

DOCUMENTO
TECNICO

* **Barbara Spalletta**
 ** **Nino Russo**
 ** **Teresa M. Pellicanò**

* *Consorzio Agricolo Scavigno
 Aziende Agricole Odoardi,
 Nocera Terinese (CZ)*

** *Dipartimento di Chimica,
 Università della Calabria,
 Arcavacata di Rende (CS)*



T. M. Pellicanò

CONTENUTO DI ANTIOSSIDANTI NEI VINI ROSSI CALABRESI A MARCHIO D.O.C E I.G.T.

Nel lavoro vengono presentati i risultati ottenuti sul dosaggio di diversi composti a carattere antiossidante tra cui il resveratrolo (3,5,4'-tridrossistilbene), fitoalessina presente nel vino dalle spiccate proprietà farmacologiche. Dai dati raccolti emerge la possibilità di poter differenziare le diverse categorie di vini calabresi evidenziando *markers* di tipicità utili per caratterizzare il prodotto.

Introduzione

La viticoltura in Calabria ha origini antiche. Le civiltà preesistenti erano già dedite ad una viticoltura rudimentale quando sulle coste della Calabria approdarono i Greci (744 a.C.), i quali promossero una viticoltura più evoluta, riconoscendo nella Calabria un territorio fertile, adatto alla produzione vitivinicola. E fu così che gli stessi Greci chiamarono Enotria (*Oinotròi*) questa terra, nome che a prescindere dalle pos-

sibili diverse interpretazioni, ha comunque un legame innegabile con la parola *oinos*, vino. Attualmente la Calabria vanta la produzione di 12 vini a marchio Doc che coprono il 20% circa della produzione totale. Inoltre vengono prodotte, nelle varie province calabresi, anche 13 tipologie di vino a marchio Igt ottenute da *blend* di vitigni autoctoni e alloctoni. La superficie viticola della regione è pari a 18mila ettari dislocati per circa il 20% in pianura, per il 65% in colli-

na e il rimanente 15% in montagna.

Nel complesso il panorama vitivinicolo calabrese è caratterizzato da coltivazioni tradizionali che grosso modo suddividono in zone ben delimitate il territorio. Sulla costa ionica e nel suo entroterra collinare sino alle prime pendici della Sila, tra Cirò e Isola di capo Rizzuto si ha la coltivazione delle uve di Gaglioppo, il vitigno alla base della produzione del vino Cirò. Più a sud nei dintorni di Bianco sino alle ripide balze

Keywords: vini calabresi, caratterizzazione, composti antiossidanti.

Tab. 1 - Vini calabresi DOC e IGT analizzati

Campioni	Cantina	Denominazione
Polpicello 2001	Odoardi Dr. G.B.- Nocera Terinese (CZ)	DOC Scavigna
Vigna Mortilla 2001	Odoardi Dr. G.B.- Nocera Terinese (CZ)	DOC Savuto
Savuto 2002	Odoardi Dr. G.B.- Nocera Terinese (CZ)	DOC Savuto
Vigna Garrone 2001	Odoardi Dr. G.B.- Nocera Terinese (CZ)	DOC Scavigna
Dattilo 2002	Ceraudo (KR)	IGT
Balbium 2002	Terre di Balbia-Altomonte (CS)	IGT
Magno Megonio 2002	Librandi-Cirò Marina (KR)	IGT
Arvino 2002	Statti-Lamezia Terme (CZ)	IGT
Costa Viola 2002	Criserà- Catona (RC)	IGT
Pellaro 2002	Criserà- Catona (RC)	IGT
Arghillà 2002	Criserà- Catona (RC)	IGT
Rubino 2002	Vignaioli del Pollino (CS)	DOC Pollino

Tab. 2 - Contenuto di antiossidanti (mg/L) nei vini calabresi a denominazione DOC e IGT

Campioni	Savuto 2002	Dattilo 2002	Balbium 2002	Mortilla 2001	Garrone 2001	Polpicello 2001
Composto						
Acido gallico	63,36	40,87	67,66	76,49	71,74	67,50
Acido protocatechico	1,18	1,23	1,02	2,88	1,24	0,68
Tirosolo	38,96	20,65	12,54	28,23	14,49	17,11
Acido Vanillico	8,27	2,02	6,23	8,62	7,23	7,92
Acido Siringico	3,57	2,22	4,09	4,81	2,85	2,01
Acido Caffaico	5,64	4,33	5,50	5,10	2,89	2,79
Acido Ferulico	0,37	0,73	0,34	1,90	0,92	0,77
Acido p-cumarico	0,51	0,69	0,38	1,17	0,36	0,45
Etil gallato	15,14	8,28	11,21	17,94	6,25	18,68
rutina	4,25	2,37	3,73	2,40	14,83	20,75
Kanferolo 3-rutinoside	15,76	13,66	16,58	18,07	19,92	34,44
Isorhamnetina 3-glucoside	1,83	0,79	1,22	0,90	0,92	2,66
Kanferolo 3-glucoside	8,45	4,88	1,70	1,81	5,08	4,05
miricetina	19,27	12,77	8,02	13,06	12,24	4,01
Quercetina	12,68	14,06	10,57	9,96	14,82	10,89
Kanferolo	0,36	0,20	0,24	0,17	0,74	0,52
Isoramnetina	0,49	0,75	0,61	0,43	0,29	0,26
ramnetina	0,07	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.
trans-resveratrolo	0,67	0,43	0,75	0,51	1,08	0,98
Somma (mg/L)	261,99	211,95	261,39	341,59	265, 86	314,38

dell'Aspromonte viene coltivato in prevalenza il vitigno Greco.

Infine nella zona di Lamezia si annovera la presenza delle tradizionali uve di Nerello Mascalese che conferiscono ai vini prodotti una marcata tipicità.

Nel campo vitivinicolo il termine caratterizzazione indica un processo di studio volto a valutare, delineare, differenziare le peculiarità, gli aspetti propri di un parti-

colare oggetto di studio quale un vitigno, un vino, una zona di origine.

In quest'ambito rivestono particolare importanza le ricerche condotte sulla componente a carattere antiossidante dei vini.

Questa, non solo influenza il colore e le qualità organolettiche del vino (Burns *et al.*, 2001) e risulta efficace nel ridurre le patologie cardiovascolari (Frankel *et al.*, 1993; Teissedre *et al.*, 1996;

Clifford *et al.*, 1996), ma viene considerata un forte parametro varietale (Borbálán *et al.*, 2003); una espressione del genoma della varietà (Di Stefano *et al.*, 1995).

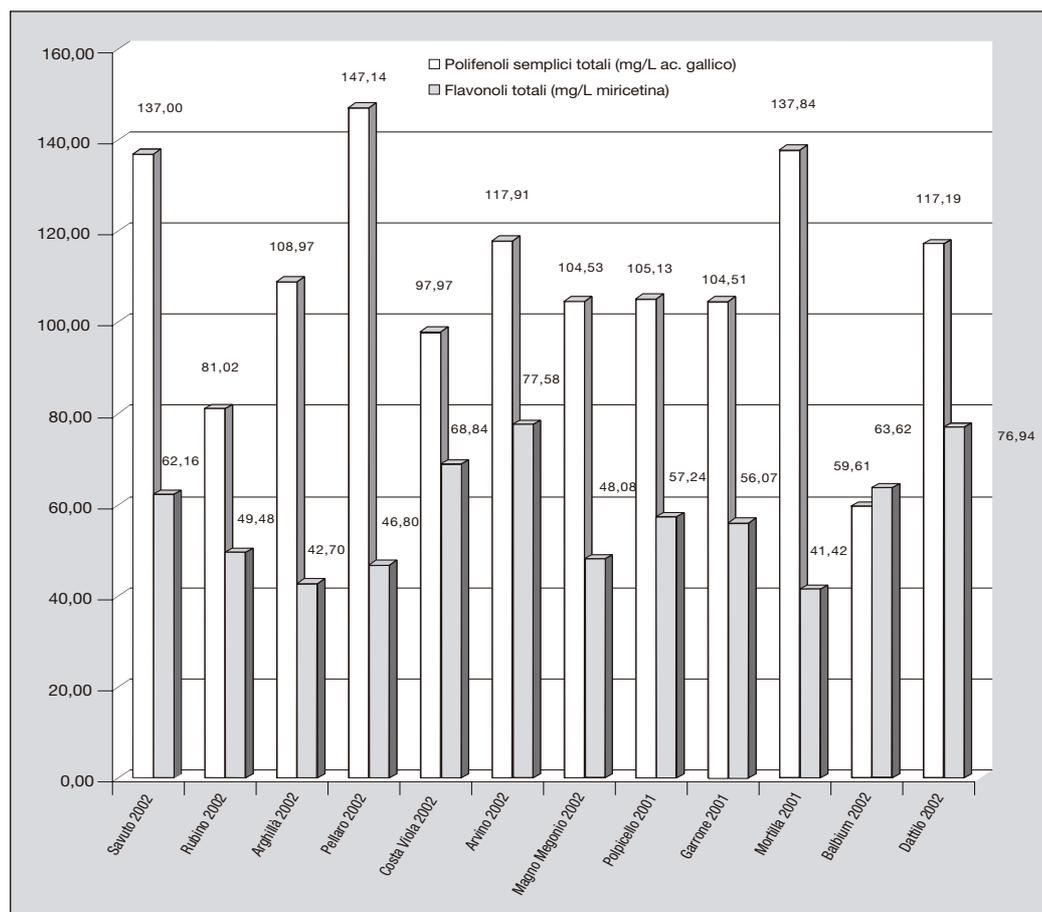
Infatti, ad ogni varietà di vitigno corrisponde un caratteristico profilo in composti antiossidanti.

Il presente lavoro, inserito in un progetto di caratterizzazione dei vini calabresi, mostra i risultati ottenuti sul

dosaggio di diversi composti a carattere antiossidante in campioni di vini rossi Calabresi a marchio Doc e Igt.

Parte sperimentale

Campionatura. Mediante cromatografia liquida con rivelatore DAD, avvalendosi di un metodo riportato in letteratura (La Torre *et al.*, 2006) è stato possibile con-

Fig. 1 - Andamento delle classi di composti antiossidanti (mg/L) nei campioni

durre un primo screening sulla frazione polifenolica in campioni di vini rossi calabresi a marchio Doc e Igt (Tab. 1). Sono stati analizzati 12 campioni di vino rosso relativi all'annata 2001 e 2002 prodotti da diverse aziende vitivinicole calabresi.

Le analisi sono state condotte senza alcuna purificazione del campione; un'aliquota pari ad 1 ml di vino è stata diluita a 10 ml con acqua ultrapura e, prima dell'analisi HPLC, è stata filtrata attraverso un filtro di 0.45µm.

Materiali. I solventi utilizzati (acetonitrile, acido formico e H₂O per HPLC) e gli standard necessari sono stati reperiti dal commercio.

Le soluzioni standard sono state preparate in una miscela di acqua (pH=3 per acido formico) e metanolo (90:10) e diluite in modo appropriato per ottenere le curve di calibrazione. Que-

ste sono state conservate a -4 °C e protette dalla luce e prima di essere iniettate sono state filtrate attraverso un filtro da 0.45µm.

Strumentazione analitica.

La separazione cromatografica è stata effettuata utilizzando un sistema HPLC dotato di due pompe LC-10 AT *vp*, un system controller SCL-10A *vp*, un degasser GT-154, un forno CTO-10A *vp*, un iniettore manuale SIL-10AF e un rivelatore SPD 10A *vp* dotato di una cella semi-micro e settato alla lunghezza d'onda di 280 e 354 nm. È stata utilizzata una colonna RP-C18 (250 x 4.6 mm) con diametro delle particelle di 5µm, termostata a 40 °C, munita di precolonna dello stesso materiale.

Per la fase mobile sono stati usati acqua (fase A) ed acetonitrile (fase B), entrambi acidificati a pH=3 con acido formico. Si è operato mediante la seguente

eluizione a gradiente: 0.01-20.00 min 5% B isocratica; 20.01-50.00 min, 5-40% B; 50.01-55.00 min, 40 95% B; 55.01-60.00 min 95% B isocratica. L'analisi cromatografica è stata condotta ad una velocità di flusso pari a 1 ml/min ed ha permesso di eseguire l'analisi in 60 min. Il volume di campione iniettato era pari a 20 µL.

I dati sono stati raccolti mediante apposito software.

Risultati e discussione

Il contenuto di polifenoli dei diversi vini analizzati è riportato nelle Tab. 2-3. Tra i composti polifenolici dosati, l'acido gallico e il tirosolo sono contenuti in maggior quantità nei campioni, con un valore medio pari a 58.55 mg/L per il primo e 20.90 mg/L per il secondo. Seguono l'etil gallato (contenuto medio 12.44 mg/L), l'acido vanillico

(contenuto medio 6.31 mg/L) e il caffeico (contenuto medio 5.08 mg/L) mentre l'acido ferulico ed il *p*cumarico risultano essere gli acidi presenti in minor misura.

Relativamente alla frazione dei flavonoli, si osserva che il Kanferolo 3-rutinoside è il più abbondante (valore medio 19.27 mg/L) seguito da quercetina (valore medio 11.91 mg/L), miricetina (valore medio 11.41 mg/L) e rutina (valore medio 7.82 mg/L). La ramnetina spesso è al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

Il tenore del resveratrolo varia considerevolmente da vino a vino, in accordo con la diversa varietà delle uve e del differente processo di vinificazione a cui queste sono state sottoposte. I vini, nel complesso, mostrano un discreto tenore di tale composto che rispecchia l'andamento dei dati riportati in letteratura per vini rossi di produzione nazionale.

I vini Garrone 2001 e Polpicello 2001 presentano il tenore più alto di *trans*-resveratrolo pari, rispettivamente a 1.08 mg/l e 0.98 mg/L.

Per il campione Arvino 2002 e Costa Viola, invece, si sono ottenuti i valori più bassi. In generale il valore medio riscontrato nei campioni è pari a 0.52 mg/l.

Come riportato in fig. 1 i composti appartenenti alla famiglia degli antiossidanti sono stati raggruppati in due tipologie: acidi idrossibenzoici, idrossicinnamici (polifenoli semplici) e flavonoli. I primi sono espressi in mg/L di acido gallico mentre i flavonoli totali in mg/L di miricetina.

Dall'analisi dell'andamento emerge che tutti i campioni presentano un contenuto di polifenoli totali più elevato rispetto al contenuto di flavonoli totali (quasi il doppio).

In particolare il campione di vino *Mortilla 2001* risulta il più ricco in polifenoli semplici totali (147.14 mg/L) seguito dal *Pellaro*

Tab. 3 - Contenuto di antiossidanti (mg/L) nei vini calabresi a denominazione Doc e Igt

Campioni	Magno Megonio 2002	Arvino 2002	Costa Viola 2002	Pellaro 2002	Arghillà 2002	Rubino 2002
Composto						
Acido gallico	56,03	48,49	47,02	75,42	30,58	67,42
Acido protocatechico	2,24	3,27	0,63	1,81	0,08	0,60
Tirosolo	16,78	21,83	22,65	27,16	13,33	17,03
Acido Vanillico	6,33	2,32	5,36	7,55	6,07	7,84
Acido Siringico	5,42	9,18	5,12	3,74	1,69	1,93
Acido Caffeico	2,46	11,24	12,50	4,03	1,73	2,71
Acido Ferulico	0,55	0,87	0,12	0,83	0,24	0,69
Acido p-cumarico	0,48	1,69	0,38	0,43	0,80	0,37
Etil gallato	14,24	6,24	10,73	16,87	5,09	18,60
rutina	4,37	2,02	3,49	1,33	13,67	20,67
Kanferolo 3-rutinoside	13,59	11,76	17,33	17,00	18,76	34,36
Isoramnetina 3-glucoside	0,83	5,70	1,19	0,90	1,24	2,58
Kanferolo 3-glucoside	4,67	4,00	11,76	0,74	3,92	3,97
miricetina	14,81	16,62	10,12	11,99	11,08	3,93
Quercetina	9,39	15,99	11,23	8,89	13,66	10,81
Kanferolo	0,23	0,20	0,30	0,14	0,42	0,44
Isoramnetina	0,19	0,95	0,54	0,43	0,87	0,18
ramnetina	n.d.	n.d.	0,11	n.d.	n.d.	n.d.
trans-resveratrolo	0,27	0,12	0,15	0,44	0,17	0,72
Somma (mg/L)	257,41	267,62	265,24	317,54	183,01	312,04

2002 (137.84 mg/L) e dal *Savuto 2002* (137.00 mg/L). Il vino *Polpicello 2001*, seguito dal *Rubino 2002*, è dotato di un contenuto di flavonoli totali superiore all'intera campionatura (77.58 mg/L).

Dalla somma dei composti polifenolici considerati in questo studio, con le dovute differenze tra i composti stessi (tabb. 2 e 3) si evince che il campione di vino *Vigna Mortilla* annata 2001 presenta il valore più alto rispetto l'intera campionatura (341.08 mg/L) seguito dal campione di *Pellaro 2002* (317.10 mg/L).

Considerazioni conclusive

In questo studio sono state avviate le attività di ricerca volta alla caratterizzazione dei vini calabresi. In particolare è stato determinato il contenuto di composti antiossidanti in una prima campionatura di vini rossi calabresi a marchio Doc e Igt. Dai risultati ottenuti emerge la possibilità di po-

ter differenziare le diverse categorie di vini e quindi evidenziare *markers* di tipicità utili per caratterizzare il prodotto.

Si evince che, in attesa di ulteriori analisi, che i vini calabresi possiedono un buon corredo polifenolico per cui, data l'importanza terapeutica di tali composti, sono dotati di buone proprietà salutistiche.

Riassunto

Lo studio della componente polifenolica di un vino risulta di particolare importanza per il settore enologico non solo perché tali sostanze sono responsabili del colore e delle caratteristiche organolettiche dei vini, ma recenti ricerche le indicano anche come forti indicatori varietali.

Infatti, ad ogni varietà di vitigno corrisponde un caratteristico profilo in composti antiossidanti.

Nel presente lavoro vengono mostrati i risultati ottenuti sul dosaggio di diversi composti a carattere antiossidante in vini rossi Ca-

labresi a marchio Doc e Igt mediante metodica HPLC/DAD.

Ringraziamenti. Si ringrazia il POR Calabria 2000-2006 Progetto Logica (mis. 3.16 B2)

Bibliografia

Borbalán, A. M.; Zorro, L.; Guillén, D. A.; & Barroso, C. Study of the polyphenol content of red and white grape varieties by liquid chromatography-mass spectrometry and its relationship to antioxidant power. *J. Chrom. A*, 2003, 1012, 31-38.

Burns, J., Gardner, P.T., Matthews, D., Duthie, G.G., Lean, M.E.J., Crozier, A. (2001). Extraction of Phenolics and Changes in Antioxidant Activity of Red Wines during vinification. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 5797-5808.

Clifford, A.J., Ebeler, S.E., Ebeler, J.D., Bills, N.D., Hinrichs, S.H., Teissedre, P.L., Waterhouse, A.L. (1996). Delayed tu-

mour onset in transgenic mice fed an aminoacid-based diet supplemented with red wine solids. *American J. Clin. Nutr.*, 64, 748-756.

Di Stefano R., Maggiorotto G. (1995). Antociani, acidi idrossicinnamiltartarici e flavonoidi del frutto, delle foglie, dei raspi e dei tralci della vite. *Rivista di viticoltura e enologia*, 48,2, 51-56.

Frankel E. N., Kanner, J. B., German, E., Kinsella, J.E. (1993). Inhibition of human low density lipoprotein by phenolic substances in red wine. *Lancet*, 341, 454-457.

La Torre, G. L., Saitta, M., Vilasi, F., Pellicanò, T. M., Dugo, G. mo. (2006). Direct determination of phenolic compounds in Sicilian wines by liquid chromatography with PDA and MS detection. *Food Chem.*, 94, 640-650.

Teissedre, P.L., Frankel, E.N., Waterhouse, A.L., Pegg, H., German, J.B. (1996). Inhibition of *in vitro* human LDL oxidation by phenolic antioxidants from grapes and wines. *J. Sci. Food Agric.*, 70, 55-61.