

LAFFORT OENOLOGIE - INFO

NUMERO 3 - LUGLIO 2000



SOMMARIO

1. Aspetti generali

2. Origine dei tannini

3. Caratteristiche

4. Ruolo dei tannini in enologia

5. Combinazioni antociani/tannini

6. Tannini Laffort

TANNINI AD USO ENOLOGICO

1. ASPETTI GENERALI

I tannini comunemente utilizzati in enologia appartengono a due gruppi:

Tannini idrolizzabili che si possono distinguere in gallotannini, la cui idrolisi acida libera acido gallico, ed ellagitannini, la cui idrolisi acida libera acido ellagico.

Tannini condensati (a cui appartengono anche i tannini dell'uva) detti anche tannini proantocianidici, la loro idrolisi acida libera una antocianina.

I tannini idrolizzabili possiedono numerosi gruppi ossidrilici (OH) suscettibili di essere ossidati, ciò li rende nel complesso molto ossidabili, quindi con un forte potere antiossidante nei confronti delle altre molecole presenti nel mezzo.

Le forme polimerizzate dei tannini idrolizzabili non sono solubili pertanto non rientrano nelle preparazioni commerciali di tannini.

I tannini condensati sono costituiti da catene di flavan-3-olo, originate grazie alla formazione di legami C4-C6 o C4-C8, oppure per formazione di un ponte etile formato in seguito all'ossidazione dell'alcool etilico in aldeide acetica.

Le interazioni dei tannini con le proteine e con gli altri composti sono in parte legate alla formazione di cariche elettronegative dovute alla proprietà di queste molecole di delocalizzare gli elettroni sull'anello fenolico.

In seguito ad ossidazione del gruppo fenolico si ha la trasformazione di funzioni alcoliche in funzioni chetoniche, ciò comporta la diminuzione dell'elettronegatività della molecola, quindi la diminuzione della reattività dei tannini con le proteine e l'abbassamento della sensazione di astringenza. E' quello che accade ad esempio durante la maturazione ossidativa del vino in barriques o durante la maturazione in presenza di microossigenazione.

Per quanto riguarda le reazioni dei tannini con le proteine é stato visto che la carica elettronegativa globale di un tannino proantocianidico é più alta nel caso di un pentamero piuttosto che di un dimero.

Ciò ha per conseguenza una più debole reattività, dunque una minore astringenza, dei tannini a basso peso molecolare in confronto ai tannini più condensati. In effetti i dimeri alla degustazione possiedono un sapore più acido che astringente, mentre i pentameri hanno un carattere molto più astringente.

I tannini ellagici risultano poco astringenti, mentre i tannini gallici sono relativamente astringenti.

Per uno stesso polimero, ad esempio un pentamero, la sua reattività nei confronti delle proteine risulta maggiore se tutti i carboni sono a carica elettronegativa. Per contro se questa molecola é parzialmente ossidata, la sua carica elettronegativa complessiva diminuisce e la sua reattività con le proteine anche.

Un altro fenomeno che fa diminuire la reattività dei tannini nei confronti delle proteine é rappresentato dal « rivestimento » da parte dei polisaccaridi e dei composti pectici. Questo « rivestimento » dei tannini ha per conseguenza l'isolamento delle cariche negative che reagiscono meno facilmente con quelle positive delle proteine.

Esiste poi un'altra via che conduce alla diminuzione della reattività dei tannini con le proteine. Consiste nel ripiegamento su stessi dei tannini a catena più lunga, il che induce il mascheramento delle cariche. In effetti é stato constatato che la reattività dei tannini nei confronti delle proteine aumenta costantemente passando da dimeri fino a decameri, per poi diminuire quando il grado di polimerizzazione sale ulteriormente.

2. ORIGINE DEI TANNINI

I gallotannini possono provenire da legno di mimosa, da noci di galle (ipertrofia di tessuti vegetali generata dalla puntura di un insetto), da frutti come il mirabolano.

Gli ellagitannini derivano essenzialmente dal legno di rovere o di castagno.

I tannini condensati o proantocianidici sono in generale estratti a partire da vinaccioli, da vinacce o da legni esotici (Quebracho).

Sembra che l'origine del legno non sia una garanzia di qualità, le differenze qualitative dipendono soprattutto dall'età degli alberi, dalle zone di provenienza e dal tipo di estrazione effettuata.

Per quanto riguarda i tannini enologici, l'estrazione è realizzata solitamente con acqua o con vapore ed in piccola parte anche con alcool o con soluzioni idroalcoliche.

Il tipo di solvente utilizzato al momento dell'estrazione, la temperatura a cui viene fatta e la durata condizionano la solubilità ma anche la ricchezza polifenolica degli estratti. In effetti un tannino estratto con acqua risulta particolarmente solubile in acqua, per contro quello estratto con acqua calda rischia di essere parzialmente insolubile in acqua fredda.

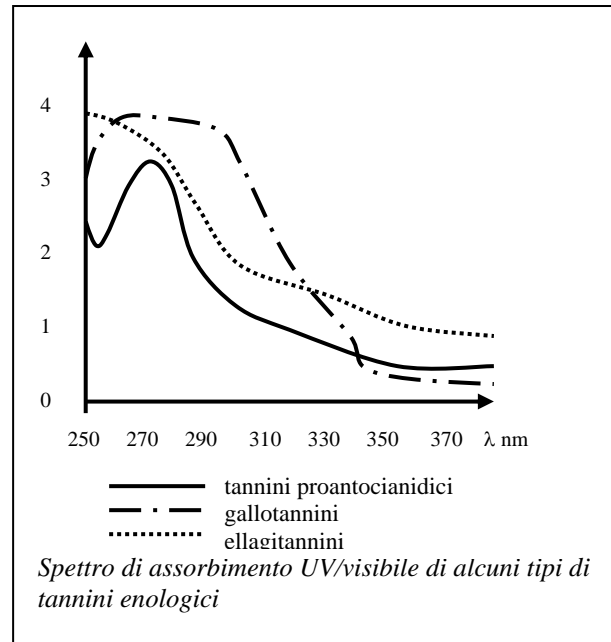
Esistono differenti metodi per la caratterizzazione dei tannini, il tracciamento dello spettro di assorbimento per spettrofotometria UV/visibile permette di determinare molto rapidamente la natura dei tannini.

I gallotannini hanno un'assorbanza che aumenta da 250 nm fino a 275-280 nm, poi diminuisce fino al visibile.

Gli ellagitannini presentano uno spettro decrescente da 250 nm fino al visibile.

I tannini condensati presentano una diminuzione dell'assorbanza da 250 fino a 260 nm circa, poi questa aumenta fino ad un massimo di 280 nm per diminuire in seguito fino al visibile.

Questo metodo semplice permette in alcuni casi di determinare anche la composizione di miscele di tannini in quanto lo spettro di assorbimento di una miscela corrisponde praticamente alla somma delle curve caratteristiche dei singoli tannini.



3. CARATTERISTICHE

Le caratteristiche dei tannini dipendono dunque :

- ✓ Dalla natura chimica (tannini gallici, ellagici o proantocianidici)
- ✓ Dal grado di ossidazione
- ✓ Dal grado di polimerizzazione (per i tannini condensati)
- ✓ Dalla tecnica di estrazione e dal tipo di solvente
- ✓ Dall'origine botanica.

Gli estratti a base di gallotannini hanno un colore bianco crema o giallo pallido. L'odore in soluzione è relativamente neutro, in certi casi si sente un odore di solvente o di vernice. Sono tannini relativamente astringenti, con una certa amarezza legata alla presenza di acido digallico.

Gli ellagitannini hanno in generale colore marrone più o meno chiaro con un odore di legno caratteristico più o meno intenso. La loro astringenza è debole con una amarezza più o meno marcata a seconda che si tratti di estratti di rovere o di castagno. Gli ellagitannini di castagno sono più ricchi in acido digallico responsabile di una maggiore amarezza.

I tannini proantocianidici sono di colore marrone o rosso scuro, il colore dipende essenzialmente dalla provenienza, rosso per gli estratti di uva, marrone per gli estratti di legni esotici, a volte tendono all'aranciato se si tratta di estratti di corteccia di pino marittimo. Solitamente risultano molto astringenti e poco amari.

A seconda dell'origine botanica dei tannini, della loro localizzazione sulla pianta e dell'età della pianta da cui vengono estratti, si hanno differenti livelli di concentrazione in tannini.

Se si considerano ad esempio differenti varietà di rovere, *Q. robur*, *Q. petrae*, *Q. alba* ed il castagno la concentrazione in ellagitannini espressa in mg per g di legno cambia notevolmente

	Q. robur	Q. petrae	Q. alba	C. sativa
ellagitannini mg/g di legno	122	85	45	137

La concentrazione cambia anche in funzione della parte di pianta da cui i tannini sono estratti.

	corteccia	alburno	cuore
ellagitannini mg/g di legno	tracce	45	102

4. RUOLO DEI TANNINI IN ENOLOGIA

L'impiego dei tannini nel trattamento del surcollaggio dei vini è noto da tempo, così come la loro azione benefica sulla stabilità proteica. In letteratura si trovano molte altre proprietà legate ai tannini che possono risultare interessanti in vinificazione.

In natura i tannini condensati presenti nell'acino rappresentano una forma di difesa nei confronti dei microrganismi, in particolare della *Botrytis cinerea* che produce un enzima ossidativo, la laccasi, che è in parte inibito dai tannini.

I tannini hanno anche la capacità di formare con i metalli dei chelati. Questi complessi tendono a precipitare eliminando parte dei metalli in eccesso. Nei vini i tannini permettono di mantenere un potenziale di ossidoriduzione elevato, che favorisce la scomparsa di composti solforati responsabili di sentori di ridotto.

Queste proprietà sono comuni un po' a tutti i tipi di tannini (idrolizzabili o condensati), che però in funzione della loro natura danno, a seconda degli impieghi, risultati differenti.

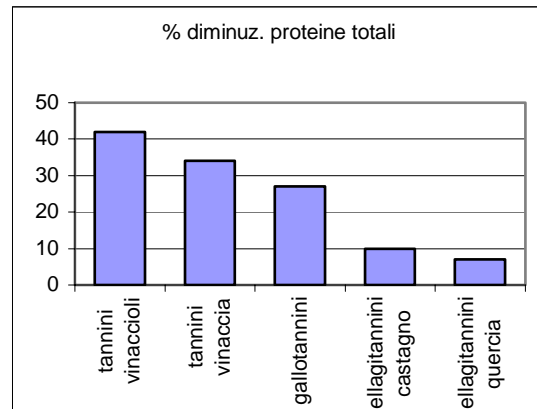
Risultati differenti si hanno ad esempio nel caso della **stabilizzazione proteica**.

A questo proposito sono state condotte prove facendo reagire la stessa quantità di tannini differenti con la stessa quantità di gelatina, procedendo poi ad una misura della torbidità sviluppata. I tannini proantocianidici provenienti dai vinaccioli risultano essere i più reattivi, quelli provenienti dalla vinaccia sono molto reattivi ma meno dei precedenti, i gallotannini risultano ancora

meno reattivi, mentre i tannini ellagici, di qualunque origine sono i meno reattivi in assoluto.

Anche misurando la diminuzione di proteine totali in uno stesso vino si è visto che i tannini proantocianidici sono quelli che inducono la maggiore precipitazione di proteine, seguono i gallotannini ed infine gli ellagitannini.

Se ne deduce che per la stabilizzazione proteica dei vini o per facilitare un collaggio è preferibile usare tannini proantocianidici, o al limite nei vini bianchi dei gallotannini che sono meno colorati.



Studi specifici condotti sul **potere antiossidante** dei tannini, hanno messo in evidenza che la catechina, elemento di base dei tannini proantocianidici, ha un potere antiossidante 5 volte superiore all'acido ascorbico utilizzato correntemente a questo scopo in enologia e molto superiore alla SO₂, da sempre considerata un forte antiossidante.

Per quanto riguarda l'interazione con l'acido ascorbico differenti prove hanno dimostrato che esso agisce in maniera addizionale con le catechine, ossia una miscela ac. ascorbico/catechina rivela un potere antiossidante pari alla somma dei poteri antiossidati dei singoli composti.

Prove analoghe condotte invece con SO₂ e miscele di SO₂ e catechine hanno dimostrato che in presenza di catechine si ha un'azione sinergica, il potere antiossidante di una miscela dei due è molto superiore alla semplice somma dei poteri antiossidanti imputabili ai singoli composti.

Per quanto riguarda l'**inibizione della laccasi** le sperimentazioni eseguite hanno evidenziato che il maggior potere inibitore di questa attività è dato, dopo la SO₂, dai gallotannini a cui seguono in ordine decrescente gli ellagitannini ed i tannini proantocianidici; in termini invece di protezione del colore i tannini a maggiore effetto sono i tannini proantocianidici a cui seguono i gallotannini ed i tannini ellagici, la SO₂ non ha nessun effetto protettivo.

I tannini possono avere una certa influenza sui composti responsabili dei **sentori di ridotto** dei vini, in ambiente acido si sviluppano infatti numerose reazioni che conducono alla combinazione dei tioli e dei tannini. Diverse esperienze in questo senso hanno messo in evidenza che in assenza di ossigeno i tannini proantocianidici, ma soprattutto i tannini ellagici provocano una diminuzione apprezzabile di tioli, nell'ordine del 25 - 50%. Questo effetto è accentuato dalla presenza di ossigeno, con una diminuzione dell'ordine di 50 - 85 % dell'etantiolo iniziale. Questa proprietà può dunque essere sfruttata per limitare l'accumulo di tioli nei vini nel corso della conservazione.

5. COMBINAZIONI ANTOCIANI TANNINI

In una soluzione sintetica al 12% vol di alcool, con 5 g/l di acido tartarico e pH 3,2 viene addizionata una dose di 200 mg/l di malvidina 3 monoglucoside.

Una parte di questa soluzione viene lasciata tale quale e costituisce il testimone, ad un'aliquota vengono aggiunti 600 mg/l di tannini ellagici (TE), ad un'altra aliquota vengono aggiunti 600 mg/l di tannini proantocianidici (TP), ad un'ultima frazione sono aggiunti 600 mg/l di tannini proantocianidici + 200 mg/l di tannini ellagici (TPE).

Tutti i campioni sono posti in ambiente leggermente ossidante, vengono eseguite misure, per cromatografia ad alta precisione su strato sottile, del grado di combinazione degli antociani nel corso del tempo.

Sul testimone che contiene il 100% di antociani liberi in soluzione sintetica ad inizio dell'esperienza, si osserva la comparsa di antociani combinati malgrado l'assenza di tannini. Si può ragionevolmente pensare alla combinazione degli antociani tra loro grazie alla comparsa, in ambiente leggermente ossidato, di aldeide acetica suscettibile di creare un ponte etile tra le due molecole di antociani.

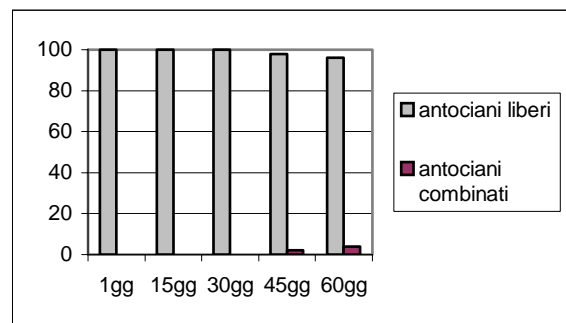
Sul campione dove sono stati addizionati i tannini ellagici (TE) non si evidenziano differenze significative con il testimone, ed i pochi antociani combinati potrebbero rappresentare delle associazioni tra antociani, come nel caso del testimone.

Sul campione ove sono stati addizionati i tannini proantocianidici (TP) si ha una differenza significativa con il testimone, il livello di antociani combinati che si registra è certamente frutto delle combinazioni tra antociani e tannini. Si tratta di combinazioni stabili in aumento nel tempo. Queste

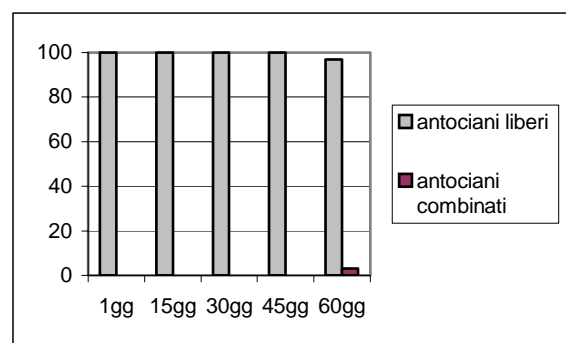
reazioni sono certamente favorite da un ambiente ossidativo e dalla presenza di aldeide acetica.

Sul campione su cui sono stati aggiunti entrambi i tipi di tannini la differenza con il testimone è ancora più grande. L'aumento non può certamente essere attribuito a combinazioni con i tannini ellagici, si tratta dunque di una migliore combinazione tra antociani e tannini proantocianidici. Questo potrebbe essere spiegato dal fatto che mentre in ambiente ossidativo sia gli antociani che i tannini proantocianidici tendono ad essere ossidati e a degradarsi o a perdere reattività, in presenza di ellagitannini sono più protetti, cioè ne permetterebbe una maggiore combinazione. Inoltre molti autori sostengono che gli ellagitannini sono catalizzatori della formazione di aldeide acetica, il che contribuisce indirettamente alla formazione dei legami tannini-antociani.

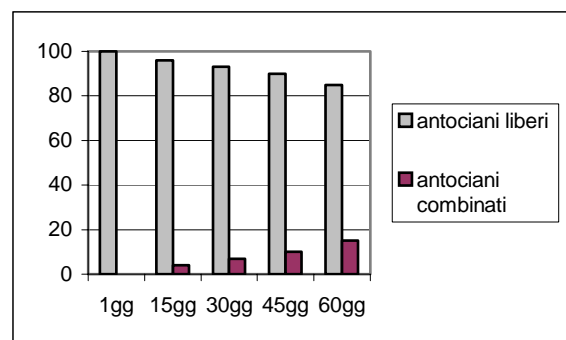
Testimone



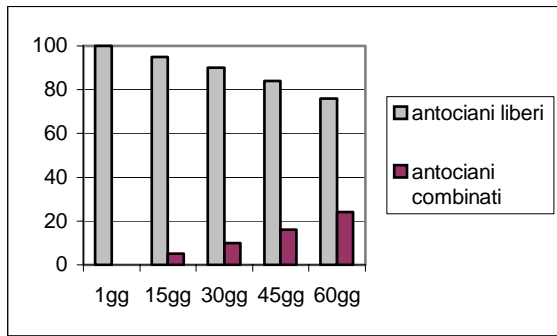
TE



TP



TPE



I tannini accanto alla capacità di combinarsi con le proteine che li rende idonei ad essere utilizzati per i trattamenti di surcollaggio e di stabilizzazione proteica possiedono anche altre proprietà estremamente interessanti in vinificazione e affinamento dei vini, quali antiossidante, stabilizzazione del colore, abbattimento dei sentori di ridotto, oltre ad esercitare un ruolo secondario sulla struttura e aroma dei vini.

6. TANNINI LAFFORT

NOME	COMPOSIZIONE	CARATTERISTICHE	UTILIZZAZIONE	DOSAGGIO
TANIN VR SUPRA	proantocianidico + ellagico	combinazione con antociani, reattivo con proteine, protezione da ossidazione	(specifico per vini rossi)	15-50 g/hl
			inibizione delle laccasi fissazione degli antociani stabilizzazione del colore su uve poco mature	10-30 g/hl
BIOTAN	proantocianidico	combinazione con antociani, reattivo con proteine, protezione da ossidazioni struttura	(per vini rossi, rosati, bianchi) fissazione degli antociani stabilizzazione del colore su uve poco mature ristrutturante vini poveri di tannini	5-15 g/hl 10-20 g/hl 15-30 g/hl
TANIN GALALCOOL	gallotannino	complessante ossidabile mediamente attivo nei confronti delle proteine	(soprattutto per vini bianchi) eliminazione leggera torbidità proteica miglioramento della struttura - travaso spumanti eliminazione odori di ridotto vendemmie bottrizzate	5-10 g/hl 2-4 g/hl 3-5 g/hl 5-10 g/hl
TAN'COR	ellagico + proantocianidico	complessante ristrutturante, stabilizza colore	(vini rossi) miglioramento del corpo e delle struttura stabilizzazione del colore	10-30 g/hl
TAN'COR GRAND CRU	ellagico + proantocianidico	conferisce corpo/struttura stabilizza colore	(vini rossi) affinamento in botti o vasche stabilizzazione del colore	15-45 g/hl
TANIN DE CHENE	ellagico	ossidabile, complessante, struttura, aroma	(rossi e bianchi) miglioramento corpo e struttura	4-8 g/hl r 2-5 g/hl b
QUERTANIN	ellagico	molto complessante, ossidabile, poco reattivo con proteine	(ristrutturazione vini bianchi e rossi) miglioramento corpo e struttura eliminazione odori di ridotto affinamento in vasche	3-5 g/hl
TANIN PLUS	ellagico	ossidabile, struttura, complessità	(rossi e bianchi) miglioramento del corpo e dei caratteri aromatici	3-5 g/hl