

Il difetto di luce nel vino bianco: Effetto ed evoluzione nel corso della conservazione

The light-struck taste in white wine: Effect and evolution during the storage

D. Fracassetti^a, S. Limbo, L. Pellegrino e A. Tirelli

Dipartimento di Scienze per gli Alimenti, la Nutrizione e l'Ambiente, Università degli Studi di Milano, Milano, Italia

Sintesi. L'esposizione del vino bianco ad una radiazione luminosa impatta negativamente sulle caratteristiche sensoriali. Tale condizione può causare la comparsa di un'alterazione, nota come difetto di luce, causata dalla formazione di composti solforati, quali metantiolo (MeSH) e dimetildisolfuro (DMDS). Le reazioni indotte dalla luce originano dalla riboflavina (RF), un composto fotosensibile, e dalla metionina (MET). I trattamenti del vino bianco con bentonite o carbone attivo sono efficaci per rimuovere parte della RF e l'aggiunta al vino di tannini idrolizzabili limita la comparsa del difetto di luce in soluzione modello. Non è stata ancora chiarita l'evoluzione del difetto di luce nel vino bianco durante la shelf-life. In questo studio sono stati valutati gli effetti dei fenomeni foto-indotti in vino bianco dopo 24 mesi di conservazione. Il vino è stato addizionato di RF, MET e antiossidanti, quali glutazione, anidride solforosa e tannino di castagno, singolarmente ed in combinazione, esposto alla luce e conservato al buio. Come atteso, la RF è degradata in seguito all'esposizione alla fonte luminosa in tutte le condizioni saggiate. La diminuzione di MET è compresa nel range 21–38% in funzione degli antiossidanti aggiunti che, quando aggiunti singolarmente, limitano la formazione del difetto di luce come dimostra il minore livello di MeSH e DMDS presenti. I dati ottenuti suggeriscono che l'impiego di tannini da legno può essere un efficace strumento per limitare la comparsa del difetto di luce anche nel vino bianco.

Abstract. The light exposure of white wine has a detrimental impact on its sensory characteristics. In these conditions, a fault, known as light-struck taste, can appear due to the formation of sulfur compounds, namely methane thiol (MeSH) and dimethyl disulfide (DMDS). The occurrence of photo-induced reactions is strictly related to the presence of riboflavin (RF), a photosensitive compound, and methionine (MET). Wine treatment with bentonite or active charcoal is effective for RF removal, as well as the addition of wood tannins effectively limits the appearance of the defect in model wine. However, the evolution of this fault is not clear during the shelf-life of white wine. In this research, the effects of a light treatment were evaluated in white wine added with RF, MET and antioxidants including sulfur dioxide, glutathione and chestnut tannins, as single or combined addition, and exposed to light followed by the storage in the dark, after 24 months of storage. As expected, the light induced the degradation of RF in all the conditions assayed. MET also decreased by 21–38% depending on the antioxidants added. The investigated antioxidants limited the formation of light-struck taste as lower amounts of MeSH and DMDS were found when the antioxidants were used singularly. Our data suggest the hydrolysable tannins can be an effective tool to prevent the appearance of light-struck taste in white wine.

1. Introduzione

L'esposizione alla luce del vino bianco, in particolare, le lunghezze d'onda nella regione del visibile comprese tra 370 nm e 450 nm, è responsabile di numerose reazioni foto-indotte che causano importanti modifiche delle caratteristiche sensoriali note come difetto di luce [1–3]. In queste condizioni, il vino risulta impoverito delle note fruttate e floreali e possono comparire odori di *cavolo cotto*, *uova marce*, *cipolla*. I composti associati a tale difetto sono metantiolo (MeSH) e dimetildisolfuro (DMDS) [4,5] che si formano a seguito della reazione tra

riboflavina (RF), una vitamina altamente fotosensibile, e metionina (MET). I complessi meccanismi delle reazioni foto-indotte provocano la riduzione di RF a seguito dell'acquisizione di due elettroni equivalenti dalla MET che genera metionale [5]. Il metionale, a sua volta, è instabile e fotosensibile e si decompone in MeSH ed acroleina attraverso una reazione di retro-Michael. In seguito due molecole di MeSH possono condensare originando DMDS [5]. Il MeSH è altamente volatile, con un punto di ebollizione pari a 37 °C, una bassa soglia di percezione (0.3 µg/L in soluzione modello; 2–10 µg/L in vino) ed è responsabile delle note di “*cavolo*” o “*uova marce*”. Il DMDS è meno volatile del MeSH, ma la soglia di percezione è ancora bassa (20–45 µg/L)

^a e-mail: daniela.fracassetti@unimi.it

ed è responsabile della comparsa di odori descritti come “cavolo cotto” o “cipolla” [6]. Inoltre, in presenza di ossigeno, la foto-eccitazione della RF dallo stato basale allo stato eccitato può portare alla formazione di ossigeno singoletto, un elettrofilo capace di reagire con numerosi composti, tra cui gli amminoacidi [7]. Oltre alla foto-degradazione della RF, le reazioni foto-indotte a carico dell'acido tartarico in presenza di ferro portano alla formazione di acido gliossilico che, a sua volta, genera ioni xantilio responsabili dell'imbrunimento [8].

Numerosi vini hanno mostrato la tendenza a sviluppare il difetto di luce e il rischio tale alterazione decresce per concentrazioni di RF inferiori a 50–80 µg/L [9,10]. La presenza di RF nel vino è dipendente dal ceppo di lievito *Saccharomyces* utilizzato per la fermentazione alcolica [11,12] dal momento che la RF nell'uva è presente in quantità generalmente intorno a poche decine di µg/L [13].

Le azioni volte ad impedire e limitare la comparsa del difetto di luce includono la protezione del vino dalla luce, l'impiego di un ceppo di lievito basso produttore di RF, una caratteristica ceppo-dipendente [12], e la rimozione anche solo parziale della RF prima dell'imbottigliamento. Quest'ultimo obiettivo può essere raggiunto mediante trattamento del vino con bentonite (100 g/hL) [10] e, ancor più, con carbone attivo in quantità relativamente basse (10 g/hL). Tali coadiuvanti si sono dimostrati capaci di rimuovere la RF fino al 70% [12]. Recenti studi hanno dimostrato che l'impiego di tannini idrolizzabili possiedono l'abilità di limitare la formazione dei composti solforati associati al difetto in soluzione modello [14]. La loro azione protettiva sembra essere duplice. Da un lato, i tannini idrolizzabili potrebbero svolgere la funzione donatori di elettroni competendo con la MET dal momento che tale amminoacido è risultato meno degradato quando i tannini sono presenti [14,15]. Inoltre, i tannini ossidati a chinoni dall'ossigeno singoletto potrebbero combinarsi con MeSH contrastando così la formazione di DMDS [15].

L'evoluzione del difetto di luce nel corso della conservazione del vino bianco non è nota. È necessario comprendere quali siano i cambiamenti a carico del vino bianco conservato al buio a seguito dell'esposizione alla luce e se il difetto permanga nel tempo.

Al fine di chiarire questi aspetti, nello studio presentato è stato valutato il difetto di luce nel vino bianco addizionato di RF e MET, esposto alla luce e successivamente conservato al buio per 24 mesi. Inoltre, è stato valutato l'eventuale effetto protettivo di alcuni antiossidanti, quali anidride solforosa, glutazione e tannino di castagno, singolarmente o in combinazione fra loro, che hanno portato ad una limitata comparsa del difetto di luce in soluzione modello [16].

2. Materiali e metodi

Un vino bianco giovane prodotto da uve Trebbiano (vendemmia 2016) è stato addizionato di RF (200 µg/L), non rilevata nel vino tal quale, e MET (4 mg/L) la cui concentrazione iniziale era pari a 5.62 ± 0.45 mg/L. Aliquote di vino bianco (400 mL), già contenente SO₂ (SO₂ totale: 80 ± 2 mg/L), sono state addizionate di un'ulteriore aliquota di anidride solforosa (SO₂; 20 mg/L), glutazione (GSH; 50 mg/L), assente nel vino tal quale, e tannino di castagno (T; 50 mg/L), singolarmente o in combinazione, come riportato in Tabella 1. Tali aliquote

Tabella 1. Piano sperimentale adottato nello studio. La dicitura “VB” indica il vino bianco addizionato di riboflavina (200 µg/L) e metionina (4 mg/L). *VB tq: vino bianco non addizionato di riboflavina (200 µg/L) e metionina (4 mg/L) e contenente anidride solforosa (80 ± 2 mg/L).

Trattamento	Antiossidante
VB tq*	Nessuna aggiunta
VB	Nessuno
VB + SO ₂	Anidride solforosa
VB + GSH	Glutazione
VB + SO ₂ + GSH	Anidride solforosa e glutazione
VB + T	Tannino di castagno
VB + T + SO ₂	Tannino di castagno e anidride solforosa
VB + T + GSH	Tannino di castagno e glutazione
VB + T + SO ₂ + GSH	Tannino di castagno, anidride solforosa e glutazione

sono state poste in 3 bottiglie chiuse ermeticamente (100 mL) ed esposte alla luce per 2 ore utilizzando una lampada fluorescente (6500 lm) con 6500 ° K di temperatura di colore. Successivamente, le bottiglie sono state conservate al buio per 24 mesi alla temperatura di 18 ± 2 °C. Analoghe aliquote non illuminate sono state mantenute al buio e conservate nelle stesse condizioni come controllo. Per tutti i campioni sono stati determinati: GSH, RF, MET ed il profilo amminoacidico, l'indice di polifenoli totali (IPT) a 280 nm, i flavonoidi (espressi come mg/L di catechina) ed il colore (assorbanza a 420 nm). Le determinazioni di GSH, RF, MET e gli amminoacidi (metionina, acido aspartico, acido glutammico, asparagina, serina, glutammina, istidina, treonina, arginina, alanina, tirosina, valina, fenilalanina, isoleucina, leucina, ornitina, lisina) sono state eseguite in UPLC-UV. Il colore, IPT e i flavonoidi sono stati determinati per via spettrofotometrica. La comparsa del difetto di luce è stata valutata sia sensorialmente che analiticamente mediante determinazione di MeSH e DMDS tramite SPME/GC-MS. Ciascuna condizione è stata preparata in triplicato.

Inoltre, è stata valutata l'eventuale influenza degli antiossidanti testati sulla formazione di sotolone. Le aggiunte degli antiossidanti sono state eseguite nel vino bianco seguendo lo stesso piano sperimentale riportato in Tabella 1 ed i campioni di vino sono stati conservati per 24 mesi alla temperatura di 18 ± 2 °C.

3. Risultati e discussione

Come atteso, nei campioni esposti alla luce la RF è risultata completamente degradata indipendentemente dalla presenza degli antiossidanti.

Per la MET, invece, la diminuzione è dipendente dalla formulazione di antiossidante aggiunta, ed è compresa tra 21% nella prova con GSH e SO₂ e 38% dove è stata addizionata SO₂ come unico antiossidante. Sono state osservate variazioni del profilo amminoacidico dipendenti dalla presenza di antiossidanti. In generale, la concentrazione di 6 amminoacidi, quali serina, acido aspartico, isoleucina, valina, alanina e lisina, è diminuita a seguito dell'esposizione alla luce in tutte le condizioni saggiate. Per altri amminoacidi, quali istidina, fenilalanina e tirosina, la diminuzione è influenzata dagli antiossidanti aggiunti; in particolare, l'ulteriore aggiunta di SO₂ e in

combinazione con i tannini porta a decrementi minimi e trascurabili. Questi risultati suggeriscono che altri amminoacidi possano fungere da donatori di elettroni per riportare la RF allo stato ridotto. Non solo, Min e Boff [17] riportano che l'ossigeno singoletto reagisce principalmente con 5 amminoacidi (triptofano, istidina, tirosina, metionina e cisteina). Pertanto, la diminuzione di istidina, tirosina e metionina potrebbe essere dovuta anche alla reazione con l'ossigeno singoletto. Mentre il triptofano non è stato rilevato in nessun campione, incluso il vino tal quale, i decrementi della concentrazione di cisteina osservati sono supportati da quanto indicato da Min e Boff [17]. La cisteina non è stata rilevata a seguito dell'illuminazione, eccetto per i campioni in cui era stato aggiunto GSH. Quest'ultimo, assente nel vino tal quale, potrebbe essere degradato a seguito dell'illuminazione portando alla liberazione di cisteina, presente in concentrazioni comprese tra 5.24 ± 0.04 mg/L e 7.69 ± 1.28 mg/L rispettivamente nei campioni VB + GSH e VB + T + SO₂ + GSH.

L'esposizione alla luce causa una perdita di GSH mediamente del 90% ($3.71 \pm 0.17 - 5.58 \pm 1.11$ mg/L residui rispettivamente nei trattamenti VB + GSH e VB + T + SO₂ + GSH). Il fatto che la quantità residua di GSH sia maggiore in presenza di tannini e di SO₂ suggerisce la loro attività scavenger dell'ossigeno e/o quencher dei composti fenolici con un effetto protettivo, seppur di piccola entità, nei confronti del GSH. Nei campioni conservati al buio il GSH residuo è circa il doppio ($5.82 \pm 0.29 - 9.42 \pm 0.47$ mg/L rispettivamente nei trattamenti VB + GSH e VB + T + SO₂ + GSH). Il forte decremento del GSH (-85% medio), probabilmente dovuto alla sua ossidazione [18], si evidenzia anche al buio. I tannini e maggiori concentrazioni di SO₂ hanno consentito di preservare maggiori quantità di GSH.

Le differenze dovute all'esposizione alla luce per IPT e flavonoidi sono trascurabili. Al contrario, il colore è risultato significativamente più giallo e meno imbrunito nei campioni esposti alla luce dato il minor valore di assorbanza a 420 nm. Ciò suggerisce che i fenomeni ossidativi, potenzialmente causa di imbrunimento, non sono favoriti dalla luce. Inoltre, la SO₂ ha svolto il maggior effetto protettivo nei confronti del colore se presente come unico antiossidante (0.059 ± 0.001 AU), seguita dal GSH, singolarmente ed in combinazione con SO₂ (0.072 ± 0.000 AU). In presenza di tannini, l'assorbanza a 420 nm è risultata superiore (0.098 ± 0.006 AU), ma comunque dimezzata rispetto ai campioni analoghi conservati al buio.

Quantità variabili di MeSH e DMDS erano presenti nei campioni di vino, dipendentemente dall'antiossidante aggiunto. Contrariamente a quanto osservato nella soluzione modello [16], il dimetiltrisulfuro non è stato rilevato. Nei campioni VB + T, VB + GSH, VB + SO₂ + GSH e VB + T + SO₂ MeSH e DMDS erano assenti o in concentrazione inferiore alla soglia di percezione. Tale risultato è supportato anche dall'analisi sensoriale: non sono state osservate differenze significative tra i vini così preparati. Il MeSH è rilevato oltre la soglia di percezione solo nei campioni VB e VB + SO₂, mentre il DMDS solo nel campione contenente i tre antiossidanti indagati. Non è possibile escludere che l'azione antiossidante di SO₂, se presente in concentrazioni intorno a 100 mg/L, possa limitare la capacità dei tannini nel contrastare la formazione del difetto di luce. Considerando i tre

antiossidanti aggiunti singolarmente, l'ordine di efficacia nel prevenire la formazione del difetto di luce è risultato tannino di castagno \geq glutazione $>$ anidride solforosa.

Il solotone è la molecola che causa l'invecchiamento ossidativo o atipico del vino bianco [19]. Studi precedenti hanno mostrato che impiego di preparati a base fenolica come possibili sostituti della SO₂ possa portare ad un incremento del contenuto di solotone [20]. Nelle condizioni sperimentali adottate, il solotone è stato rilevato in quantità trascurabili in tutte le condizioni saggiate. La maggiore concentrazione è stata osservata nel campione VB + T + SO₂ + GSH (2.53 ± 0.53 µg/L). Tale concentrazione è poco più della metà rispetto al campione privo di antiossidanti (3.94 ± 0.74 µg/L). In ogni caso, è possibile affermare che con nessuno degli antiossidanti saggiati emerge l'invecchiamento atipico dal momento che la concentrazione di solotone è risultata in tutti i casi inferiore alla soglia di percezione olfattiva (7–8 µg/L) nel vino bianco [21].

4. Conclusioni

I tannini idrolizzabili hanno mostrato di possedere un effetto protettivo verso la formazione del difetto di luce nel vino bianco. La contemporanea aggiunta di tannino e SO₂ ha prodotto effetti diversi dal solo tannino. I risultati ottenuti suggeriscono che la SO₂ non svolga un effetto protettivo contro la comparsa del difetto di luce in vino bianco nel corso della conservazione, contrariamente a quanto precedentemente osservato in soluzione modello [16]. L'impiego di tannini idrolizzabili prima dell'imbottigliamento potrebbe effettivamente prevenire la comparsa del difetto di luce. Al tempo stesso, i fenomeni ossidativi responsabili di alterazioni sensoriali non sono stati osservati. Prove future verranno eseguite in condizioni di produzione reali.

Il supporto economico di Piano di Sostegno alla Ricerca 2015/2017 – Linea 2 – Università degli Studi di Milano.

Riferimenti

- [1] A. Maujean, M. Haye, M. Feuillat, *Conn. Vigne Vin* **12**, 277 (1978)
- [2] M. Bekbölet, *J. Food Protec.* **53**, 430 (1990)
- [3] A.C. Clark, D.A. Dias, T.A. Smith, K.P. Ghiggino, G.R. Scollary, *J. Agric. Food Chem.* **59**, 3575 (2011)
- [4] B. Haye, A. Maujean, C. Jacquemin, M. Feuillat, *Conn. Vigne Vin* **11**, 243 (1977)
- [5] A. Maujean, N. Seguin, *Sci. des Alim.* **3**, 589 (1983)
- [6] D. Fracassetti, I. Vigentini, *Grapes and Wines-Advances in Production, Processing, Analysis and Valorization*, edited by, A.M. Jordão, F. Cosme (London, InTech Limited, 2017)
- [7] C.S. Foote, *Free Radicals in Biology*, edited by W.A. Pryor (New York, Academic Press, 1976)
- [8] P. Grant-Preece, C. Barril, L.M. Schmidtke, A.C. Clark, *Food Chem.* **243**, 239 (2018)
- [9] F. Mattivi, A. Monetti, U. Vrhovšek, D. Tonon, C. Andrés-Lacueva, *J. Chromatogr. A* **888**, 121 (2000)
- [10] P. Riberau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu, *Handbook of Enology* (Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 2006)

- [11] M.A. Santos, J.J. García-Ramírez, J.L. Revuelta, *J. Biol. Chem.* **270**, 437 (1995)
- [12] D. Fracassetti, M. Gabrielli, J. Encinas, M. Manara, L. Pellegrino, A. Tirelli, *Austr. J. Grape Wine Res.* **23**, 329 (2017)
- [13] U. Pichler, *L'Enotecnico* **32**, 57 (1996)
- [14] D. Fracassetti, S. Limbo, A. Tirelli, *L'Enologo* **11**, 89 (2017)
- [15] D. Fracassetti, S. Limbo, L. Pellegrino, A. Tirelli, *Food Chem.* (Non ancora pubblicato)
- [16] D. Fracassetti, S. Limbo, A. Tirelli, *Bio Web Conf.* **12**, 02016 (2019)
- [17] D.B. Min, J.M. Boff, *Compr. Rev. Foods Sci. F.* **1**, 58 (2002)
- [18] D. Fracassetti, C. Coetzee, A. Vanzo, D. Ballabio, W.J. du Toit, *J. Enol. Vitic.* **34**, 156 (2013)
- [19] V. Lavigne, A. Pons, P. Darriet, D. Dubourdieu, *J. Agric. Food Chem.* **56**, 2688 (2008)
- [20] D. Fracassetti, M. Gabrielli, C. Costa, F.A. Tomas-Barberan, A. Tirelli, *Food Control* **60**, 606 (2016)
- [21] E. Guichard, T.T. Pham, P. Etiévant, *Chromatographia* **37**, 539 (1993)