

CARATTERIZZAZIONE AROMATICA E FENOLICA DELL'UVA E DEL VINO PALLAGRELLO BIANCO

¹Dipartimento di Scienza degli Alimenti, Facoltà di Agraria, Università degli Studi di Napoli Federico II, Parco Gussone, 80059 Portici (NA)

²Azienda Agricola "Poderi Foglia" Conca della Campania (CE)
chianese@unina.it

INTRODUZIONE

L'ammodernamento delle pratiche colturali e l'uso di tecnologie innovative hanno innalzato il livello qualitativo dei vini autoctoni campani comprovato dall'acquisizione di ben 19 marchi DOC e 2 DOCG.

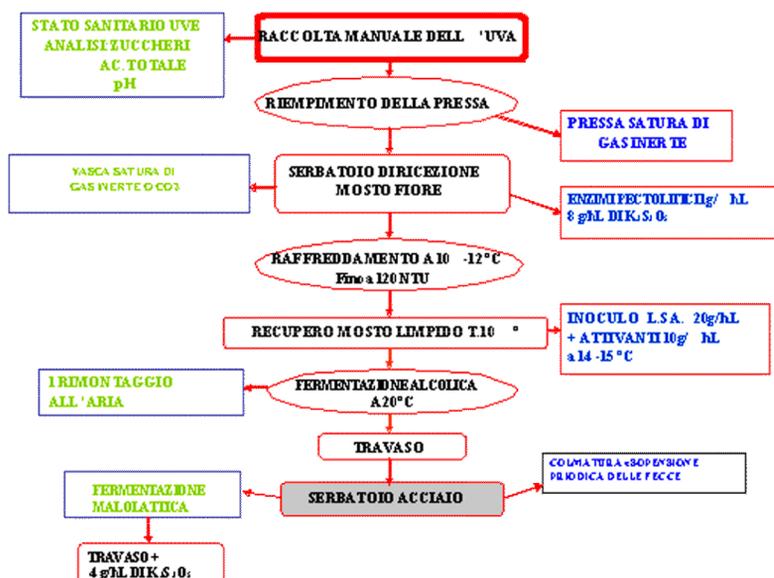
Tra i vini bianchi di qualità più richiesti dai consumatori che privilegiano tale bevanda, è compreso il Pallagrello Bianco prodotto dall'omonimo vitigno autoctono allevato nell'area casertana della IGT Terre del Volturno.

Accanto al successo commerciale mancano, tuttavia, studi di caratterizzazione molecolare che possono contribuire alla valorizzazione e alla difesa della sua genuinità attraverso la conoscenza delle peculiarità compositive da cui scaturisce, tra l'altro, la sua qualità sensoriale. A tal fine, nel presente lavoro, è stata determinata la composizione aromatica e fenolica, sia dell'uva che del vino, con l'uso dell'analisi GC/MS ed LC/MS rispettivamente.

MATERIALI E METODI

Le uve della varietà Pallagrello Bianco ed 8 campioni di vino prelevati a vari stadi della fermentazione (1 g, 4 gg, 7 gg, 10 gg) e dell'affinamento (1 g, 70 gg, 74 gg, 6 mesi) sono stati prodotti nell'azienda Agricola Poderi Foglia sita in Conca della Campania (Ce), presso la quale è stato realizzato anche il relativo processo di produzione durante la vendemmia 2007.

Vinificazione



Tecnologia di produzione Pallagrello bianco.

Come riportato nello schema di produzione, la vinificazione è avvenuta in riduzione, con la presenza di gas inerti sia nella pressa che nel serbatoio di fermentazione. L'illimpidimento del mosto è stato realizzato con l'uso di enzimi pectolitici e con la decantazione statica ad una T compresa tra 10°-12°C. L'inoculo è stato realizzato con lieviti secchi attivi selezionati; la fermentazione è stata condotta a T=20°. L'affinamento è continuato, dopo il travaso, in acciaio dove è avvenuta anche la fermentazione malolattica.

Analisi chimico-fisiche

Le determinazioni del pH, dell'acidità titolabile, degli zuccheri riduttori, del grado alcolico e del contenuto in polifenoli totali (reattivo di Folin-Ciocalteu) del mosto sono state condotte secondo le procedure riportate nel Reg. CEE n. 2676/1990.

I tannini totali sono stati quantificati secondo il metodo Bate-Smith [1].

L'estrazione dei composti fenolici dall'uva e dal vino è stata realizzata seguendo la procedura di M.A. Rodriguez-Delgado [6], mentre quella dei tannini dai vinaccioli secondo M.A. Escribano-Bailòn [3].

Analisi LC/MS

I componenti degli estratti sopra riportati sono stati identificati mediante analisi LC/MS secondo la procedura riportata da S. De Pascale [2].

Analisi GC/MS

Per l'estrazione dei composti volatili è stata utilizzata la tecnica HS-SPME [7] interfacciata all'analisi GC/MS, secondo la procedura riportata da Nasi *et al.*, 2008 [5].

RISULTATI

Uva

Zuccheri riduttori	pH	Acidità titolabile (g/L ac. Tartarico)	Polifenoli Totali (mg/L ac. gallico)	Tannini dei Vinaccioli (g catechina/100 g)
23,7	3,43	6,11	733,3	3,37

I dati indicano un potenziale grado alcolico superiore al 13% ed un basso valore di acidità titolabile se paragonata ad altre due uve autoctone campane come Greco (9,1 g/L ac. tartarico) e Fiano (8,4 g/L ac. tartarico) (risultati personali).

Identificazione dei tannini dei vinaccioli mediante analisi LC-MS

Nella Fig. 1 viene riportato il profilo HPLC dei componenti l'estratto metanolico dei tannini dei vinaccioli e nella Tab. 1 le molecole identificate. Tra queste le più abbondanti sono costituite dai flavanoli monomeri, catechina ed epicatechine, seguiti dalle loro forme condensate oligomere come le procianidine B1, B4 e B2 in ordine di eluizione crescente. Le componenti minori sono costituite dai tannini a più alto grado di condensazione, come trimeri, tetrametri e pentameri, e dalle loro forme esterificate "galloilate".

Determinazione della composizione fenolica dell'uva mediante analisi LC-MS

Nella Fig. 2 è riportato il profilo delle sostanze fenoliche estratte dall'uva e nella annessa Tab. 2 le molecole identificate; esse appartengono a due categorie di composti fenolici: flavoni ed acidi fenolici. I primi sono costituiti principalmente dalle forme glucosidiche del Kampferolo (il componente più abbondante) e della quercetina, tra cui, la diidroquercetina-3-O-rhamnoside (astilbina), un composto recentemente individuato nei vini rossi e bianchi [4]. Degli acidi fenolici è presente un solo acido benzoico, l'acido gallico ed il suo estere etilico, due esteri etilici degli acidi cinnammici ed un derivato tartarico (acido caftarico).

Vino

Determinazione della frazione fenolica del vino estratta in dietilere mediante analisi LC-MS
La composizione "flavonica", fatta eccezione per la non rilevazione della mircetina, è la stessa di quella dell'uva a differenza di quella degli acidi fenolici più eterogenea per l'aumentato numero degli acidi cinnammici, come il caffeico e di quelli esterificati con l'acido tartarico (Tab. 3).

Evoluzione del profilo aromatico del Pallagrello bianco durante l'affinamento

I risultati dell'identificazione dei componenti la frazione aromatica degli 8 vini alle diverse epoche di affinamento, mediante l'uso dell'analisi GC/MS, indicano la loro appartenenza a diverse classi chimiche tra cui alcoli, aldeidi, chetoni, esteri e terpeni. Dal confronto tra le 8 composizioni (risultati non mostrati) si evince che il maggior numero di terpeni (limonene, linalolo, α -ionone e β -damascenone) è presente solo dopo 180 giorni di affinamento. Degli alcoli superiori identificati il C6, dal caratteristico odore erbaceo è presente solo nei primi stadi della fermentazione a differenza dell'alcol feniletilico prodotto in un tempo successivo e presente fino allo stadio finale. La frazione più eterogenea è risultata quella degli esteri, costituita dagli acetati degli alcoli superiori e dagli etilati degli acidi grassi da C4 a C12. Alcuni sono preesistenti nel mosto, altri si formano negli stadi successivi, altri sono presenti

solo in alcuni stadi dell'affinamento. Allo scopo di una migliore visualizzazione delle evoluzioni quantitative (%) più significative durante i 180 giorni considerati, sono stati scelte quelle di 7 esteri e di un alcol superiore (l'alcool feniletico) come riportato in Fig. 3. Dall'analisi della figura risulta che l'ottanoato ed il decanoato di etile sono i più abbondanti ad ogni tempo, ma il senso della loro evoluzione quantitativa è opposto l'uno all'altro. Alla massima concentrazione dell'ottanoato all'inizio della fermentazione, infatti, corrisponde quella minima del decanoato; entrambi, poi, raggiungono la stessa concentrazione dopo 180 giorni. Considerando i rimanenti esteri e l'alcool feniletico, tutti presenti ad un livello quantitativo inferiore rispetto all'ottanoato ed al decanoato di etile, si può concludere che la frazione aromatica del Pallagrello Bianco raggiunge la sua maggiore espressione aromatica dopo 74 giorni. Infatti, in questa epoca è presente il maggior numero di molecole alla loro massima concentrazione.

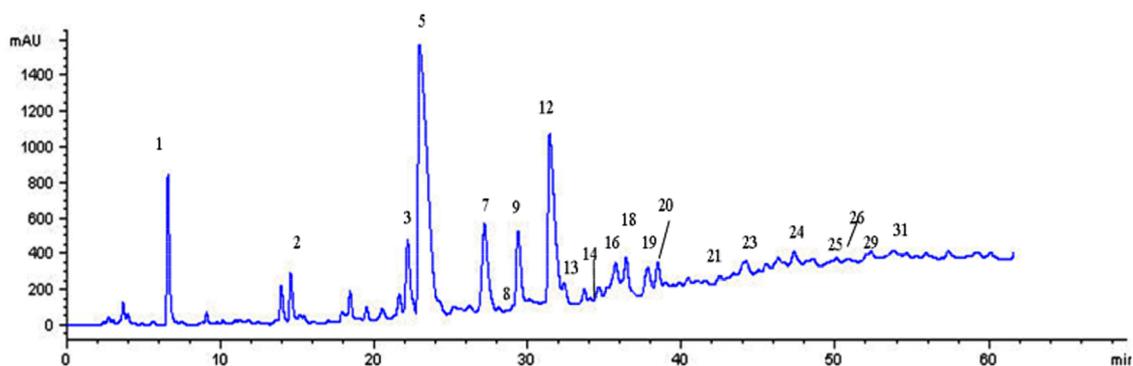


Fig. 1 - Profilo UV 280 nm dei tannini dai vinaccioli.

Tabella 1 - Tannini identificati.

		PM
1	Ac. Gallico	170
2	Gallolglucoside	333
3	Procianidina B1	578
4	Trimero	866
5	Catechina	290
7	Procianidina B4	578
8	Tetramerogallato	1306
9	Procianidina B2	578
12	Epicatechina	290
13	Trimerogallato	1018
14	Dimero gallato	730
16	Dimero gallato	730
18	Trimero	866
19	Dimero gallato	730
20	Pentamero	1442
21	Tetramero gallato	1306
23	Epicatechina gallato	442
24	Trimero gallato	1018
25	Tetramero gallato	1306
26	Pentamero gallato	1674
28-	Dimero gallato	730
31	Pentamerogallato	1674

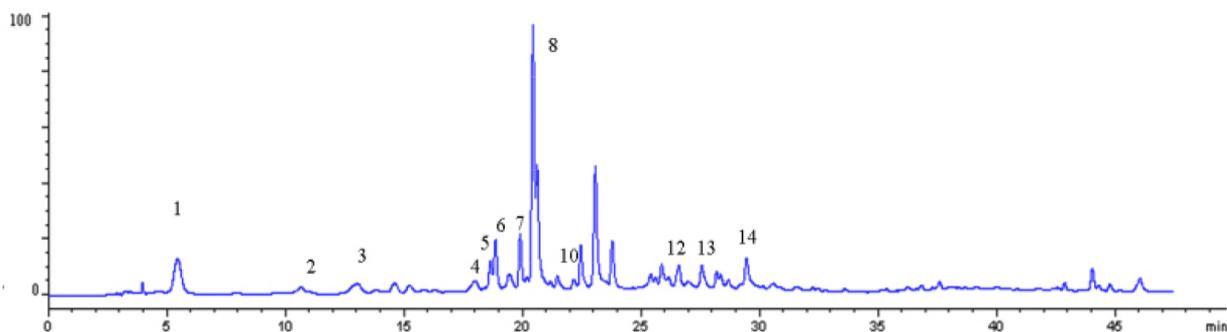


Fig. 2 - Profilo UV 280 nm delle sostanze fenoliche dell'uva "Pallagrello bianco".

Tabella 2 - Sostanze fenoliche identificate nell'uva "Pallagrello bianco".

N°Picco	Composti fenolici	PM
1	Ac.gallico	170
2	Ac.caffarico	312
3	Etilcinnamato	176
4	Etilgalato	198
5	Quercetina glucuronide	478
6	Quercetina glucoside	464
7	Diidroquercetina-3-O-rannoside (Astilbina)	450
8	Kampferolo glucoside	448
10	Miretina	318
12	Quercetina	302
13	Etilcaffeico	208
14	Kampferole	286

Tabella 3 - Composti fenolici identificati nel vino Pallagrello bianco.

N°Picco	Composti fenolici	
1	Ac. gallico	170
2	Ac. Caffarico	312
3	Etilcinnamato	176
4	Ac.cutarico	286
5	Ac.fertarico	328
6	Ac.caffico	180
7	Etilgalato	198
8	Etilbenzoato	166
9	Quercetinagluconide	478
10	Quercetina glucoside	464
11	Diidroquercetina-3-O-rannoside (Astilbina)	450
12	Etilcaffarico	340
13	Kamferolo glucoside	448
14	Etilcutarico	324
15	Quercetina	302
16	etilcaffeico	208

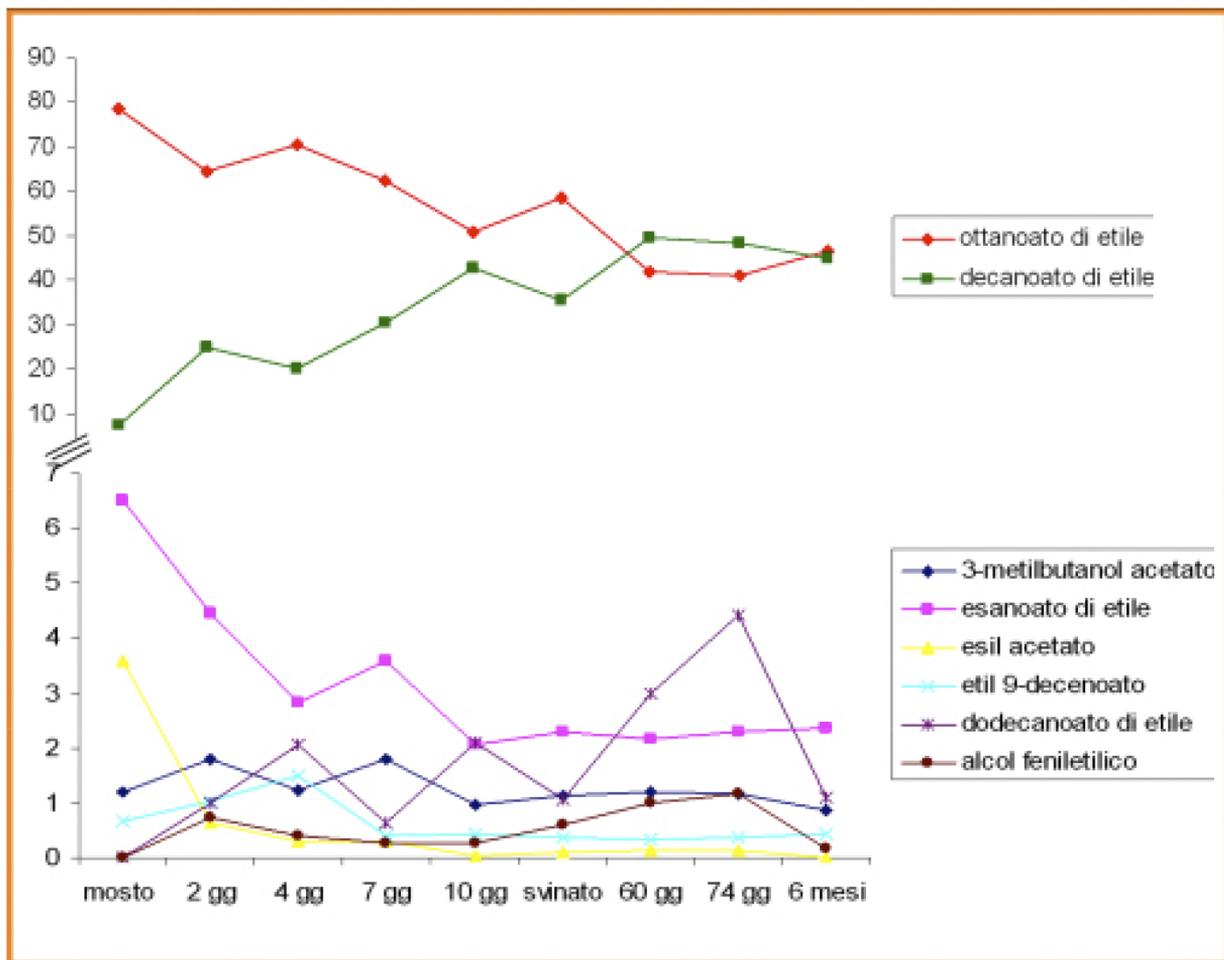


Fig. 3 - Evoluzione delle molecole Volatili.

CONCLUSIONI

La determinazione del “metaboloma” fenolico ed aromatico dell’uva e del vino, espressione del genoma della cv e di quello del lievito, permette l’individuazione di marcatori molecolari di tipicità e di processo. Questi obiettivi, perseguiti nel presente lavoro con l’uso delle tecniche cromatografiche accoppiate alla spettrometria di massa, hanno permesso la caratterizzazione fenolica ed aromatica dell’uva Pallagrello Bianco, che, se riportate nel relativo disciplinare di produzione, costituiscono parametri obiettivi di qualità a cui correlare quelli sensoriali espressi dal panel di assaggiatori addestrati. A tal riguardo il Pallagrello Bianco è caratterizzato da note di frutta esotica, albicocca e miele. Tali descrittori sono positivamente correlati al profilo aromatico ottenuto particolarmente ricco di esteri etilici di acidi grassi a corta catena.

BIBLIOGRAFIA

[1] E.C. Bate-Smith, “Phytochemistry of proanthocyanidins” *Phytochemistry* 14, 1107-1113, 1975.

- [2] S. de Pascale PhD Doctoral Thesis, “Innovative Methodologies in defining the evolutionary profile of phenolic compounds from raw materials (grape and cocoa bean) to final products (wine and cocoa powder)” www.fedoatd.unina.it.
- [3] T.Escribano-Bailón, Y.Gutiérrez-Fernandez, J.C.Rivaz-Gonzalo, C. Santos-Buelga, “Analysis of flavan-3-ol from *Vitis vinifera* variety Tempranillo grape seeds” *Proc. Groupe Polyphenols*, 16:129-132, 1992.
- [4] N. Landrault, P. Poucheret, P. Ravel, F. Gasc, G. Cros, P.-L. Teissedre, “Antioxidant capacities and phenolic levels of French wines from different varieties and vintages” *J. Agric. Food Chem.*, 49:3341–3348, 2001.
- [5] A. Nasi, P. Ferranti, S. Amato, L. Chianese “Identification of free and bound volatile compounds as typicalness and authenticity markers of non-aromatic grapes and wines through a combined use of mass spectrometric techniques” *Food Chemistry* 110, 762-768, 2008.
- [6] M. A. Rodríguez-Delgado, S. Malovaná, J. P. Pérez, T. Borges, F. J. García Montelongo “Separation of phenolic compounds by high-performance liquid chromatography with absorbance and fluorimetric detection” *J. Chrom A*, 912, 2, 249-257, 2001.

RIASSUNTO

Nel presente lavoro vengono riportati i risultati relativi alla caratterizzazione fenolica ed aromatica del vino Pallagrallo Bianco derivante dall’omonima *cv* autoctona allevata in provincia di Caserta con l’uso dell’analisi GC/MS ed LC/MS rispettivamente.

Il profilo fenolico dell’uva e del vino è caratterizzato da flavoni ed acidi fenolici mentre quello tannico dei vinaccioli dai monomeri catechina ed epicatechina, dai dimeri B4, B2 e B1 e da loro oligomeri galloilati a diverso grado di polimerizzazione.

Il profilo aromatico dell’uva e del relativo vino è risultato caratterizzato da molecole appartenenti a diverse classi chimiche, in particolare esteri alcoli e terpeni, il cui livello quantitativo, nel caso di specifici componenti, aumenta durante il processo produttivo per l’attività esterasica e glucosidasica dei lieviti.

SUMMARY

DETERMINATION OF PHENOLIC AND AROMATIC PROFILES OF WHITE PALLAGRELLO GRAPE AND WINE

In this paper the characterisation of both phenolic and aromatic profiles of grape and wine of Campanian autochthonous cv White Pallagrello was performed by means of GC/MS ed LC/MS analysis to achieve molecular markers of cv genetic and process.

The phenolic profiles of grape and wine, consisting mainly on flavones glucosydes and phenolic acid, were very similar each other and can be related to yellow colour of wine. The seeds tannins are consisting mainly in catechins and epicatechin, their dimer procyanidins (B4, B2 and B1) and, as secondary components, on their oligomers with different degree of polymerization.

The obtained aromatic profiles showed ester, higher alcohol, terpenes increased by esterase and glucosidase activity of yeast during wine storage in steel. This results, on the base of sensorial descriptors of identified molecules are according to these of sensorial analysis carried out by trained panel.