

l'Enologo

DAL 1893 LA VOCE DELLA CATEGORIA

MENSILE DELL'ASSOCIAZIONE ENOLOGI ENOTECNICI ITALIANI. ORGANIZZAZIONE NAZIONALE DI CATEGORIA DEI TECNICI DEL SETTORE VITIVINICOLO - N° 3 MARZO 2018



SAREMO A VINITALY
CON IL VINO E IL LIBRO DEI VITIGNI D'ITALIA



ASSOENOLOGI
IL VINO PER CULTURA E PROFESSIONE

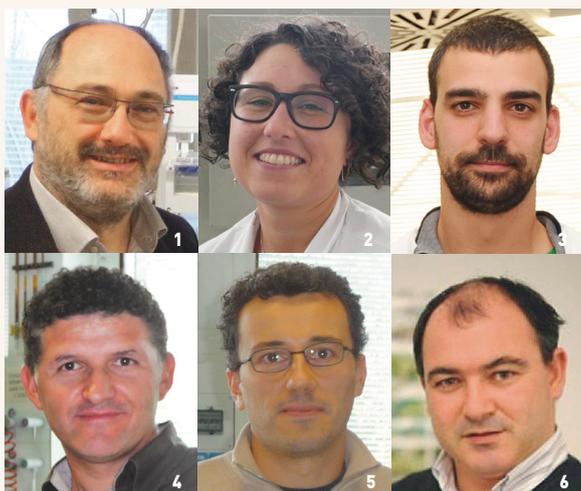
RESISTENTI BIANCHI E ROSSI

PRIMI DATI DA ESPERIENZE TARENTINE

SULLA CONCENTRAZIONE NEI VINI

DI SHIKIMICO E FLAVONOIDI

Vari vitigni dotati di una qualche resistenza ai funghi sono ormai inseriti nel registro nazionale delle uve da vino. Si è quindi indagata la variabilità di caratteristiche compositive di interesse enologico di vini bianchi (Solaris, Helios, Muscaris, Souvignier Gris, Bronner, Aromera) e rossi (Cabernet Cantor, Cabernet Carbon, Cabernet Cortis, Monarch, Prior, Regent, Cabino) da uve ibridate per lo più a Friburgo e coltivate in Trentino. I dati relativi ad acido shikimico, tannini e antociani sono discussi anche rispetto a riferimenti di letteratura per vinifere tradizionali.



Di
Giorgio Nicolini¹
Laura Barp²
Tomás Román³
Roberto Larcher⁴
Mario Malacarne⁵
Maurizio Bottura⁶
Francesco Tait
Federico Battisti
Michelle Stedile Mereles
Riccardo Battistella

Fondazione Edmund Mach (FEM),
 Centro Trasferimento Tecnologico
 San Michele all'Adige (TN)

INTRODUZIONE

- In Europa la viticoltura occupa circa il 3,3% della superficie agricola totale, ma è responsabile del 60-65% dei pesticidi usati. Anche dalla piena consapevolezza di questa situazione scaturisce il fatto che diversi produttori, non solo biologici o biodinamici, stanno concentrando la loro attenzione sulle varietà cosiddette resistenti o per lo meno tolleranti alle principali avversità fungine della vite, principalmente oidio e peronospora.
- Le caratteristiche di produzione e di resistenza di queste varietà, ottenute dopo lunghi percorsi di ibridazione, sono già state ben studiate in diversi contesti ambientali dai loro costitutori, specialmente nel mondo di lingua tedesca e

francesi (www.vivc.de; www.innovitis.eu/tl_files/InnoVitis/pdf/Datenblaetter%20italienisch/Aromera.pdf; www.wbi-bw.de/pb/,Lde_DE/Startseite/Fachinfo/Pilz-zwiderstandsfaehige+Keltertraubensor-ten?QUERYSTRING=PIWI).

- Per contro, le caratteristiche enologiche - pur con qualche eccezione (Liu *et al.* 2015) - non sono state studiate altrettanto approfonditamente e mancano in particolare studi mirati sulla variabilità della composizione chimica indotta dalle tecniche di vinificazione. In relazione al recente inserimento di diverse di queste cultivar nel Registro Nazionale delle Varietà di Vite e all'autorizzazione all'uso nella produzione di alcuni vini a Igp, rimanendo peraltro vietato l'uso nelle DOC, nel presente lavoro vengono ripor-

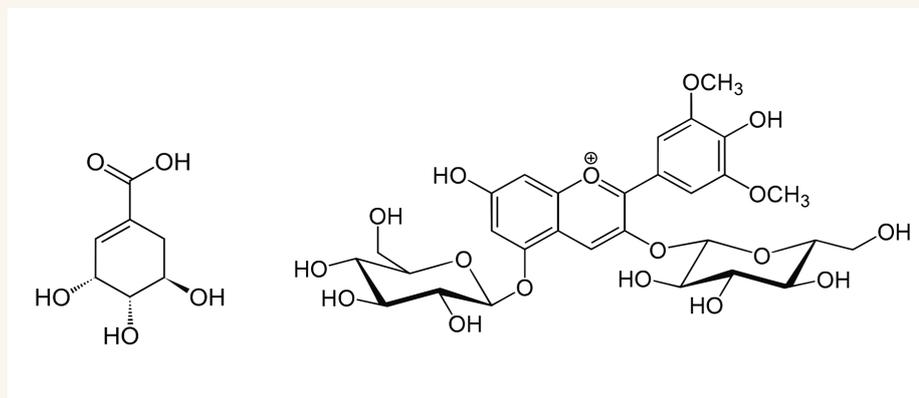
tate informazioni relative alla variabilità di alcune caratteristiche chimico-compositive di interesse enologico dei vini.

- In particolare, l'attenzione si è concentrata in primo luogo sull'acido shikimico (**Fig. 1**) presente nei bianchi. Successivamente ci si è interessati alla composizione polifenolica dei vini da varietà resistenti a bacca rossa, concentrandosi sulle frazioni tanniche nonché sugli antociani mono e diglucosidi, in considerazione dei limiti di legge tuttora vigenti rispetto a questi ultimi.

MATERIALI E METODI

- Tutte le attività - sia di coltivazione delle uve che di vinificazione in scala semi-industriale, di analisi chimica ed elabora-

Fig. 1 - Acido shikimico (sx.) e malvidina-3,5-diglucoside (dx.)



zione statistica - sono state realizzate presso le strutture o sotto la direzione del Centro Trasferimento Tecnologico della Fondazione Edmund Mach a San Michele all'Adige (TN).

L'acido shikimico nei bianchi

● L'acido shikimico è stato misurato in HPLC secondo il metodo ufficiale (OIV-MA-AS313-17: R2004) nei vini di 7 varietà ibride bianche (Aromera, Bronner, Helios, Johanniter, Muscaris, Solaris, Sauvignier Gris) raccolte, ove disponibili in Trentino nelle vendemmie tra il 2014 e il 2016, in diversi vigneti tra i 180 e i quasi 900 m s.l.m.. Queste uve sono

state processate con tecnica standardizzata che ha previsto pigiadiraspatura, pressatura (3,5 bar), solfitazione (35 mg/L), illimpidimento statico (10°C x 24 h), inoculo (EC-1118, 20 g/hL), fermentazione (18-20°C), travaso, solfitazione, conservazione a 4°C fino all'analisi, 2 mesi più tardi. Inoltre, l'acido shikimico è stato analizzato anche in vini ottenuti da 11 campioni di uve di diverse varietà ibride, ciascuna elaborata con 4 tecniche di vinificazione (3 in bianco e 1 in rosso), caratterizzate da estrazioni crescenti: pressatura diretta (codificata come "base spumante"), pigiadiraspatura e pressatura ("tradizionale"), macerazione pre-fermentativa di 4 ore

("macerazione") e vinificazione in rosso con rimontaggi quotidiani per 7 giorni ("in rosso").

Polifenoli nei rossi

● Quattro varietà di uve a bacca rossa (Cabernet Cantor, Cabernet Carbon, Monarch e Prior) coltivate in via sperimentale in Trentino in 2 vigneti (Navicello, 170 m s.l.m.; Telve, 470 m s.l.m.) sono state raccolte nel 2015, e vinificate in scala semi-industriale con 2 tempi di macerazione (7 e 21 giorni) e 2 repliche per vinificazione; anche uve Cabernet Cortis provenienti da 3 vigneti sono state processate nella stessa vendemmia, secondo le citate procedure di vinificazione. Nessun prodotto chiarificante o trattamento proteico o proteico-simile è stato utilizzato nel corso della vinificazione. Le diverse frazioni polifenoliche sono state misurate per spettrofotometria (Di Stefano *et al.*, 1989) mentre il profilo degli antociani di 7 varietà (Baron, C.Cantor, C.Carbon, C.Cortis, Monarch, Prior e Regent) è stato analizzato per HPLC modificando adeguatamente (Barp *et al.* 2018) il metodo proposto da Castia *et al.* (1992) per ottenere la quantificazione delle antocianine mono- e di-glucosidi (non-esterificate, acetilate e p-cumarate) in un'unica corsa cromatografica.

Fig. 2 - Concentrazione media e deviazione standard di acido shikimico in vini bianchi genuini di varietà tradizionali (in giallo) e resistenti (in grigio) secondo quanto riportato in letteratura (Versini *et al.* 2003; Carinci 2014; Román *et al.* 2018). Tra parentesi la numerosità campionaria

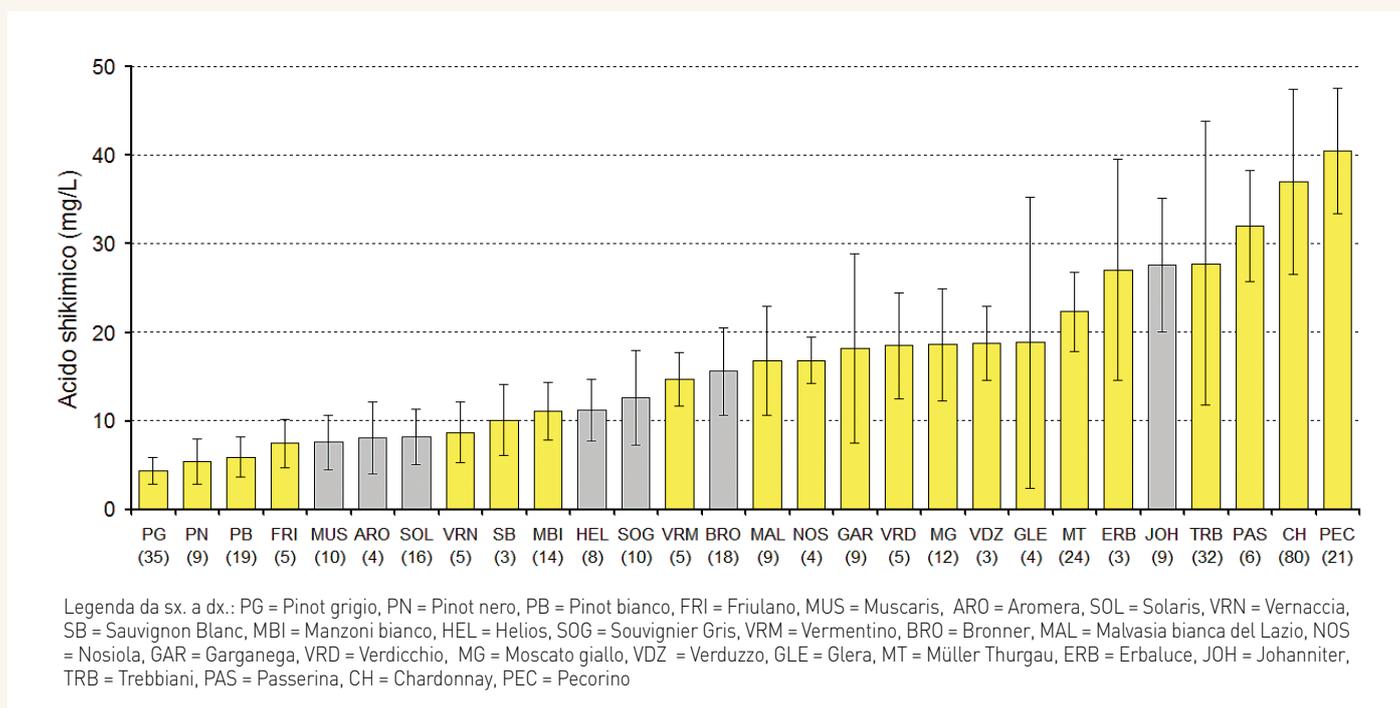


Fig. 3 - Evoluzione della concentrazione di acido shikimico in funzione della tecnica macerativa applicata. Valori medi (n=11) normalizzati, fatta 100 la concentrazione della tecnica per pressatura diretta delle uve, tipo base spumante

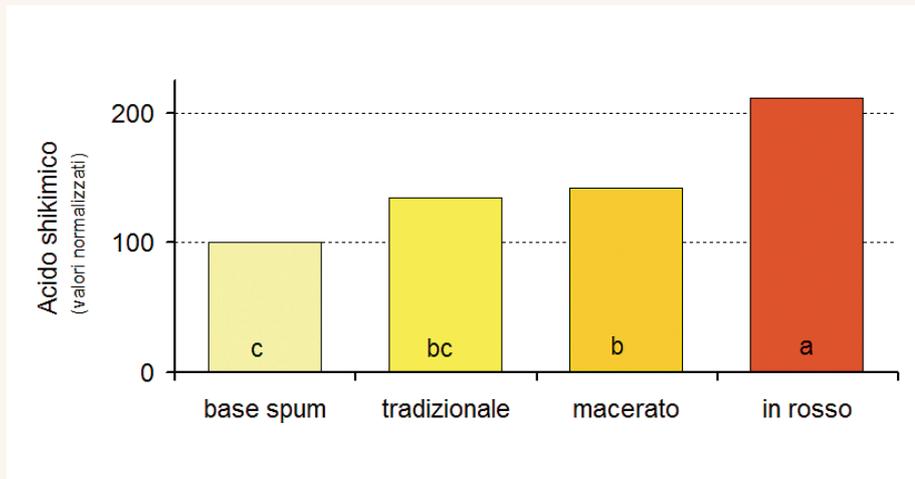
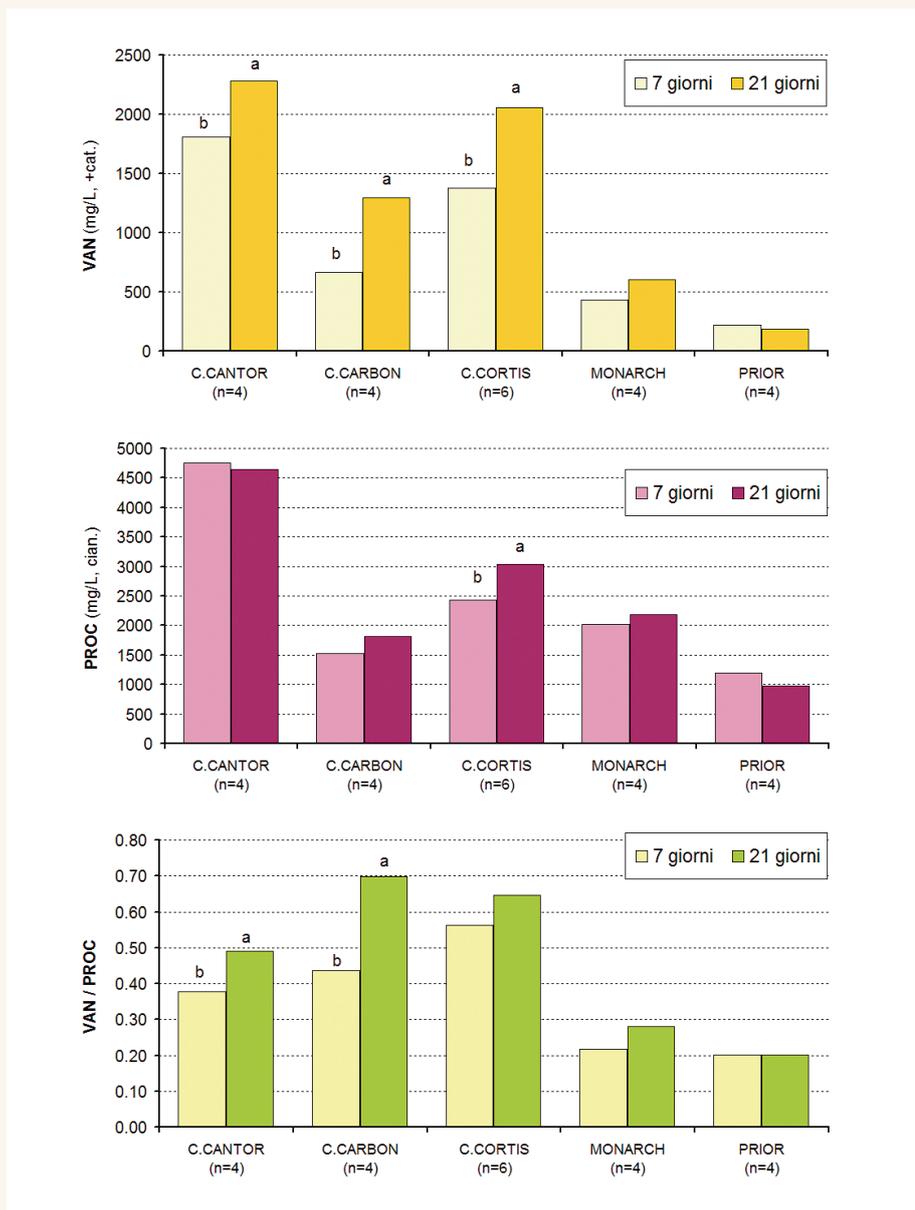


Fig. 4 - Quadro tannico dei vini in relazione alla durata della macerazione e la varietà



RISULTATI DISCUSSIONE

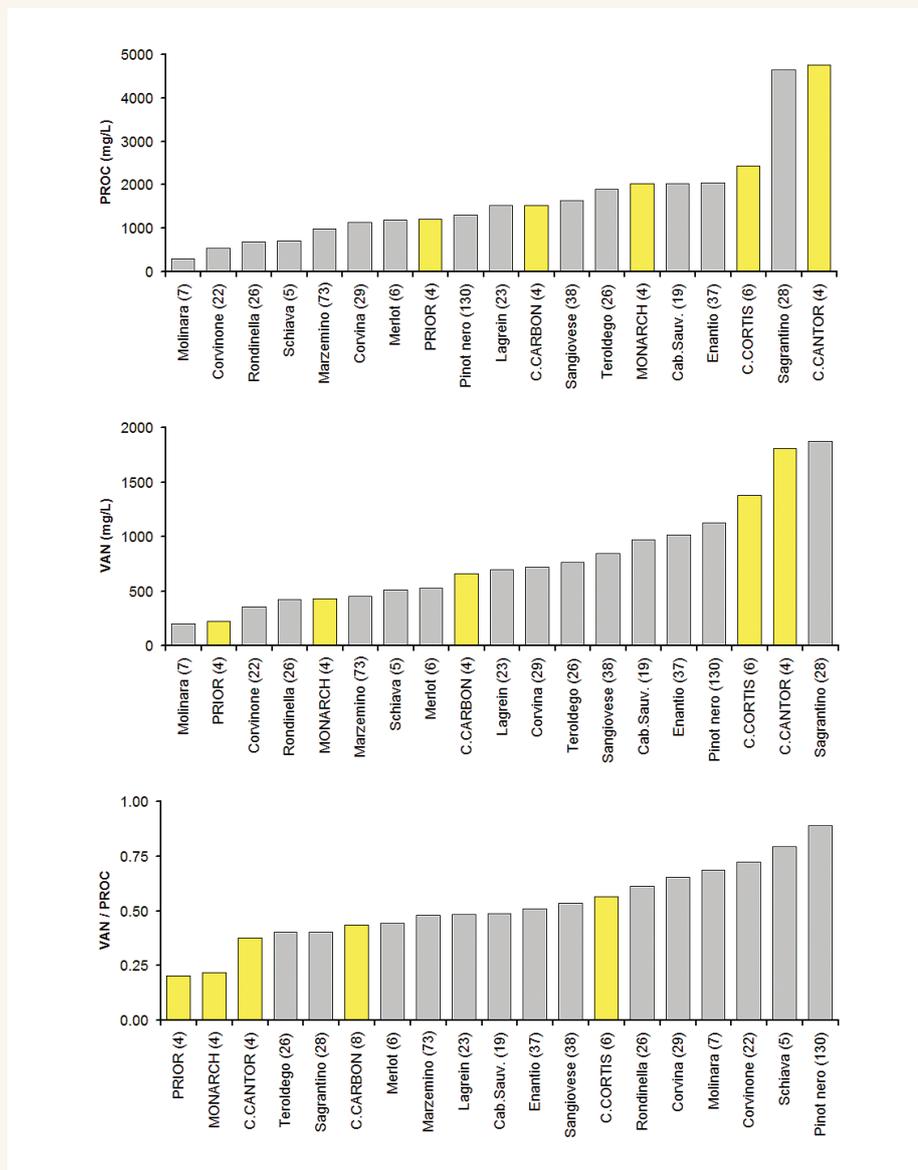
L'acido shikimico nei bianchi

Com'è noto, l'acido shikimico può talora costituire un interessante strumento di differenziazione varietale (Symonds e Cantagrel 1982; Etievant *et al.* 1989; Holbach *et al.* 2001), ad esempio tra vini Pinot grigio e Chardonnay (Pisoni 2001; Versini *et al.* 2003), e solitamente fornisce prestazioni discriminative migliori in associazione ad altri parametri compositivi in uve (Tamborra e Esti 2010) e vini (Chabreyrie *et al.* 2008). Tra il 2014 e il 2016 è stato condotto uno studio che potremmo definire in qualche modo "epidemiologico" sul contenuto di acido shikimico nei vini delle varietà ibride ove coltivate e disponibili in Trentino. La distribuzione non normale e bilanciata dei campioni nel corso degli anni e delle parcelle rende necessario commentare con cautela i dati riportati nella **Fig. 2** nella quale precedenti dati di letteratura (Versini *et al.* 2003; Carinci 2014) sono stati integrati da più recenti nostre acquisizioni (Román *et al.* 2018) relative anche a vini bianchi monovarietali da *vinifera*. Tuttavia, per quanto riguarda le varietà resistenti vinificate in bianco, Solaris e Muscaris - nelle quali la rappresentatività del campione era maggiore per numerosità, distribuzione tra le annate e localizzazione delle parcelle disponibili - sembrano realmente caratterizzarsi per un contenuto limitato di acido shikimico, considerando che - anche nel caso delle vinificazioni in rosso - questo acido non superava i 15 mg/L. Viceversa, Johanniter pare essere caratterizzato da un valore di concentrazione tendenzialmente medio-alto.

Shikimico e macerazione

La **Fig. 3** riporta la concentrazione di acido shikimico nei vini in funzione della tecnica di vinificazione applicata. Pare interessante osservare che, rispetto a un processo di ammostatura di uva intera come tipicamente avviene nella produzione dei vini base spumante, la concentrazione media (n=11) dello shikimato aumenta in modo statisticamente significativo (Anova, effetti principali; test LSD di Fisher, $p < 0.05$) approssimativamente del 30%, 40% e 110%, rispettivamente per le

Fig. 5 - Confronto a parità di tecnica di vinificazione tra la dotazione tannica di vini da varietà resistenti e di varietà tradizionali riportate in letteratura (Mattivi e Nicolini 1997).



vinificazioni tradizionali con pigiadiraspatura e pressatura, per quelle con macerazione prefermentativa breve e per quelle con vinificazione in rosso.

Tannini dei rossi resistenti

● **Effetto della macerazione.** La Fig. 4 riporta l'effetto della varietà e della durata della macerazione fermentativa sulla composizione tannica dei vini. Senza fare considerazioni di tipo statistico che non appaiono coerenti con la disponibilità campionaria, si può tuttavia osservare come il valore medio dell'indice delle proantocianidine totali (PROC), maggiormente correlato ai tannini a maggior peso molecolare, segua questo ordine

di concentrazione decrescente: C.Cantor → C.Cortis → Monarch → C.Carbon → Prior. Per l'indice di vanillina (VAN), più correlato al tannino a basso peso molecolare, tale ordine è: C.Cantor → C.Cortis → C.Carbon → Monarch → Prior mentre relativamente all'indice di condensazione dei tannini VAN/PROC, lo stesso ordine è: C.Cortis → C.Carbon → C.Cantor → Monarch → Prior.

● **Confronti con vitifere.** In Fig. 5, i valori misurati nei vini da ibridi resistenti sono riportati congiuntamente a quelli di letteratura (Mattivi e Nicolini 1997) relativi a vini monovarietali da *Vitis vinifera* ottenuti presso la stessa cantina sperimentale della Fondazione E. Mach a San Michele all'Adige con analoghe dotazioni stru-

mentali e approcci di vinificazione (7 giorni di macerazione). In prima battuta, dal confronto con i vini da vitifera quelli ottenuti da C.Cantor e C.Cortis paiono caratterizzarsi per una rilevante, benché diversa tra loro, dotazione tannica. Escludendo il C.Cortis, nel complesso i vini da vitigni resistenti sembrerebbero qui caratterizzarsi per indici di condensazione dei tannini tendenzialmente bassi.

● **Considerazioni tecnologiche.** Indipendentemente da un eventuale significato statistico che la disponibilità campionaria non permette di valutare, i dati acquisiti relativi alle componenti tanniche dei vini suggeriscono comunque alcune prime considerazioni distinte per varietà; considerazioni che, peraltro, necessiteranno di doverose conferme.

● Il Cabernet Cantor sembra avere un contenuto di tannino estremamente elevato, caratterizzato da frazioni di alto peso molecolare, localizzate principalmente nelle bucce ed estratte rapidamente; in termini di contenuto di tannino, l'estensione della macerazione non sembra essere tecnologicamente molto utile.

● Il Cabernet Carbon sembra avere un contenuto tannico totale medio, in cui la frazione a basso peso molecolare sembra essere considerevole, con una prolungata estrazione dei semi.

● Il Cabernet Cortis sembra caratterizzarsi per un alto contenuto tannico, un'estrazione veloce, in gran parte dai semi e che continua a crescere in modo significativo con la macerazione; l'eliminazione di una parte dei vinaccioli o l'uso di macerazioni non eccessivamente lunghe potrebbero essere interessanti in questa varietà.

● Il Monarc pare essere dotato di un contenuto tannico medio, localizzato principalmente nella buccia e costituito da composti di alto peso molecolare; sono tannini estratti rapidamente per i quali l'apporto di semi e macerazione non sembra di particolare rilievo.

● Il Prior è, viceversa, una varietà essenzialmente povera di tannini; questi sono principalmente di basso peso molecolare e l'estrazione sembra avvenire già nella prima settimana, senza un contributo speciale dei semi.

Antocianine mono e diglucosilate

● Relativamente alla componente antocianica ci si limiterà in questa sede a discutere della sommatoria delle forme

monoglucosidi e di quella delle diglucosidi. Alcuni esempi di curve di estrazione antocianica durante la macerazione fermentativa in rosso sono già stati riportati da Nicolini *et al.* (2017).

● Sulla base dei valori normalizzati rispetto al massimo raggiunto in macerazione da ciascuna classe di antociani, quegli autori hanno osservato come le forme diglucosidi sembrerebbero essere estratte prima delle monoglucosidi ma, in particolare, permanere poi nel vino a concentrazioni più elevate, in ciò dando ulteriore prova della stabilità di queste molecole (Zhao *et al.* 2013).

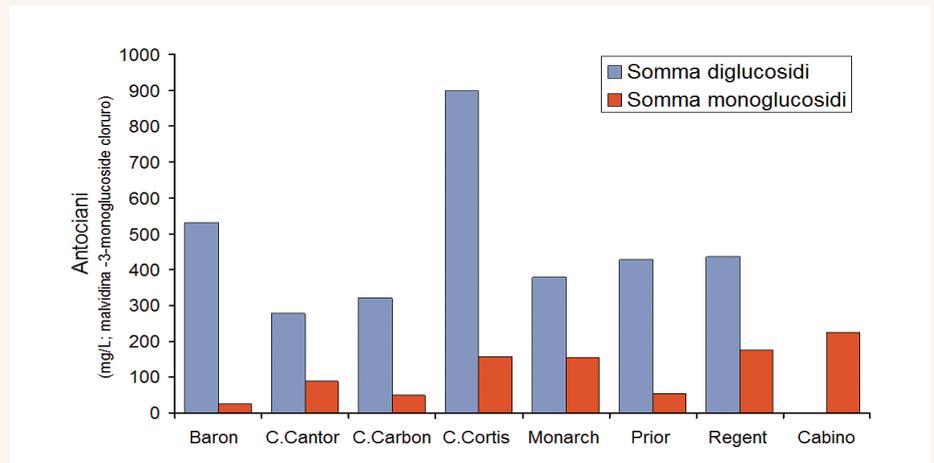
● La somma degli antociani mono e diglucosidi misurata dopo malolattica in 8 vini monovarietali da vitigni resistenti è invece mostrata nella Fig. 6. Con l'eccezione di una varietà, i diglucosidi prevalgono chiaramente sui mono e da ciò deriva, al fine di garantire il rispetto dei limiti legali definiti dall'OIV (15 mg/L di malvidina-3,5-diglucoside), la necessità di applicare la massima attenzione all'uso - anche sotto forma di tagli limitati - dei vini da varietà resistenti nelle quali tali antocianine siano presenti.

● Peraltro, qualche varietà o ibrido resistente potrebbe non presentare antociani diglucosidi, come nel caso del Cabino in Fig. 6 o del noto portinnesto 41B (Ruocco *et al.* 2017). Si fa osservare che per esigenze grafiche i dati sono stati espressi, anche per le forme diglucosidi, come malvidina-3-monoglucoside e che quindi i valori di concentrazione riportati in figura sarebbero ulteriormente più elevati qualora espressi in mg/L di 3,5-diglucoside.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

● Il presente lavoro ha inteso divulgare alcune conoscenze di natura tecnologica su specifiche caratteristiche compositive di vini di varietà dichiarate resistenti a bacca bianca e rossa che stanno suscitando un certo interesse sia da parte dei produttori che dei consumatori. Relativamente alle varietà bianche ci si è focalizzati sulla concentrazione dell'acido shikimico; a questo riguardo si è riportato quale sia l'effetto della varietà e, per la prima volta dettagliatamente, quello della tecnica di vinificazione. Nel caso delle varietà rosse resistenti ci si è invece focalizzati

Fig. 6 - Contenuto antocianico in 8 vini monovarietali della stessa vendemmia ottenuti da varietà resistenti



sulla frazione tannica ed antocianica. Riguardo in particolare a quest'ultima, la eventuale presenza di diglucosidi impone una duplice attenzione. La prima è di natura normativa, relativamente agli esistenti limiti legali. La seconda è invece di natura tecnologica in quanto la presenza dei diglucosidi fa prevedere una maggior incidenza dei meccanismi di copigmentazione e autoassociazione - con le relative conseguenze sulla tipologia e stabilità del colore - rispetto a quanto normalmente si sia abituati ad osservare e gestire nei processi di vinificazione in presenza dei soli monoglucosidi.

Ringraziamenti. Si ringraziano i colleghi Marco Stefanini e Flavio Pinamonti per la fattiva collaborazione.

BIBLIOGRAFIA

● Barp L., Román T., Malacarne M., Stedile M., Nicolini G., Larcher R. (2017). Mono- and di-glucoside anthocyanins in hybrid cultivars. Proceedings of the 40th World Congress of Vine and Wine: "Vine & Wine: Science and Economy, Culture and Education", Sofia (Bulgaria), 29 May - 2 June 2017, usb key, ISBN: 979-10-91799-77-5. 2017-1551_poster.pdf.

● Carinci V. (2014). Mappatura triennale dell'acido shikimico nei vini bianchi prodotti in Abruzzo. www.infowine.com - Rivista Internet di Viticoltura ed Enologia, N. 5/2.

● Castia T., Franco M. A., Mattivi F., Muggiolu G., Sferlazzo G., Versini G. (1992). Characterization of grapes cultivated in Sardinia: chemometric methods applied to the anthocyanic fraction. *Sciences des aliments*, 12(2), 239-255.

● Chabreyrie D., Chauvet S., Guyon F., Salagoity M.H., Antinelli J.F., Medina B. (2008). Characterization and quantification of grape variety by means of shikimic acid concentration and protein fingerprint in still white wines. *J. Agric. Food Chem.*, 56, 6785-6790.

● Di Stefano R., Cravero M. C., Gentilini N. (1989). Metodi per lo studio dei polifenoli dei vini. *L'Enotecnico* 25(5), 83-89.

● Etievant P., Schlich P., Cantagrel R., Bertrand A., Bou-

vier J.-K. (1989). Varietal and geographic classification of French red wines in terms of major acids. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 46, 421-438.

● Holbach B., Marx R., Zimmer M. (2001). Bedeutung der Shikimisäure und des Anthocyanenspektrums für die Charakterisierung von Rebsorten. *Lebensmittelchemie* 55, 32-34.

● Liu J., Toldam-Andersen T.B., Petersen M.A., Zhang S., Arneborg N., Bredie W.L.P. (2015). Instrumental and sensory characterisation of Solaris white wines in Denmark. *Food Chemistry* 166, 133-142.

● Mattivi F., Nicolini G., 1997. Analysis of polyphenols and resveratrol in Italian wines. *BioFactors* 6, 445-448.

● Nicolini G., Roman T., Barp L., Malacarne M., Stedile Mereles M., Battisti F., Tait F., Battistella R., Botтура M., Larcher R. (2017). Technological variability of wines produced with white and red fruited hybrids cultivated in the Dolomites (Italy). In: 20th GIESCO International Meeting, Mendoza (Arg), November 5th-10th 2017. Pp. 270-274. ISBN: 9789874261113. handle: <http://hdl.handle.net/10449/44573>

● Pisoni A. (2001). L'acido shikimico come marcatore varietale: differenziazione dei vini delle varietà del gruppo dei Pinot rispetto ad altre nazionali ed internazionali a frutto bianco. Tesi Laurea in Scienze e Tecnologie Alimentari, Università di Milano, a.a. 2000-2001.

● Román T., Nicolini G., Barp L., Malacarne M., Tait F., Larcher R. (2018). Shikimic acid concentration in white wines produced with different processing protocols from fungus-resistant grapes growing in the Alps. *Vitis* (in stampa)

● Ruocco S., Stefanini M., Stanstrup J., Perenzoni D., Mattivi F., Vrhovsek U. (2017). The metabolomic profile of red non-V. vinifera genotypes. *Food Res. Int.* 98, 10-19.

● Symonds P., Cantagrel R. (1982). Application de l'analyse discriminante à la différenciation des vins. *Ann. Fals. Exp. Chim.* 805, 63-74.

● Tamborra P., Esti M. (2010). Authenticity markers in Aglianico, Uva di Troia, Negroamaro and Primitivo grapes. *Analytica Chimica Acta* 660, 221-226.

● Versini G., Mattivi F., Moser S., Pisoni A., Volontario G. (2003). Shikimic acid quantification in experimental mono-varietal white wines produced in Italy. In: *Oenologie 2003 - 7th Intern. Symposium*. Lonvaud-Funel A., de Revel G. and Darriet P. (Eds.), TEC&DOC, Paris, 166-169.

● Zhao M., Li Y., Xu X., Wu J., Liao X., Chen F. (2013). Degradation kinetics of malvidin-3-glucoside and malvidin-3,5-diglucoside exposed to microwave treatment. *J. Agric. Food Chem.* 61(2), 373-378. ●