

INFLUENZA DEL CLIMA SULL'AROMA DEI VINI MERLOT E CABERNET SAUVIGNON NELLA REGIONE DI BORDEAUX

Lucile ALLAMY^{1,2}, Philippe DARRIET² and Alexandre PONS^{2,3}

¹Château Latour, Saint-Lambert, 33250 Pauillac, France. ² Université de Bordeaux, ISVV, EA4577, Unité de recherche OENOLOGIE, F-33882 Villenave d'Ornon, France. ³Seguin Moreau, Z.I. Merpins, B.P. 94, 16103 Cognac, France
Corresponding author: alexandre.pons@u-bordeaux.fr

Lavoro presentato al XI International Terroir Congress, Luglio 2016, McMinnville, Oregon (USA).

Introduzione

Una delle caratteristiche principali dei grandi vini rossi Bordeaux è la loro complessità aromatica, nella quale gli esperti individuano molte sfumature, da erbaceo a fruttato, di pepe verde, di ribes nero, di mora, di prugna secca e di fichi. L'espressione aromatica di questi vini è strettamente legata alla maturazione dell'uva ma anche alla varietà, al suolo, alle condizioni climatiche, alla vinificazione e alla conservazione.

Comunque, dal 2000, gli aromi prevalenti di frutta secca o cotta, presenti generalmente in vini vecchi ossidati come il porto e i VDN (Banyuls, Maury) e gli aromi che ricordano prugne secche, fichi o pesca cotta, sono trovati sempre più frequentemente nei Bordeaux giovani. Ciò accade in particolare nelle vendemmie 'estreme' caratterizzate da temperature elevate come il 2003, quando l'uva venne raccolta in sovraturazione e comunque quando vi è un ritardo nella data di vendemmia come risultato di una stagione calda e secca. In generale, le temperature più calde conseguenti al cambiamento climatico determinano una maturazione più precoce e influiscono sulla qualità dell'uva e sullo stile del vino. Di conseguenza, le elevate concentrazioni di zuccheri e il rapporto degli acidi raggiunti prima dello sviluppo ottimale del colore influiscono sulla composizione aromatica del vino portando a 'fruttato non equilibrato' ([Mira de Orduña 2010](#), [Sadras and Moran 2012](#)).

Materiali e metodi

Campioni di vino. I mosti e i vini rossi utilizzati in questo studio provenivano dalle vendemmie comprese tra il 2011 e il 2014 nella regione di Bordeaux. Le tecniche di vinificazione erano standard (l'uva era diraspata e pigiata e raccolta nelle vasche; la fermentazione alcolica, svolta fino all'esaurimento degli zuccheri, era seguita dalla fermentazione malolattica), senza contatto con il legno.

Estrazione dei mosti e dei vini. *Estrazione con solventi organici.* È stata eseguita tre volte l'estrazione dei mosti e dei vini rossi (100 ml) con diclorometano (1/1, v/v; 3 x 10 ml). Lo strato organico era asciugato su Na₂SO₄, e concentrato fino a 0.5 ml con flusso di azoto (circa 100 ml /min).

Estrazione SPME. La metodologia è stata adattata da diversi lavori sull'analisi dei lattoni in diverse matrici ([Langen, et al. 2013](#), [Mallia, et al. 2009](#)). 1 ml di vino e 9 ml di acqua MQ sono stati posti in provette da 20 ml contenenti 5 g di solfato di ammonio e 10 µl di uno standard interno (3-octanolo, 100 mg/l, EtOH). La provetta era sigillata con un tappo in PTFE (Chromoptic, France). La fibra era costituita da polidimetilsiloxano-divinilbenzene da 65 µm (PDMS/DVB, Supelco, Lyon, France). La

fibra era preparata come indicato dal produttore prima dell'utilizzo. I parametri dello spazio di testa del SPME erano i seguenti: temperatura di estrazione 50 °C, tempo di incubazione 5 min, tempo di estrazione 25 min, velocità di agitazione 700 giri/min. Il desorbimento dei composti volatili avveniva a 240 °C.

Gas cromatografia-olfattometria (GC-O-MS). Il Trace GC Ultra (Thermo Fisher, Waltham, MA, USA) era accoppiato con uno spettrometro di massa DSQII (Thermo Fisher, Waltham, MA, USA) e a una porta "sniffer". All'uscita della colonna cromatografica, il flusso di gas era ripartito tra l'olfattometro (ODP) e lo spettrometro di massa (MS). Le colonne utilizzate per l'ODP e MS erano colonne di silice deattivate collegate al tubo capillare tramite un vetro in borosilicato a Y. Erano utilizzate due colonne capillari identiche a quella usata per l'analisi GC-O-MS: una colonna BP20 polare (50 m - 0.22 mm - 0.25 µm) e una colonna BPX5 apolare (50 m - 0.22 mm - 0.25 µm).

Gli ioni sono rilevati in un range di 40 – 250 m/z. I risultati sono stati acquisiti con il software Xcalibur (Thermo Scientific, Illkirch, France) associato all'archivio NIST di spettrometria (National Institute of Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, MD, USA) e al database degli aromi e delle fragranze dei composti naturali e sintetici (2nd edition, Wiley). I composti volatili erano identificati paragonando gli spettri di massa e IRL ottenuti su due colonne cromatografiche a quelli elencati nei database.

Incidenza della data di vendemmia sull'aroma dei mosti e dei vini: esperimento di campo. Un lotto di Cabernet Sauvignon (vendemmia 2012, Pauillac appellation) è stato raccolto in tre diverse date a 4 giorni di distanza. Una parte era vendemmiata 4 giorni prima della data di raccolta ottimale determinata dal direttore tecnico (D - 4d), una seconda parte era raccolta nella data ottimale (D) e una terza parte era vendemmiata 4 giorni dopo (D + 4d). I tre lotti erano vinificati nello stesso modo seguendo il processo di vinificazione tradizionale della cantina in modo da poter studiare l'incidenza della data di vendemmia sull'aroma e sulla concentrazione dei composti volatili presi in esame nei mosti e nei vini.

Risultati e discussione

Il primo passo era di paragonare gli aromi dell'estratto organico preparato dai mosti e dai vini caratterizzati da aromi di prugne secche con quelli rilevati tramite GC-O. Dopo la concentrazione, gli estratti dei mosti e dei vini rossi con o senza aroma di prugne secche o di fichi erano iniettati e analizzati con GC-O. Il vino è una bevanda molto complessa con più di 60 composti aromatici rilevati tramite GC-O, mentre negli estratti di mosto ne sono stati rilevati solo 30.

Due zone odorifere (OZ) percepite dalla GC-O con forte sentore di prugne secche e fichi sono OZ 2, OZ 3. OZ1 aveva un forte sentore di geranio, ma stranamente questo odore era rilevato specificamente nei mosti caratterizzati dagli aromi di questi frutti secchi. Le zone OZ 2 e OZ 3 sembravano essere specifiche dei mosti e dei vini contrassegnati da questi odori. La zona OZ 2 era rilevata solo nel mosto con aromi di frutta secca. Di conseguenza, questi risultati mostravano un buon accordo tra l'odore di vini rossi precocemente invecchiati e la frutta con lo stesso odore. Possiamo quindi supporre che gli stessi composti associati con l'aroma di prugne secche dei vini rossi precocemente invecchiati siano responsabili del sapore di prugne secche.

Utilizzando la GC-MS con standard chimici, era possibile identificare le molecole corrispondenti ai seguenti indici di ritenzione: OZ 1, 1,5-octadien-3-one (IRL_{polar}: 1376), OZ2, γ -nonalattone, (IRL_{polar}: 2041, IRL_{nonpolar}:1363) e OZ3, furaneolo (IRL_{polar}: 2050, IRL_{nonpolar}:1079).

Tabella 1: Distribuzione e identificazione di zone odorifere (ZO) nei mosti e vini caratterizzati (DF) o non (Controllo) da aromi di frutta secca – (nd: non rilevato; *: bassa intensità; **: elevata intensità)

ZO N°	IRL ^a	IRL ^b	Descrittori	Composti	Mosti		Vini	
					Controllo	DF	Controllo	DF
1	1376	/	Geranio	1,5-octadien-3-one	nd	**	nd	*
2	2050	1079	Caramello fragola	furaneolo	nd	**	*	**
3	2041	1363	Pesca cotta	γ -nonalattone	nd	**	nd	**

^a: colonna polare BP20 - ^b: colonna apolare BPX5

Il γ -nonalattone ([Cutzach, et al. 1998](#),[Fang and Qian 2005](#),[Sarrazin, et al. 2007](#)) e il furaneolo ([Genovese, et al. 2005](#),[Kotseridis, et al. 2000](#)) sono stati identificati in molti vini, ma molto raramente nell'uva. Per quanto riguarda il (Z)-1,5-octadien-3-one, questo chetone è stato già descritto nelle uve ammuffite (*Uncinula necator*) ([Darriet, et al. 2002](#)) ma è rilevato per la prima volta in questo lavoro in uve sane. Abbiamo determinato la soglia di percezione di tali composti in soluzioni sintetiche di vino: 28 μ g/L, 49 μ g/L, e 1,2 ng/L.

La quantificazione del lattone e del furaneolo è già stata riportata in letteratura, mentre per il 1,5-octadien-3-one non sono disponibili dati quantitativi nei mosti e nei vini. Abbiamo quindi sviluppato una strategia basata sull'estrazione di questo composto volatile grazie alla SPME e la separazione e quantificazione con GC-MS con ionizzazione chimica con metanolo come gas reagente. Sono stati ottenuti buoni risultati in termini di sensibilità, ripetibilità e linearità nei mosti ma per il rilevamento nei vini è necessario un'ulteriore ottimizzazione. Abbiamo analizzato molti campioni di mosti e di vini con queste tecniche. Prima dell'estrazione (liquido/liquido e SPME), l'intensità dell'aroma di prugne secche dei mosti e dei vini era valutato da un panel esperto del laboratorio. I risultati sono riportati nelle Figure 1 e 2.

Il mosto contraddistinto da aroma di prugne secche conteneva livelli significativamente elevati (più alti della loro soglia di percezione) di furaneolo e 1,5-octadien-3-one, mentre i vini rossi contenevano quantità più alte di γ -nonalattone e furaneolo.

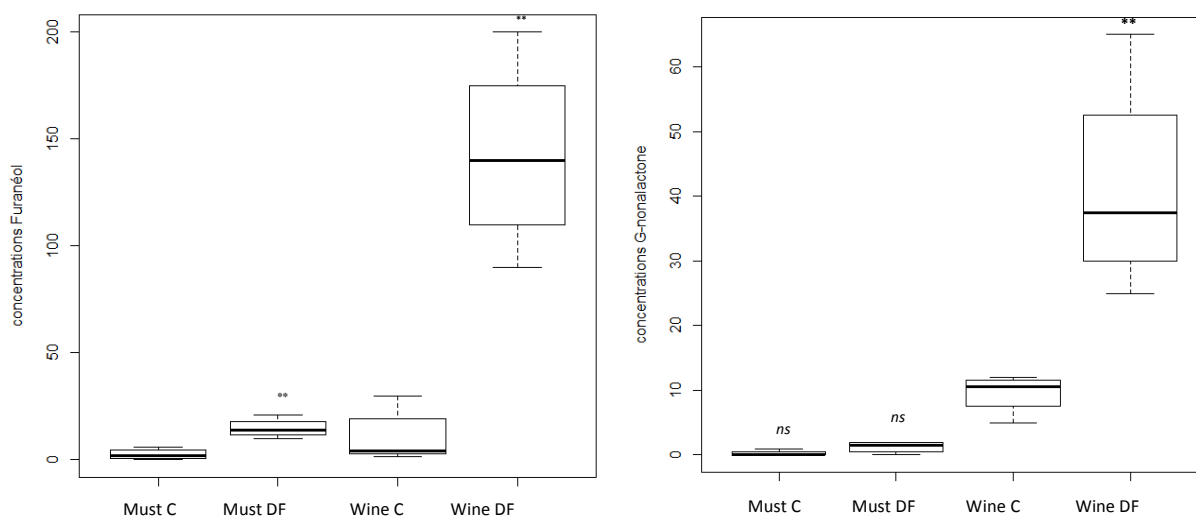


Figura 1: Test di Tukey delle concentrazioni di furaneolo (A) e γ -nonalattone (B) nei mosti e nei vini contraddistinti (DF) o non (C) da aromi di frutta secca (DF) (N=8). **Anova: $p \leq 0.01$

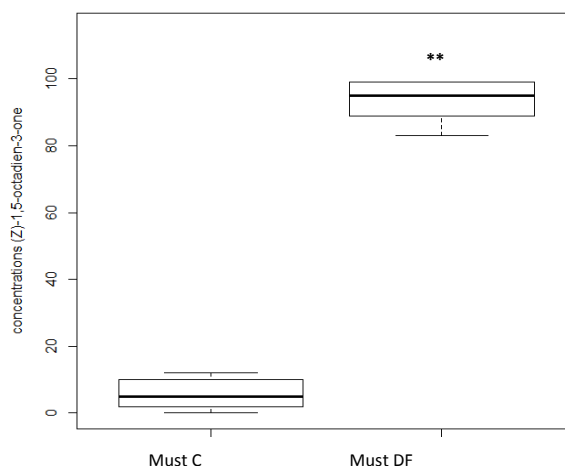


Figura 2: Test di Tukey della concentrazione del (Z)-1,5-octadien-3-one nei mosti di controllo e nei mosti con aroma di frutta secca (DF) (N=8). **Anova: $p \leq 0.01$

Incidenza della data di vendemmia sugli aromi dei mosti e dei vini: approcci analitico e sensoriale

Abbiamo studiato l'effetto del grado di maturazione dell'uva sulla formazione dei composti volatili nei mosti e nei vini. L'esperimento seguente è stato svolto nel 2012 in un vigneto situato nella denominazione del Pauillac (Cabernet Sauvignon). L'analisi sensoriale è stata eseguita dopo la fermentazione malolattica, mentre il furaneolo e il γ -nonalattone sono stati quantificati nel mosto e nel vino.

Come riportato in figura 2, né le concentrazioni del furaneolo né quelle del γ -nonalattone cambiavano tra la prima data di raccolta e l'ultima. Comunque, questi composti erano prodotti durante la fermentazione alcolica da precursori non identificati trovati nell'uva. Nel vino, un ritardo di 4 giorni era sufficiente per modificare le concentrazioni del furaneolo e del γ -nonalattone in modo significativo.

Infine, abbiamo chiesto a un panel di 20 degustatori di valutare l'intensità degli aromi della frutta secca, della frutta fresca e gli aromi erbacei di tre vini su una scala da 0 a 10. È stata eseguita l'analisi della varianza (ANOVA) per determinare se potessero emergere differenze significative (Figura 3). Mentre l'intensità dell'aroma erbaceo non era modificato, un ritardo della vendemmia di soli 4 giorni modificava la percezione dell'intensità della frutta fresca e una differenza di 8 giorni nella raccolta aumentava il sentore di frutta secca in modo significativo nei vini.

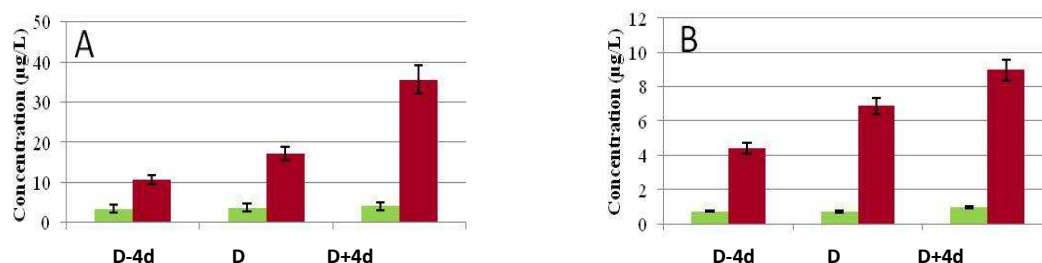


Figura 2: Incidenza della data di vendemmia sulla concentrazione del furaneolo (A) e del γ -nonalattone (B) nei mosti (verde) e nei vini (rosso) nelle uve raccolte 4 giorni prima della data ottimale (D-4d), alla data ottimale (D) e 4 giorni dopo (D+4d)

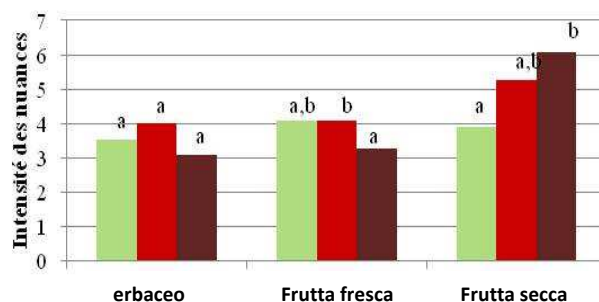


Figura 3: Incidenza della data di vendemmia sulla analisi sensoriale dei vini da uve raccolte 4 giorni prima della data ottimale (D-4d, verde), alla data ottimale (D, rosso) e 4 giorni dopo (D+4d, marrone). Le lettere corrispondono ai test ANOVA ($\alpha=0.05$).

Conclusioni

Nel mosto e nel vino ottenuti da uve stramature, sono state rilevate e identificate tre zone odorose grazie alla GC-O-MS: il furaneolo, il γ -nonalattone e il (Z)-1,5-octadien-3-one. Questi composti sono stati rilevati per la prima volta nei mosti. Abbiamo dimostrato che in condizioni controllate in laboratorio, questi composti sono prodotti nell'uva nel caso di perdita di acqua e di appassimento. Il contributo del γ -nonalattone e del furaneolo che ricordano l'aroma del vino rosso è chiaro. Il contributo del (Z)-1,5-octadien-3-one con aroma di geranio non è ancora chiaro. Sono necessari ulteriori esperimenti per stabilire il contributo di quest'ultimo composto agli aromi di frutta secca nei vini rossi.

Sulla base di questi risultati, abbiamo eseguito un esperimento di campo. Mostriamo che nei mosti e nei vini, un intervallo di 4 giorni tra le date di raccolta è sufficiente per aumentare l'intensità dell'aroma di frutta secca nei vini. Questa osservazione è concorde con l'aumento del furaneolo e del γ -nonalattone nei vini nel corso dell'esperimento.

Bibliografia

Cutzach, I., P. Chatonnet, and D. Dubourdieu 1998 Etude sur l'arôme des vins doux naturels non muscatés. *J. Int. Sci. Vigne Vin* 32, 99-110.

Darriet, P., M. Pons, R. Henry, O. Dumont, V. Findeling, P. Cartolaro, A. Calonnec, and D. Dubourdieu 2002 Impact odorants contributing to the fungus type aroma from grape berries contaminated by powdery mildew (*Uncinula necator*); incidence of enzymatic activities of the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *J Agric Food Chem* 50, 3277-3282.

Fang, Y. and M. Qian 2005 Aroma compounds in Oregon Pinot Noir wine determined by aroma extract analysis (AEDA). *Flav. Frag. J.* 20, 22-29.

Genovese, A., P. Piombino, M.T. Lisanti, and L. Moio 2005 Determination of furaneol (4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone) in some wines from Italian native grapes by gas-chromatography-sim/mass spectrometry. *Annali Di Chimica* 95, 415-419.

Kotseridis, Y., A. Razungles, A. Bertrand, and R. Baumes 2000 Differentiation of the aromas of merlot and Cabernet-Sauvignon wines using sensory and instrumental analysis, *Journal of agricultural and food chemistry. J. Agric. Food Chem.* 48, 5583-5388.

Langen, J., C.Y. Wang, P. Slabizki, K. Wall, and H.G. Schmarr 2013 Quantitative analysis of γ - and δ -lactones in wines using gas chromatography with selective tandem mass spectrometric detection. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 27, 2751-2759

Mallia, S., F. Escher, S. Dubois, P. Schieberle, and H. Schlichtherle-Cerny 2009 Characterization and Quantification of Odor-Active Compounds in Unsaturated Fatty Acid/Conjugated Linoleic Acid (UFA/CLA)-Enriched Butter and in Conventional Butter during Storage and Induced Oxidation. *J Agric Food Chem.* 57, 7464-7472

Mira de Orduña, R. 2010 Climate change associated effects on grape and wine quality and production. *Food Res. Internat.* 43, 1844-1855

Sadras, V.O. and M.A. Moran 2012 Elevated temperature decouples anthocyanins and sugars in berries of Shiraz and Cabernet Franc. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 18, 115-122: doi: 10.1111/j.1755-0238.2012.00180.x.

Sarrazin, E., D. Dubourdieu, and P. Darriet 2007 Characterization of key-aroma compounds of botrytized wines, influence of grape botrytization. *Food Chem.* 103, 536-545.

Abstract

Lo scopo principale di questa ricerca era di identificare i composti chiave dell'aroma collegati alla maturazione dell'uva (matura e sovratura) correlati all'aroma di frutta secca. Sono state rilevate delle zone odorose che ricordano tali aromi tramite gas cromatografia accoppiata a olfattometria (GC-O). Sono state identificate tre zone (OZ1, OZ2, OZ3). Utilizzando GC-MS con standard chimici, i composti identificati rispettivamente sono il (Z)-1,5-octadien-3-one (geranio), il furaneolo (caramello) e il γ -nonalattone (cocco, pesca cotta). Sono stati eseguiti studi sulle loro proprietà sensoriali e dosaggi quantitativi tramite GC-MS (EI/CI) nei mosti e nei vini. Il furaneolo e il γ -nonalattone sono composti conosciuti nei vini ma sono stati rilevati raramente nei mosti. Al contrario, si mette in rilievo per la prima volta l'influenza del (Z)-1,5-octadien-3-one sull'aroma del mosto. La soglia di percezione di questo chetone nel mosto è pari a 1.2 ng/L e la sua concentrazione può essere superiore a 200 ng/L nelle uve stramature di Merlot. Sono state rilevate alte concentrazioni di furaneolo e di γ -nonalattone nei mosti e nei vini rossi giovani contraddistinti da aromi di frutta secca. Si riportano anche i primi risultati sull'incidenza della data di raccolta delle uve Cabernet Sauvignon sugli aromi e sulla composizione dei mosti e dei vini.