

# **MODIFICAZIONI CHIMICO-FISICHE DI VINI ROSSI SOTTOPOSTI AD INVECCHIAMENTO RAPIDO MEDIANTE TRUCIOLI DI LEGNO**

**Romano R\*, Borriello I., Magaldi C., Giordano A., Spagna Musso S.**

**Dipartimento di Scienza degli Alimenti - Facoltà di Agraria di Portici - Università  
degli Studi di Napoli "Federico II"**

\*rafroman@unina.it

## **INTRODUZIONE**

Nel vino, durante l'affinamento, avvengono numerose reazioni tra cui: stabilizzazione del colore, reazioni di modificazione delle strutture fenoliche con conseguente ammorbidimento dei tannini e reazioni che portano allo sviluppo di composti volatili determinanti per l'aroma del vino (1).

L'utilizzo di botti di rovere per l'invecchiamento del vino comporta inevitabilmente alti costi di produzione, di conseguenza negli ultimi anni si è diffusa la pratica enologica dell'"invecchiamento rapido" mediante trucioli di legno in sostituzione delle "barriques". Nel gruppo dei Paesi viticoli emergenti come l'Australia, la Nuova Zelanda, la California, il Cile, l'Argentina, il Sud Africa e l'Ungheria, i trucioli di rovere sono utilizzati da almeno un ventennio, mentre nella UE è stato autorizzato l'invecchiamento artificiale dal 2006 ed in Italia la pratica è consentita solo per i vini da tavola escludendo quindi Doc, Docg e Igt. L'utilizzo dei trucioli di legno di rovere di diverse forme e dimensioni con un diverso grado di tostatura consente di procurare rapidamente, con bassi costi di produzione, alcune note aromatiche tipiche dei vini di qualità, senza peraltro attivare quei processi di micro-ossigenazione naturale derivanti dalla permanenza nelle botti, così rilevanti nella definizione delle qualità organolettiche del vino di pregio. Non esiste attualmente alcun metodo accreditato di analisi che consenta a chi dovrebbe operare i controlli di distinguere con certezza il vino maturato nelle botti di rovere da quello ottenuto con l'aggiunta di truciolato. In assenza di chiare indicazioni in etichetta e di metodiche ufficiali di controllo, l'utilizzo dei trucioli di legno nei processi enologici può costituire pertanto un inganno per i consumatori ed una forma di concorrenza sleale per i produttori vinicoli europei. L'avvenuto "invecchiamento" fa sì che la concentrazione in polifenoli aumenta (per graduale rilascio da parte del legno e formazione degli ellagitannini), il contenuto in antociani tende a diminuire (conferendo al vino una tonalità verso il giallo-arancio), mentre la componente organica volatile si arricchisce in composti tipici del "legno".

## OBIETTIVO

L'obiettivo del lavoro sperimentale proposto è stato quello di determinare gli effetti della pratica dell'invecchiamento rapido sulla qualità del vino da tavola, investigando particolarmente sulla formazione/evoluzione dei flavano-ellagitannini: le acutissimine (la cui presenza nel vino invecchiato in botti di rovere fu messa in evidenza da Jourdes e Quideau) sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo (2, 3).

L'attenzione è stata concentrata su un vino da tavola, cui è stata aggiunta una quantità di chips di legno di rovere americano ad alta tostatura in quantità tali da riprodurre lo stesso rapporto superficie-volume riscontrato nell'invecchiamento con barrique. Sono stati monitorati l'evoluzione dei parametri chimico-fisici più importanti del vino, valutando, in particolare, il profilo fenolico e l'andamento delle acutissimine.

## MATERIALI E METODI

Vino da tavola sottoposto ad affinamento con trucioli di legno ad alta tostatura. Tempo di macerazione 42 giorni. Al fine di valutare l'influenza della presenza di ossigeno i campioni sono stati preparati in presenza di aria e di azoto. Ad intervallo di tempo di 7 giorni sono stati determinati i seguenti parametri

**Polifenoli totali:** Metodo di Folin-Ciocalteu (4).

**Polifenoli:** via HPLC con Rivelatore UV-Visibile impostato a 230, 280 e 320 nm (5).

**Intensità di colore:**  $IC = Abs_{420} + Abs_{520} + Abs_{620}$

**Tinta o tonalità:**  $T = Abs_{420} / Abs_{520}$

**Catechine:** Abs 275 nm.

**Antociani totali:** Il metodo riportato da Riberau Gayon Sonestreet.(6)

**Indice di ionizzazione:** decolorazione con un eccesso di SO<sub>2</sub> del vino tal quale ( $\Delta\alpha$ ) e del vino portato a pH 1 ( $\Delta\gamma$ ). L'indice di ionizzazione è dato dal rapporto fra  $\Delta\alpha$  e  $\Delta\gamma$ .

**Acutissimine:** via HPLC - DAD-MS (7). Estrazione dei flavano-ellagitannini secondo Quideau et al (2003). Condizioni di lavoro: HPLC Agilent 1100 series; Colonna a fase inversa (Phenomenex Gemini C18 150\*4,6mm; 5  $\mu$ m); Detector LC-MS ESI-APCI. L'assorbanza è stata impostata a 230, 280 e 308 nm.

Flusso 1 mL/min

## RISULTATI

In tabella 1 sono stati riportati i principali parametri del vino da tavola, determinati a inizio e fine macerazione, confezionato in presenza (ox) e assenza (nox) di aria. Come era attendibile, la concentrazione dei **polifenoli totali** subisce un forte incremento dopo 42

giorni di macerazione mentre gli **antociani** diminuiscono del 72% circa nel caso (ox) e dell'88% circa nel vino confezionato in azoto. Le reazioni di degradazione degli antociani e dei tannini sono la causa dell'evoluzione del colore verso tonalità giallo-aranciate, caratteristiche dei vini invecchiati (8, 9). Il grado di combinazione degli antociani con i tannini è stato valutato tramite la misura dell' **indice di ionizzazione** che dopo 42 giorni aumenta considerevolmente più che nel vino (ox) soprattutto nel vino (nox): man mano che gli antociani si combinano con i tannini, tale percentuale aumenta.

In figura 1 viene mostrato l'andamento dell' **intensità di colore**. Dopo una forte diminuzione alla prima settimana di trattamento, rimane stabile fino al 28° giorno per poi subire un incremento fino alla quinta settimana. Al contrario, l'andamento della **tinta**, come mostrato in figura 2, subisce un aumento fino al valore massimo al 28° giorno di macerazione. Tale aumento coincide con la diminuzione dell'assorbimento a 520 nm e un aumento dell'assorbimento a 420 nm, ad attestare una diminuzione del colore rosso e un maggior contributo del giallo. I vini (ox) e (nox) non hanno evidenziato differenze sostanziali sia per l'intensità di colore che per la tinta.

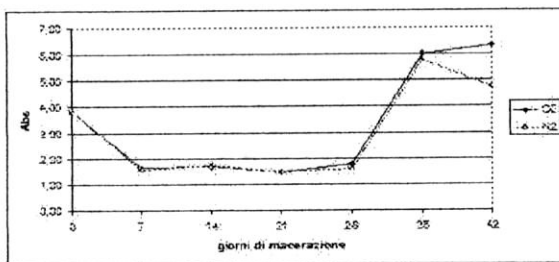


Fig.1- Andamento dell'intensità di colore del vino durante

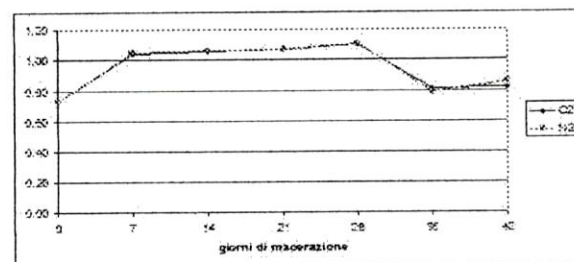


Fig.2- Andamento della tinta del vino durante l'invecchiamento rapido

Tra le **sostanze fenoliche** presenti nel vino invecchiato artificialmente, sono stati identificati quattordici composti: l'acido gallico, ellagico, caffeico, clorogenico, ferulico, *p* e *o*-cumarico, salicilico, sinapico, vanillico, la quercitina, la catechina ed epicatechina ed il tirosolo. In figura 3 e 4 viene evidenziato l'andamento dei composti che hanno mostrato un diverso comportamento durante il periodo di tempo di osservazione in presenza e assenza di aria.

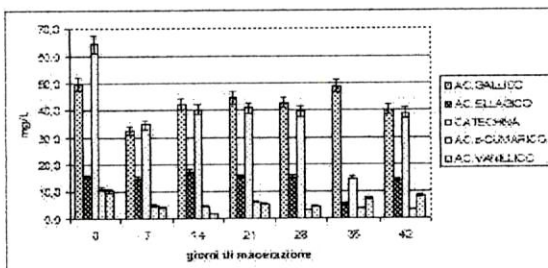


Fig.3-Andamento dei principali composti fenolici monitorati durante il periodo di invecchiamento del vino in presenza di ossigeno.

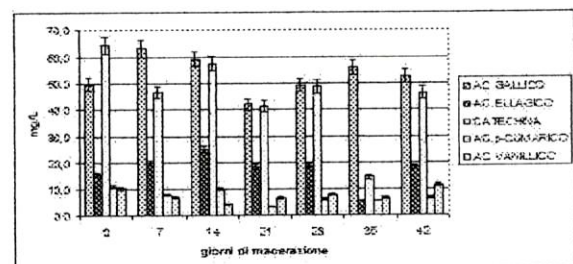


Fig.4-Andamento dei principali composti fenolici monitorati durante il periodo di invecchiamento del vino in presenza di azoto.

In figura 5 viene riportato un tipico cromatogramma HPLC-MS dei **flavano-ellagitannini** identificati che si formano nel vino in seguito all'aggiunta di trucioli di rovere e quantificati tramite HPLC-DAD.

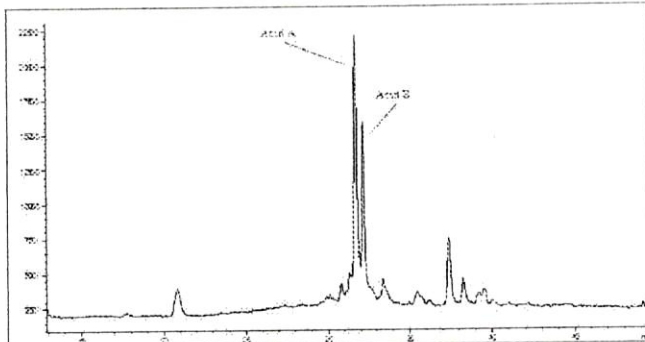


Fig. 5-Cromatogramma LC-MS del vino invecchiato in presenza di ossigeno dopo 7gg di trattamento.

Per ragioni stereochimiche (3), l' acutissimina A si forma in misura maggiore rispetto al suo regioisomero B come mostrato in tabella 2 e, nei casi analizzati, si può osservare come le **acutissimine** formatesi nel vino in ossigeno siano quantitativamente maggiori rispetto a quelle del vino conservato in azoto. Per entrambi i composti si osserva una prima fase di aumento della concentrazione fino al 28° giorno di invecchiamento in seguito al quale la reazione procede nel senso inverso.

Tale differenza è da addurre, probabilmente, alla minore quantità di catechina e di ellagitannini estratti nel tempo dai trucioli.

## CONCLUSIONI

Il vino messo a contatto con i trucioli di rovere ha subito una perdita in antociani più rapida rispetto ai vini invecchiati in botte secondo i dati di letteratura (10). I parametri del colore del vino sottoposto ad invecchiamento rapido vanno incontro ad un evoluzione positiva verso tonalità giallo aranciate al termine del processo di invecchiamento, mentre si osserva una riduzione della percentuale del colore rosso e un'evoluzione stabile della componente blu. A 42 giorni di macerazione, il vino conservato in azoto presenta una concentrazione in polifenoli superiore al vino affinato in aria, come era prevedibile. Importante, è evidenziare che la formazione/evoluzione delle acutissimine, osservata in questa sperimentazione, indica che il fenomeno si riproduce similmente, ma più rapidamente, rispetto al vino invecchiato in modo classico (11)

## Tabelle

Determinazione	Tempo (gg)		
	0	42	
		N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Polifenoli totali (mg/L ac gallico)	713,57	2195,71	2126,43
Antociani (mg/L malvidina)	178,03	49,35	20,56
Indice di ionizzazione (%)	5,62	15,96	19,37
Catechina (mg/L)	129,84	56,07	62,62
Tinta	0,73	0,86	0,82
Intensità di colore (Abs)	3,82	4,71	6,32

Tab.1-Evoluzione delle caratteristiche chimico-fisiche del vino sottoposto ad invecchiamento artificiale

Giorni di macerazione	Acutissimina A (mg/L catechina)		Acutissimina B (mg/L catechina)	
	42		28	
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
7	0,36	0,25	0,11	0,08
14	0,33	0,20	0,18	0,12
21	0,35	0,23	0,16	0,13
28	0,20	0,19	0,13	0,11
35	0,19	0,17	0,29	0,20
42	0,22	0,18	0,15	0,14

Tab. 2-Quantificazione via HPLC delle acutissimine nel vino invecchiato con trucioli.

## BIBLIOGRAFIA

1. Ribereau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdiou D., 1998, Trattato di enologia II : chimica del vino, stabilizzazione e trattamenti, Ed. Agricole, Bologna.
2. Quideau S., Jourdes M., Saucier C., Glories Y., Pardon P, Baudry C., 2003, DNA topoisomerasi inhibitor acutissimin A and other flavano-ellagitannins in red wine, *Angewandte chemie international edition*, 42: 6012-6014.
3. Romano R., Meca G., Borriello I., Montone P., Spagna Musso S. Le acutissimine: I flavano-ellagitannini che si formano durante l'invecchiamento del vino. Atti 6° Congresso di chimica degli alimenti, 7-10 Novembre 2006. Alba, Italia. 315-320.
4. Di Stefano R., Guidoni S., 1989, La determinazione dei polifenoli totali nei mosti e nei vini, *Vignevini*. 12: 47-52.
5. Delgado M., Hernandez G.G., Gonzales J.E., Trujillo J.P., 2002, Principal component analysis of the polyphenol content in young red wine, *Food Chem.*, 78: 523-532.
6. Ribéreau-Gayon, P.& Stonestreet, E., 1965. Le dosage des anthocyanes dans les vins rouges. *Bull. Soc. Chim.* 9, 2649-2652.
7. Cancan W., Perkins P., 2005, LC-MS with simultaneous electrospray and atmospheric pressure chemical ionization. *Am. Lab.* 3: 1-4.
8. Alcade C., Escribano-Bailon M.T., Santos-Buelga C., Rivas-gonzalo., 2004, Separation of proanthocyanins from red wine by column chromatography, *J. Anal. Chim., Acta.* 513: 305-315.
9. Di Stefano R., Cravero M.C., 1989, I composti fenolici e la natura del colore dei vini rossi, *Enotec.* 4: 81-87.
10. Boulton R., 2001, The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: a critical review, *Am. J. Enol. Vitic.*, 52: 67-84.
11. Quideau, S.; Feldman, K. S., 1996, Ellagitannin Chemistry, *Chem. Rev*, 96: 475-503.