.*, 2016; Parish *et al.*, 2017).

La gestione dell'ossigeno sul mosto è il capitolo più controverso, perché se da una parte una maggiore ossidazione del mosto porta ad una maggior sintesi di precursori (con vie metaboliche differenti) (Roland *et al.*, 2010) dall'altra, in letteratura, si sono osservati casi non sempre coerenti (Fracassetti *et al.*, 2018).

Per conservare il contenuto di 3MH e A3MH occorre mantenere il vino in un ambiente riducente (utilizzo di solfiti e/o permanenze sulle fecce di fermentazione) associato a basse temperature che rallentano le reazioni di idrolisi dell'A3MH a 3MH (come avviene per tutti gli altri esteri di fermentazione) e che rallentano le reazioni di degradazioni dei tioli (Makhotkina *et al.*, 2012). Anche la scelta del sistema di tappatura del vino imbottigliato appare importante poiché le chiusure più impermeabili all'ossigeno sono quelle da preferire per i vini con aromi tiolici.

### **Materiali e Metodi**

Nella vendemmia 2017 presso la Cantina sociale di Caluso è stato prelevato un campione di mosto con relative bucce dopo pigiatura. Una parte di questo è stato fatto macerare per 12 ore a 4°C e poi separato dal mosto.

I tre campioni ottenuti (mosto normale, bucce pressate, mosto macerato) sono stati analizzati per la determinazione dei precursori del 3MH e della 4MMP legati alla cisteina e al glutatione con tecnica HPLC-MS/MS.

### **Risultati**

Nei campioni di mosto è stato riscontrato un tenore di precursori pari a 3 µg/kg di Cys-3MH e 20 µg/kg, con un potenziale di oltre 300 µg/kg nell bucce, che rapportato a mosto corrisponde a circa 120 µg/kg per il cys-3MH e 160 per il G-3MH (Tabella 2). Il confronto con altre varietà evidenzia valori simili a quanto riportato in bibliografia in Semillon, Riesling, Chardonnay e Melon, e inferiori al Gewurztraminer (Pena-Gallego *et al.*, 2012).

La macerazione ha portato ad un aumento del contenuto di G-3MH da 20 a 28 µg/kg, mentre non ci sono stati effetti per il Cys-3MH (Figura 1 e 2). Al fine di estrarre maggiori contenuti di precursori è quindi necessario effettuare una macerazione prefermentative con una durata superiore, da associare anche all'uso del ghiaccio secco al fine di ridurre i tempi.

Tabella 2: Contenuto di precursori tiolici in mosto e bucce\* di uve Erbaluce (vendemmia 2017)

Campione	Unità di misura	3-S-cisteinil-esan-1-olo	3-S-glutathionil-esan-1-olo	4-S-cisteinil-4-metilpentan-2-one	3-S-glutathionil-4-metilpentan-2-one
		Cys-3MH	G-3MH	Cys-4MMP	G-4MMP
Mosto normale	µg/kg	3	20	<1	<1
Bucce	µg/kg	318	433	<1	<1
Mosto macerato	µg/kg	3	28	<1	<1

\*Da 100 kg di uva si sono ottenuti 68 kg di mosto e 26 kg di bucce

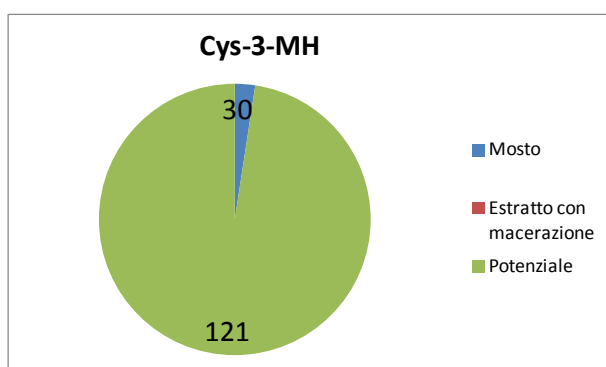


Figura 1: Ripartizione del Cys-3MH (µg/kg) in uve Erbaluce (vendemmia 2017) ed effetto della macerazione (12h a 4°C)

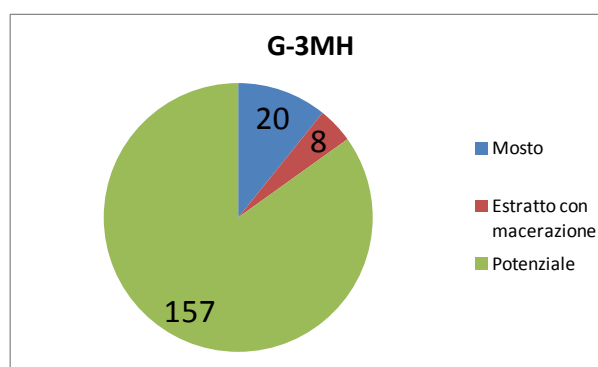


Figura 2: Ripartizione del G-3MH (µg/kg) in uve Erbaluce (vendemmia 2017) ed effetto della macerazione (12h a 4°C)

## Conclusione

La produzione di vini con un'impronta aromatica con una rilevante componente tiolica richiede sicuramente una scelta del processo produttivo che deve essere ragionato già a partire dalla coltivazione dell'uva in vigneto (Tabella 2) e proseguire in cantina (Tabella 3).

Il vino Erbaluce, ha la potenzialità **varietale** di produrre vini con una componente tiolica, ma negli ultimi 150 anni vista la necessità di trattamenti rameici in vigna e processi produttivi non sempre volti ad esaltare la componente varietale, non sempre sono stati espressi ed hanno contribuito al profilo sensoriale del vino.

PS. la scelta di produrre vini Erbaluce con la valorizzazione di questa classe di composti non vuole essere un obbligo, ma solo un'arma in più per i produttori interessati.

#### TIOLI (e precursori) in vigneto

- La concentrazione dei precursori cresce notevolmente in prossimità della **maturazione** ( $\pm 7$  giorni)
- La localizzazione è sia nella buccia che nella polpa con una distribuzione influenzata dal tipo di precursore, dalla varietà e dal luogo di coltivazione
- Un moderato deficit idrico aumenta cys-3MH in Sauvignon
- Carenze di azoto in vigna riducono i precursori legati alla cisteina (Cys-3MH e Cys-4MMP)
- **Una nutrizione azotata** e con zolfo in post-invasatura ne aumenta il contenuto
- **Residui di rame** portano ad una perdita importante di tioli

#### TIOLI (e precursori) in cantina

- Necessità di macerazione di almeno un giorno e/o uso ghiaccio secco
- (Vinificazione anche non in stretta riduzione nelle prime fasi)
- Scelta di un ceppo di lievito con attività  $\beta$ -lasiaca
- Nutrizione azotata con sali ammoniacali sul mosto non eccessiva
- Temperatura di fermentazione (18-20°C) per maggior liberazione di 3MH, a 14-15°C per maggior produzione di A3MH
- Non usare rame
- L'anidride solforosa protegge i tioli dall'ossidazione.
- Effetto positivo dell'affinamento/conservazione sulle fecce
- Conservazione del vino a basse temperature (effetto positivo su **3MHA** > 3MH > 4MMP)
- Scelta di un idoneo sistema di chiusura della bottiglia con bassa permeabilità all'ossigeno