

DOCUMENTO  
TECNICO

L. Paçonetto

**Lamberto Paronetto\***  
**Fulvio Mattivi\*\***

\* Studio tecnico per l'enologia  
(Verona)

\*\* Istituto Agrario di S. Michele  
all'Adige (Trento)

## IL RESVERATROLO IN ENOLOGIA E APPLICAZIONE DEI RAGGI U.V.C. PER AUMENTARNE IL TENORE

La presenza di resveratrolo, composto di grande interesse farmacologico, costituisce un importante elemento per la qualità dei vini rossi. L'irraggiamento prolungato delle uve con radiazione ultravioletta, con una adeguata ottimizzazione delle condizioni operative, è una pratica innovativa particolarmente efficace per aumentarne il tenore.

### Introduzione

Il resveratrolo (3,5,4'-tri-idrossistilbene), citato nella letteratura fin dal 1940, quando venne identificato nel *Veratrum grandiflorum* della famiglia delle Gignacee, venne successivamente rinvenuto nel cuore del legno dell'Eucalipto e scoperto, nel 1976, nelle foglie delle viti da Langcake e Pryce.

Autori giapponesi (Arichi et al.) segnarono, nel 1982, che le radici del *Polygonum cuspidatum* - pianta molto

nota nella medicina popolare dell'estremo oriente per le sue proprietà anti-aterosclerotiche e protettive del sistema vascolare - erano ricche di resveratrolo (Langcake, Pryce 1976 e 1977 A; Jeandet et al. 1993; Bavaresco et al. 1994; Fregoni et al. 1994).

La presenza nei vini del resveratrolo - nella sua forma trans - venne segnalata da Siemann e Creasy nel 1992, da Mattivi, nei vini trentini, nel 1993, da Lamuela-Raventos e Waterhouse,

nello stesso anno, e da Goldberg et al. nel 1995, e quindi da molti altri.

L'isomero cis e altri composti glucosidici del resveratrolo sono stati individuati successivamente, nel vino, da Jeandet et al. e da Mattivi nel 1993, da Roggero e Archier nel 1994, da Soleas et al. nel 1995 ed ancora da Mattivi, da Jeandet et al., da Lamuela-Raventos et al. nel 1995.

La biosintesi del resveratrolo nelle foglie della vite e nelle giovani bacche

dell'uva sotto l'impulso (elicitazione) di cause biotiche o abiotiche avviene - secondo la concorde segnalazione di più autori - nello stesso modo della biosintesi delle diverse altre sostanze polifenoliche (flavonoidi, tannini ed antociani) dalla fenilalanina - un aminoacido abbondantemente presente nei tessuti vegetali - la quale, catalizzata dall'enzima stilbene - sintetasi, devierebbe in breve tempo il normale flusso di accumulo dei flavonoidi e degli antociani verso la formazione del resveratrolo (Sparvoli et al. 1994, Wiese et al. 1994). La quantità di resveratrolo che si può formare nelle foglie e nelle giovani bacche sotto l'impulso di agenti fungini può raggiungere quantitativi dell'ordine di 200 mg per chilogrammo di foglie e di acini verdi.

## Proprietà farmacologiche

Il resveratrolo ha suscitato, com'è risaputo, notevole interesse sia nel campo degli studi biomedici che in quello delle ricerche enologiche, per le sue particolari attività farmacologiche, antiossidanti, simili a molte altre sostanze polifenoliche, ma soprattutto quale potente inibitore della aggregazione piastrinica, della secrezione della serotonina (Frankel et al. 1993 e 1995; Bertelli et al. 1995 e 1996) e per le sue proprietà di chemioprevenzione anticancerogena (Jang et al. 1997), nonché per il suo possibile ruolo nel metabolismo dei lipidi, nel metabolismo degli eicosanoidi dall'acido arachidonico, ed in diversi altri contesti biologici recentemente discussi da Soleas et al. (1997).

Nel complesso quadro delle ricerche biomediche non tutti i problemi risulterebbero chiariti per quanto riguarda le attività antiossidanti del resveratrolo presente nel vino, del suo metabolismo nei confronti di altre sostanze polifenoliche e dell'alcole, e delle sue possibilità di

interazione o di sinergismo con questi componenti.

E' da sottolineare che anche le forme glucosidiche e polimerizzate del resveratrolo possono avere, come si ritiene, gli stessi effetti terapeutici degli isomeri cis e trans, ma solo la futura dettagliata sperimentazione potrà meglio informarci in proposito.

Nonostante le numerose prove cliniche sulle proprietà farmacologiche del resveratrolo - che si è dimostrato una molecola ad elevata attività biochimica - non si è ancora in grado di desumere dati precisi sul ruolo protettivo di questo componente.

In attesa che gli studiosi in materia possano darci utili informazioni al riguardo, si ritiene comunque primaria la necessità di ben conoscere l'effettivo tenore del resveratrolo presente nei vini destinati al consumo, utilizzando un'unica concorde metodologia.

E' importante ricordare che gli altri composti fenolici ad azione antiossidante, di cui sono particolarmente ricchi i vini rossi, sono presenti anche in molte altre bevande ed alimenti. Al contrario, la fonte alimentare che può dare un apporto interessante di resveratrolo è rappresentata solamente dall'uva e dal vino (Mattivi et al. 1995 B).

## Quantità nei vini

E' stato rilevato da più autori che il tenore di resveratrolo nelle uve e quindi nei vini può dipendere da vari fattori (cultivar, stato sanitario delle uve, sistemi di vinificazione, tempi di macerazione delle parti solide, condizioni di ossidoriduzione ecc.) e particolarmente dallo stadio di maturazione delle uve in quanto è stato accertato che le sostanze stilbeniche diminuiscono nell'uva con l'avvicinarsi della maturazione. Le prime determinazioni del resveratrolo - che fino a qualche anno fa venivano riferite solo alla forma

trans - indicavano genericamente dei bassi tenori del principio attivo.

Siemann e Creasy - che furono tra i primi ricercatori di questa fitoalessina - indicarono concentrazioni bassissime nei vini bianchi (0.03 mg/L); solo alcuni Chardonnay dello Stato di New York raggiungevano mg/L 0.05-0.10. E così, nei vini rossi californiani, si riscontrarono valori alquanto bassi raggiungendo, fra i valori massimi, il tenore di 0.65 mg/L. I metodi analitici impiegati nelle prime indagini sul vino (Siemann e Creasy 1992; Lamuela - Raventos e Waterhouse 1993) si sono dimostrati alquanto inaccurati: essi prevedevano uno o più passaggi critici (reazioni di isomerizzazione, estrazioni con solvente, concentrazioni sottovuoto, etc.) che portavano facilmente a perdite di quote importanti del prodotto da determinare. Come conseguenza, i valori riportati da questi primi lavori risultano largamente sottostimati.

La stima del reale contenuto dei vini in questi composti varia a seconda del metodo di analisi impiegato. Recenti lavori comparativi tra le diverse metodiche hanno dimostrato che l'estrazione in fase solida C-18 non causa perdite di resveratrolo e che il metodo di analisi HPLC in fase inversa con rilevazione con detector a fotodiodi è particolarmente robusto ed adatto all'analisi dei vini (Soleas et al. 1997).

Fra le molte altre indagini che sono state effettuate, sul contenuto in trans-resveratrolo, alquanto significativa ci sembra quella effettuata da Goldberg et al. (1995) in più di 300 campioni di vino di ogni parte del mondo ottenuti dal "Liquor Control Board of Ontario":

- su oltre 100 vini bianchi, provenienti in gran parte dall'Europa, pochi avevano concentrazioni di trans-resveratrolo superiori a 0.1 mg/L;

- su 6 vini di Porto uno solo superava la quantità di 0.1 mg/L;

**Tab. 1**  
**Indagine sul tenore in trans-resveratrolo nei vini italiani**

Vini di varie annate	Numero dei vini	Trans-resveratrolo mg/L			Autori (v. Bibliografia)
		Media	Min	Max	
<b>TRENTINO</b>					
- Vini rossi, tutte le tipologie in commercio	101	2.24	0.44	4.71	Mattivi, 1993 A
- Vini rosati, tutte le tipologie in commercio	15	0.52	0.05	1.19	"
- Vini bianchi sperimentali da <i>Vitis vinifera</i>	9	0.055	0	0.122	Mattivi, 1993 B
- Vini bianchi sperimentali da varietà ibride	8	0.071	0.036	0.122	"
- Vini rossi sperimentali	15	3.71	1.20	7.17	"
- Vini rossi sperimentali	11	3.85	0.17	10.79	Mattivi et al., 1995
<b>PIEMONTE</b>					
- Barbera	16	2.19	-	-	Cravero et al., 1996
- Barbaresco	3	2.32	-	-	"
- Barolo	5	2.37	-	-	"
- Dolcetto	7	2.10	-	-	"
- Freisa	8	1.82	-	-	"
- Grignolino	3	2.15	-	-	"
- Nebbiolo	4	1.41	-	-	"
<b>VALLE D'AOSTA</b>					
- Vini rossi e bianchi	17	-	0.02	1.77	Fregoni et al., 1994
<b>COLLI PIACENTINI</b>					
- Vini rossi e bianchi	5	-	0.00	0.57	Fregoni et al., 1994
<b>TOSCANA</b>					
- Chianti '93-'96	40	1.43	0.42	2.84	Modi et al., 1996
- Montepulciano	1	1.39	-	-	Celotti et al., 1996
<b>VENETO</b>					
- Recioto Valpolicella	24	0.044	-	0.40	Celotti et al., 1996
- Amarone Valpolicella	53	0.154	-	0.8	"
- Valpolicella 1996	1	1.91	-	-	Ferrarini (comunic.pers.), 1997
- Amarone Valpolicella	1	1.1	-	-	"
- Recioto Valpolicella	1	0.90	-	-	"
<b>EMILIA ROMAGNA</b>					
- Lambrusco salamino	5	0.26	0.19	0.38	Angeli et al., 1998
- Lambrusco grasparossa	5	0.38	0.31	0.43	"
- Lambrusco sorbara	5	0.25	0.15	0.30	"

- su 36 vini rossi dell'Ontario, delle annate '90 e '91, si trovarono tenori compresi fra 1.34 e 3.16 mg/L.

- su 36 vini francesi del Rodano si riscontrò una media di 3.6 mg/L;

- su 30 vini del Beaujolais: media mg/L 2.88;

- i vini della Borgogna avevano le concentrazioni più elevate degli altri vini francesi con medie di 4.72 mg/L +/- 1.52 (Côtes de Nuits) e 3.79 +/- 1.52 (Côtes de Beaune). La media complessiva dei vini di Bordeaux venne calcolata sui 3.89 mg/L;

- sui vini italiani (n. 67), in gran parte piemontesi, veneti e toscani, si trovarono

tenori medi compresi fra 1.51 e 1.76 mg/L;

- su 26 vini spagnoli e portoghesi la concentrazione media fu di 1.64-0.95 mg/L;

- su 5 vini greci la media fu di mg/L 0.6-0.43;

- le maggiori concentrazioni di resveratrolo fra i vini europei si riscontrarono in 6 vini rossi svizzeri nelle elevate quantità comprese fra 5 e 12 mg/L;

Nel commentare questa loro indagine gli autori segnalano che i vini della cultivar Pinot nero sembravano avere le più alte concentrazioni di trans-resveratrolo rispetto a quelli delle altre cultivars, indipendentemente dal Paese o dalla re-

gione di origine. Constatarono inoltre che i loro dati, confrontati con quelli di altri ricercatori, risultavano più elevati, particolarmente nei vini francesi, "ma che si dimostravano più compatibili con quelli ottenuti da Mattivi".

Le differenze riscontrate si potevano imputare - oltre che alle più svariate composizioni dei vini dovute alla costituzione dei terreni, alle diversità climatologiche, alle differenti tecnologie di vinificazione - anche alle non uniformi tecniche analitiche impiegate.

Per una maggior conoscenza sul tenore in resveratrolo (trans) nei vini italiani

**Tab. 2**  
**Analisi degli stilbeni idrossilati nei vini prodotti in cantina ed in laboratorio da uve irradiate e non irradiate. Concentrazioni in mg/L**

Vinificazione	Trattamento uve	resveratrolo libero			resveratrolo glucoside		
		trans	cis	somma	trans (§)	cis (#)	somma
In cantina							
1	non irradiate	7,42	3,6	11,02	2,79	3,86	6,65
2	non irradiate	8,56	1,34	9,90	2,53	2,40	4,93
3	irradiate, 3 mesi	15,35	4,69	20,04	5,05	6,95	12
In laboratorio							
1	non irradiate	4,44	3,55	7,99	0,91	2,93	3,84
2	non irradiate	3,99	3,49	7,48	0,63	2,73	3,36
3	irradiate, 1 mese	6,97	6,49	13,46	1,62	5,03	6,65

Note: (§) = espresso come trans-resveratrolo libero, mg/L; (#) = espresso come cis-resveratrolo libero, mg/L

riportiamo nella Tab. 1 i dati ottenuti dai diversi ricercatori su 365 campioni esaminati.

## Ruolo delle pratiche enologiche

Alcuni lavori sperimentali hanno da tempo posto in evidenza che per ottenere un maggior contenuto in resveratrolo sono necessari lunghi tempi di macerazione e numerosi rimontaggi. L'estraibilità del resveratrolo dalle bucce è comunque buona, e conseguentemente le frazioni di pressatura sono frequentemente meno ricche in questo composto rispetto al vino fiore.

Mattivi e Nicolini (1993) hanno ottenuto, per esempio, con uve Pinot nero dei vini con 10.11 mg/L di resveratrolo effettuando, nei sette giorni di macerazione, otto rimontaggi con il 100% del volume del mosto-vino rimontato ogni volta. Con uve Teroldego, con la stessa metodologia, si riscontrò invece un vino con soli 2.5 mg/L di resveratrolo.

Gli stessi autori hanno successivamente descritto le cinetiche di estrazione degli stilbeni liberi e glucosidi durante la vinificazione in rosso (Mattivi et al. 1995 B).

Amati et al. (1996) e Castellari et al. (1998) hanno ancora accertato che un'aggiunta di antiossidanti, sulle uve prima della diraspatura, determina un raddoppio del-

la concentrazione in trans-resveratrolo rispetto al controllo. Questi medesimi ricercatori hanno poi precisato, fra le possibili pratiche enologiche, che l'utilizzo del carbone decolorante e del polivinilpolipirrolidone causano in media un assorbimento del resveratrolo rispettivamente dell'80 e del 60%. Questi risultati sono in ottimo accordo con quelli ottenuti da Vrhovsek et al. (1997), che hanno inoltre dimostrato che il PVPP asporta completamente il cis-resveratrolo, mentre assorbe solo quantità trascurabili delle forme glucosidi.

Trattamenti di chiarifica con bentonite, gelatina e caseinato di potassio provocano perdite molto più contenute varianti dal 2 al 10% mentre gli ausiliari di filtrazione, quali farine fossili e cellulosa, incidono con impoverimenti molto limitati (1-5%).

Per ottenere una maggiore quantità di prodotti stilbenici nel prodotto finito, e quindi una ulteriore valorizzazione di alcuni particolari vini - come sono gli esemplari doc veronesi "Amarone" e "Recioto" della Valpolicella - riteniamo che l'enologo dovrà preoccuparsi di proteggere e possibilmente di aumentare la formazione di questi composti nell'uva. Fra gli "elicitori" praticamente utilizzabili per suscitare un possibile accumulo di sostanze stilbeniche abbiamo ritenuto necessario speri-

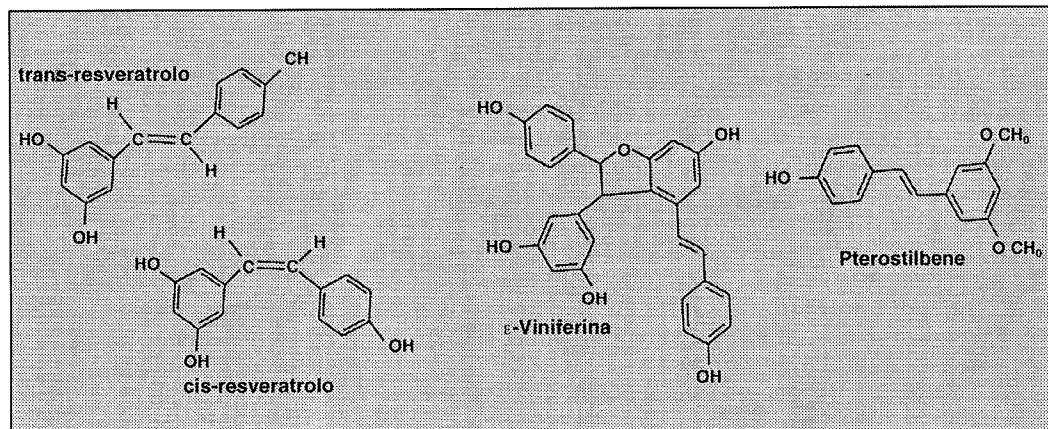
mentare l'utilizzo di un blando ma prolungato irraggiamento con raggi U.V.C.. Sono già note a questo riguardo le indicazioni di diversi Autori (Langcake, Pryce 1976 e 1977 B; Fritzemeier, Kindl 1981; Fitter, Hay 1987; Schoppner et al. 1979). La efficacia dei raggi ultravioletti è stata invece messa in dubbio da altri autori (Barlass et al. 1987; Roggero e Garcia-Parilla 1995), i quali hanno addirittura escluso, al momento della maturità, la capacità delle bacche di sintetizzare resveratrolo in conseguenza di irraggiamento U.V.

La contraddittorietà dei risultati riportati dalla letteratura scientifica può essere verosimilmente dovuta principalmente alle diverse condizioni di irraggiamento messe in essere. I risultati da noi ottenuti e di seguito presentati dimostrano che con una opportuna scelta delle condizioni operative è possibile condizionare efficacemente la biosintesi degli stilbeni durante l'appassimento in fruttaio.

Una suggestiva ipotesi è stata indicata da Fregoni et al. (1994), che hanno proposto una relazione tra la quota altimetrica del vigneto ed il contenuto di resveratrolo, dovuta alla diversa intensità di irraggiamento U.V..

E' anche da ricordare che, recentemente, Torrielli et al. (1997) hanno valutato il livello di espressione della stilbene-sintetasi e il conte-

**Fig. 1**  
**Formule strutturali del resveratrolo e altri stilbeni**



nuto di resveratrolo nella buccia dell'uva della cultivar "Corvina" durante la maturazione e surmaturazione. L'analisi del resveratrolo sulle bucce di uve irradiate al momento della raccolta, con U.V. per 15 minuti, a temperatura ambiente, evidenziò solo una scarsa risposta dell'acino a questo stimolo. Confrontando poi il tenore di resveratrolo nelle uve rapidamente termocondizionate in cella con quelle tradizionalmente conservate nel fruttajo, si è notato che, con quest'ultima metodologia, si riscontravano tenori molto più elevati rispetto alla prima, nella quale non si ebbero praticamente sensibili variazioni. Si segnalò ancora che l'acino della cultivar "Corvina", anche dopo due mesi dalla raccolta, risultava biologicamente attivo.

Accenniamo ancora che fra i lavori sperimentali effettuati con raggi U.V.B., nel campo viticolo, Willocquet et al. (1997) hanno segnalato un certo effetto dannoso sulla germinazione delle spore e sulla crescita del micelio dell'oidio della vite.

**Lo scopo della ricerca.** E' stato quello di verificare, con semplici prove di cantina e di laboratorio, se in uve veronesi, raccolte e conservate in fruttajo, l'irradiazione prolungata (di uno e di tre mesi) con raggi U.V.C, poteva provocare un aumento in composti stilbenici idrossilati.

## Materiali e metodi

**Uve e vigneto.** Si sono utilizzate in gran parte le uve delle varietà "Corvinone" e "Corvina", ed in minor quantità "Rondinella" e "Molinara", provenienti dai vigneti facenti parte dell'Azienda Agraria Trabucchi - condotta con mezzi biologici - situata nelle vicinanze del Castello di Illasi nell'alta collina (digradante dai 250 m.s.l. ai 150 m., ricca, oltre che di viti, di olivi e cipressi), che separa la Valle di Illasi dalla Valle del Tramigna, nel delimitato territorio di produzione della Denominazione di origine controllata "Valpolicella", "Amarone della Valpolicella" e "Recioto della Valpolicella".

I vigneti, con viti di oltre trent'anni, sono mantenuti a inerbimento naturale e la difesa antiparassitaria viene effettuata utilizzando esclusivamente i prodotti ammessi dal disciplinare stabilito per la coltivazione biologica. Si utilizzano regolarmente il diradamento e la potatura verde.

I terreni vitati risultano in gran parte a tessitura sabbioso-limoso con reazione sub-alcicola. La produzione dell'uva per ettaro non raggiunge gli 80 qli.

Le uve, raccolte a maturazione fisiologica, vennero raccolte in cassette e quindi, portate in fruttajo, sistemate,

in un unico strato, su graticci sostenuti da una particolare impalcatura metallica.

**Raggi U.V.C.** I raggi ultravioletti - radiazioni elettromagnetiche a lunghezza d'onda compresa fra 100 e 400 nm - vengono generalmente classificati, com'è noto, in tre bande convenzionali:

- rad. U.V.A. - onde lunghe - da 315 a 400 nm.
- rad. U.V.B. - onde medie - da 280 a 315 nm.
- rad. U.V.C. - onde corte - da 100 a 280 nm.

Nelle nostre prove sono stati utilizzati i raggi U.V.C. (a onda corta) ottenuti con lampade a vapori di mercurio da 30 Watt, inserite su plafoniere riflettenti, aventi una autonomia di 8000 ore, largamente utilizzate nel campo alimentare per la disinfezione dell'aria e per igienizzare impianti e superfici destinate a venire a contatto con gli alimenti.

Per effettuare una uniforme irradiazione delle uve con i raggi U.V.C. si sono utilizzate le apparecchiature ("castellieri" e "arelle") già esistenti nell'azienda per il tradizionale appassimento delle uve stesse. I castellieri non sono altro che strutture metalliche destinate a contenere le arelle. Le arelle (graticci di canna palustre in supporti metallici sovrapposti ed equidistanti) misurano m. 2 di lunghezza e cm. 85 di profondità e sono facilmente sfilabili per una comoda utilizzazione. Il totale di 204 arelle utilizzabili nei diversi elementi (castellieri) ha consentito di disporre di una superficie complessiva di 346.8 m<sup>2</sup>. L'uva disponibile nella quantità di 7500 Kg. è stata uniformemente distribuita su questa superficie, consentendo in tal modo di avere ampio spazio tra i vari grappoli per una più blanda, facile e completa irradiazione degli stessi. Per ogni metro quadrato si distribuirono mediamente 22 Kg. di uva.

Le lampade a raggi U.V.C., utilizzate nel numero di 46, sono state collocate in

modo che ogni arella ricevesse più o meno la stessa intensità luminosa. La distanza uva-lampada è risultata variabile fra 20 e 85 cm., interessando quindi ciascuna lampada circa 152 Kg. di uva.

Per avere una maggiore uniformità della irradiazione vennero anche utilizzati numerosi specchi riflettenti.

Il tempo totale di irradiazione nel fruttajo a temperatura e umidità ambientali (temperatura grossomodo variante fra un massimo di 14-18 °C nei primi mesi ed un minimo di 3-4°C in quelli successivi; umidità relativa tra un massimo di 88° e un minimo di 75° U.R.) è stato continuo per tutto il tempo dell'appassimento di circa 100 giorni.

**Prove di vinificazione in cantina.** Si sono effettuate tre prove: due sulle uve "normali", non irradiate, ed una su quelle irradiate. Per ogni vinificazione si impiegarono all'incirca 4.5 t di uve, già appassite, permettenti l'utilizzo ottimale dei macchinari già esistenti. Le uve, portate dal fruttajo in cantina, si pigiarono con una pigiadiraspatrice orizzontale, soffice, conservando nel pigiato il 30% circa dei raspi. Al pigiato - posto in un fermentino orizzontale, girevole, termocondizionabile - si aggiunsero 60 mg/L di anidride solforosa e 50 mg/L di acido ascorbico, 30 g/hl di sali ammoniacali addizionati di Vit. B<sub>1</sub> e quindi di 20 g/hl di lievito selezionato attivato, ceppo Gar 26.

Si mantenne la temperatura del pigiato a +23-24°C e si effettuarono due rotazioni giornaliere del fermentino (una al mattino e l'altra al pomeriggio) di 5 minuti ciascuna.

In queste condizioni il processo fermentativo, per trasformare tutto lo zucchero presente, durò 18 giorni. Il vino-fiore così ottenuto si travasò in contenitori di acciaio inox e si lasciò decantare, a temperatura di cantina (+7-8°C), per circa un mese (campioni prova cantina n. 1, 2 e 3).

**Prove di laboratorio.** Utilizzando le uve a maturità fisiologica, non irradiate, si effettuarono, dopo un mese di appassimento, due mini-vinificazioni in laboratorio impiegando le medesime aggiunte di ausiliari e di lievito selezionato già adottate nelle prove di cantina (campioni prova laboratorio n. 1 e n. 2). Una similare vinificazione si effettuò sulle stesse uve irradiate per il tempo di un mese (campione prova laboratorio n. 3).

La quantità di uva utilizzata per ogni prova è stata di 5 kg circa e la fermentazione, dopo la pigiatura delle uve, si effettuò - parimenti alle prove di cantina - con il 30% dei raspi, alla temperatura di 23-24°C.

## Risultati analitici

I sei campioni così ottenuti - limpidi, decantati e non filtrati - vennero analizzati del contenuto in sostanze stilbeniche presso il Laboratorio Analisi e Ricerche dell'Istituto Agrario di S. Michele all'Adige, con la metodologia HPLC precisata in diverse note sperimentali (Mattivi, 1993B; Mattivi et al., 1995B).

Riportiamo in Tab. 2 i risultati analitici.

I risultati analitici delle uve irradiate con raggi U.V.C., sia nella prova di cantina che in quella di laboratorio, indicano un notevole accumulo di sostanze idrossilate stilbeniche rispetto alle uve non irradiate. La quantità medio-orientativa di resveratrolo trans nelle vinificazioni in cantina delle uve non irradiate passò da un tenore di mg/L 7.99 a 15.35 con un aumento di mg 7.36, mentre il resveratrolo cis dalla media di 2.47 raggiunse il tenore di 4.69 mg/L (aumento di 2.22 mg/L). Parimenti si ebbero sensibili crescite anche del cis-resveratrolo e dei corrispondenti glucosidi.

Nella prova di laboratorio (un mese di irradiazione) il resveratrolo trans passò da valori medio-orientativi di

4.22 mg/L a 6.97 con un aumento di mg/L 2.75, il resveratrolo cis invece da un tenore medio di 3.52 mg/L raggiunse 6.49 mg/L con un aumento di mg/L 2.97.

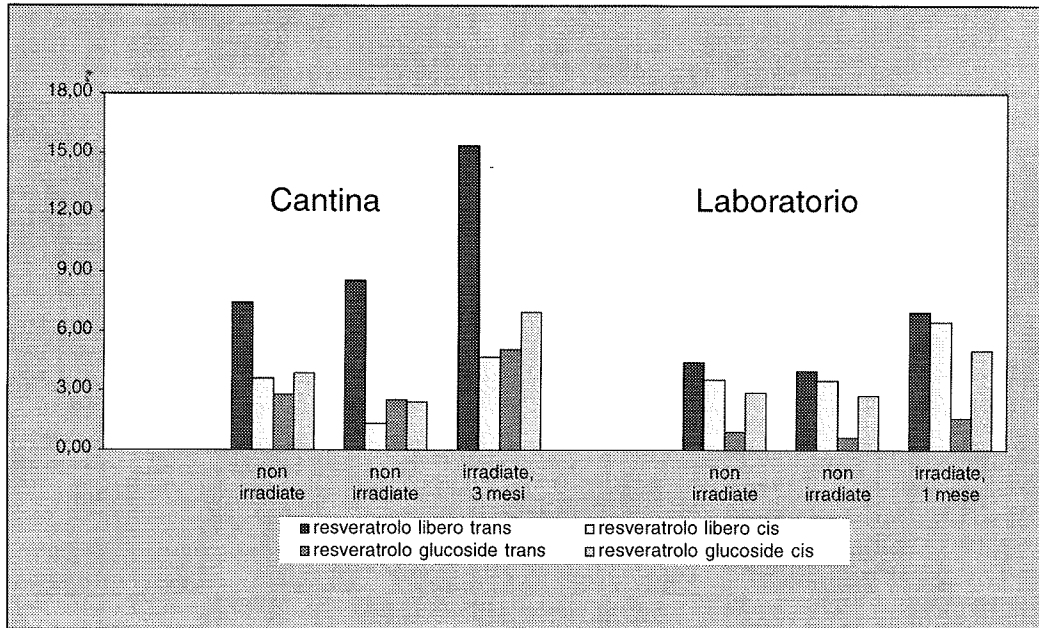
Considerando la sommatoria dei prodotti stilbenici nella prova di cantina delle uve irradiate per tre mesi si ottenne un complessivo valore di mg 32.04 con un aumento di mg/L 15.33 rispetto alle uve non trattate. Nella vinificazione in scala di laboratorio (1 mese di irradiazione) i significativi aumenti di mg/L 8.78 dimostrano, fra l'altro, che in questo periodo di tempo si ha una relativa maggior produzione di trans-resveratrolo e degli altri stilbeni idrossilati.

Oltre al notevole accumulo di resveratrolo, abbiamo riscontrato sia nella prova di cantina che in quella di laboratorio che sulle uve irradiate (un mese e tre mesi) non si notava alcuna formazione delle ife miceliali. I raggi U.V.C., che hanno una limitatissima penetrazione nella buccia, dimostrano infatti, grazie alla loro attività germicida, una efficace azione deprimente lo sviluppo degli ifomiceti ed in particolare della *Botrytis cinerea*.

Come si può notare l'aumento apportato dai raggi U.V.C. è circa il doppio di quello riscontrato nelle prove non irradiate. E' pure da rilevare che gli elevati tenori naturali in sostanze stilbeniche riscontrati nelle uve coltivate nell'azienda e lungamente conservate in fruttajo (irradiate e non irradiate) possono anche addebitarsi a diversi fattori fra i quali ricordiamo:

- le cultivars delle uve "Corvine" e particolarmente del "Corvinone";
- l'età più che trentennale delle viti;
- l'annata (1997) particolarmente favorevole;
- gli stress idrici subiti dalle uve e in particolare quelli fungini, dovuti alla *Botrytis cinerea* e larvata e ad altre crittogame;
- la concentrazione dei succhi dovuta al lungo appassimento;
- il sistema anaerobico di

**Fig. 2**  
**L'irraggiamento delle uve aumenta il contenuto di resveratroli nei vini**



vinificazione adottato;  
 - il lungo periodo di macerazione delle parti solide;  
 - l'elevato tenore di alcole formatosi (15-17% circa) che ha efficacemente completato l'estrazione delle sostanze stilbeniche in ambiente riducente; ecc.

E' anche da tener presente che necessiterà, nello sviluppo della futura sperimentazione sulla possibile utilizzazione dei raggi U.V.C., considerare attentamente altri importanti parametri riguardanti l'analisi compositiva e sensoriale nei confronti dei prodotti non irradiati, le cultivars impiegate, la tecnologia posta in atto, nonché l'incidenza economica del trattamento. Nel caso della produzione di Amarone della Valpolicella va inoltre posta particolare attenzione a non modificare quei passaggi del processo produttivo tradizionale che permettono lo sviluppo di peculiari composti aromatici a partire dai costituenti della pruina, che sembrano, da risultati recenti, essere particolarmente caratterizzanti l'aroma dei vini ottenuti attraverso il processo di appassimento naturale di queste varietà.

Per una particolare valorizzazione qualitativa e terapeutica di alcuni particolari gran-

di vini rossi, del tipo Amarone della Valpolicella e Recioto della Valpolicella, riteniamo che questa preliminare indagine, se confermata da ulteriori e più dettagliate ricerche, possa candidarsi ad entrare nel prossimo futuro tra le pratiche enologiche legalmente riconosciute dal Codex International d'Oenologie. ■

## Riassunto

I numerosi ed interessanti studi sul resveratrolo (3,5,4'-triidrossistilbene) apparsi in questi ultimi anni hanno confermato le sue particolari proprietà terapeutiche - anticoagulanti, antiossidanti, antiaggreganti e di chemioprevenzione anticancerogena - che possono efficacemente impreziosire l'alta qualità di alcuni grandi vini rossi. Dopo aver passato in rassegna alcune indagini sul contenuto di questo componente nei vini italiani e stranieri, ci è parso utile indicare le pratiche enologiche che possono incidere sul tenore in resveratrolo e in altri componenti idrossilati.

Per ottenere una maggior quantità di prodotti stilbenici nel prodotto finito, e quindi una ulteriore valorizzazione di alcuni particolari vini (come possono essere i famosi

vini Doc veronesi "Amarone della Valpolicella" e "Recioto della Valpolicella"), si è ritenuto opportuno accertare con prove di laboratorio e di cantina, se l'utilizzo di un blando ma prolungato irraggiamento con raggi U.V.C. poteva causare auspicabili aumenti. Si sono utilizzate le uve rosse veronesi delle cultivars "Corvina" e "Corvinone" e altre provenienti da trentennali vigneti dell'Azienda Agraria Trabucchi - condotta con mezzi biologici - sul dorsale collinare (250-150 m. di altitudine) che delimita la Valle d'Illasi dalla Val Tramigna. Le uve poste in fruttajo, sistemate in un unico strato, subirono il tradizionale appassimento a temperatura ambiente. Parte di queste uve venne irradiata per un tempo di tre mesi circa (prova di cantina) e di un mese (prova di laboratorio) per il necessario confronto con le uve non trattate. Durante il processo fermentativo, attivato da un lievito selezionato secco, si mantenne la temperatura di fermentazione sui +23-24°C., operando due rotazioni giornaliere del fermentino di cinque minuti ciascuna. I campioni ottenuti limpidi, per decantazione ripetuta e non per filtrazione, vennero analizzati, successivamente presso il Laboratorio Ricerche dell'Istituto di S. Michele all'Adige.

Nella prova di cantina (3 mesi di raggi U.V.) il resveratrolo trans passò da una media di 7.99 mg/L a 15.35 ed il cis da 2.47 mg/L di media raggiunte i 4.69. Con un mese di trattamento il resveratrolo (trans+cis) da valori medi sulle uve non irradiate di 7.73 mg/L si sono ottenuti dopo l'irradiazione un totale di 13.46 mg/L con un aumento di 5.66 mg/L.

I raggi U.V.C. fra l'altro si sono dimostrati efficaci nell'inibire la formazione della *Botrytis cinerea*.

Considerando il totale dei composti stilbenici sulle uve irradiate nella prova di cantina si sono determinati ben 32.04 mg/L, mentre nella prova in laboratorio il complessivo di tali prodotti rag-

giunse il tenore di 20.11 mg/L. In entrambe le prove con l'irradiazione, il tenore dei prodotti stilbenici ebbe all'incirca un aumento del doppio della quantità presente nelle uve non irradiate.

Si ritiene che questa preliminare indagine, indicante l'utilizzazione dei raggi ultravioletti, possa essere riconosciuta in futuro, dopo la necessaria ulteriore sperimentazione, tra le pratiche enologiche del Codex International d'Oenologie per una valorizzazione qualitativa e terapeutica di alcuni importanti vini.

## Abstract

Recently, many interesting studies concerning resveratrol (3,5,4'-trihydroxystilbene) have corroborated its therapeutic properties - anticoagulant, antioxidant, anti-platelet aggregation, and tumor chemopreventive - that may considerably enhance the high quality of some great red wines. After a literature review of the content of resveratrol in the American, Italian and other European wines, we have discussed the oenological procedures that may affect the content of resveratrol and other hydroxylated stilbenes.

To obtain an increase of resveratrol with a subsequent valorization of some particular wines (for instance the famous "doc" veronesi "Amarone Valpolicella" and "Valpolicella Recioto" we thought worthwhile to ascertain whether a slight but prolonged treatment with ultraviolet lights C (U. V.) could increase the content of resveratrol. We performed both cellar and laboratory experiments and utilized red grapes of several varieties including "Corvina" and "Corvinone". Grapes were organically grown in the 30 years old agrarian "Azienda Trabucchi" located on the hills (522 to 820 feet high) that delimits Illasi Valley from Tramigna Valley near Verona. The grapes were arranged in a single layer in an exsiccation place and subject to the traditional drying at room temperature.

An aliquot of these grapes was irradiated for approximately three months (cellar experiment) or one month (laboratory experiment) while a corresponding control aliquot was not irradiated. Fermentation was activated by a selected dry yeast and temperature was maintained at 23-24 °C. The horizontal fermentation tanks were rotated twice daily. Clear wine samples obtained by decantation (not by filtration) were analyzed in the Research Laboratory of the Institute of S. Michele all'Adige.

In the cellar experiment (three months of U.V. light) trans-resveratrol increased from an average of 7.99 to 15.35 mg/L; cis-resveratrol from 2.47 to 4.69 mg/L. In the laboratory experiment (one month of U.V. irradiation) resveratrol (cis + trans) augmented from 7.73 in non irradiated grapes to 13.46 mg/L in irradiated grapes - an increase of 5.66 mg/L. The total amount of stilbenes in the wines produced in the cellar and in the laboratory vinifications from irradiated grapes was found to be as high as 32.04 and 20.11 mg/L respectively.

This represents a doubling of stilbenes in the irradiated grapes as compared with the non-irradiated grapes.

These preliminary experiments suggests that the U.V. irradiation (that has been demonstrated to inhibit the growth of *Botrytis cinerea*) may be recognized in the future among the oenological procedures of the International Codex of Oenology aimed at the qualitative and therapeutic valorization of some important wines.

## Ringraziamenti

Si desidera vivamente ringraziare per la cortese collaborazione:

- l'avv.to prof. dr. Giuseppe Trabucchi titolare dell'Azienda Agricola Trabucchi di Illasi e le sue maestranze;
- il dr. Giuseppe Versini dell'Istituto Agrario di S. Michele all'Adige;
- il prof. dr. Mario Fregoni dell'Università Cattolica del

Sacro Cuore di Piacenza;

- il prof. dr. Roberto Ferrarini dell'Università di Padova;

- il prof. dr. Fiorenzo Paronetto - Chief, Pathology and Laboratory Medicine - Professor of Pathology U.S. Department of Veterans Affairs - New York;

- la sig.ra Raffaella Mosconi, analista Intec.

*Lavoro sperimentale presentato all'Accademia Italiana della Vite e del Vino, tornata di Firenze, 19 dicembre 1998.*

## Bibliografia

- Amati A., Riponi C., Castellari M., Spinabelli U., 1996: Influenza della tecnologia di vinificazione sul contenuto in resveratrolo dei vini. Quaderni della Scuola di specializzazione in viticoltura ed enologia, Università di Torino, 69-78.
- Angeli C., Lodi M., Compagnoni F., Simonini S., 1998: Determinazione del contenuto di resveratrolo in uve, semilavorati e vini della varietà Lambrusco. Industrie delle Bevande, XXVII, 268-272.
- Arichi H., Kimura Y., Okuda H., Baba K., Kozawa M., Arichi S., 1982: Effects of stilbene components of the roots of *Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc. on lipid metabolism. Chem. Pharm. Bull., 30/5, 1766-1770.
- Barlass M., Miller R.M., Douglas J., 1987: Developments of methods for screening grapevines for resistance to downy mildew. II. Resveratrol production. Am. J. Enol. Vitic., 37, 61-66.
- Bavaresco, L., Fregoni, M., Petegolli, D., 1994: Effect of nitrogen and potassium fertilizer on induced resveratrol synthesis in two grapevine genotypes. Vitis, 33, 175-176.
- Bertelli A.A.E., Giovannini L., Giannesi D., Migliori M., Bernini W., Fregoni M., Bertelli A., 1995: Antiplatelet activity of synthetic and natural resveratrol in red wine. Int. J. Tissue React., 17/1, 1-3.
- Bertelli A.A.E., Giovannini

ni L., De Caterina F., Bernini W., Migliori M., Fregoni M., Bavaresco L., Bertelli A., 1996: Antiplatelet activity of cis-resveratrol. Drugs Exp. Clin. Res., 22/2, 61-63.

Bertelli A.A.E. et al., 1998: Evaluation of kinetic parameters of natural phytoalexin in resveratrol orally administered in wine to rats. Drugs Exp. Clin. Res., 24/1, 51-55.

Bessis R., Jeandet P., Adrian M., Breuil A.C., Debord S., 1997: Resvératrol, défenses naturelles de la vigne et image santé du vin. Revue des Oenologues, 85, 5.

Castellari M., Spinabelli U., Riponi C., Amati A., 1998: Influence of some technological practices on the quantity of resveratrol in wine. Z. Lebensm. Unters. Forsch. A, 206, 151-155.

Castino, M., 1996: Il complesso polifenolico dei vini quale fattore di protezione nelle alterazioni cardiovascolari. Quaderni della scuola di specializzazione in viticoltura ed enologia, Università di Torino, 79-88.

Celotti E., Ferrarini R., Zironi R., Lanfranco S. Conte, 1996: Resveratrol content of some wines obtained from dried Valpolicella grapes: Recioto Amarone. J. Chromatogr. A., 730/1-2, 47-52.

Cravero M.C., Dell'oro V., 1995: Il resveratrolo: un composto polifenolico dell'uva e del vino di interesse terapeutico. L'Enotecnico, 32/4, 67-72.

Creasy L.L., Coffee M., 1988: Phytoalexin production potential of grape berries. J. Am. Soc. Hortic. Sci., 113, 230-234.

Ferrarini R., comunicazione personale "Su alcune analisi di resveratrolo sul Valpolicella, Recioto della Valpolicella e Amarone della Valpolicella", 12 febbraio 1998.

Frankel E.N., Kanner J., German J.B., Parks E., Kinsella J.E., 1993: A - Inhibition of oxidation of human low-density lipoprotein with phenolic substances in red wine. Lancet, 341, 454-457.

Frankel E.N., Waterhouse A.L., Kinsella J.E., 1993: B - Inhibition of human LDL oxidation by resveratrol.



Lancet, 341, 1103-1104.

Frankel E.N., Waterhouse A.L., Teissedre P.L., 1995: Principal phenolic phytochemicals in selected California wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low-density lipoproteins. *J. Food Sci. Agric.*, 43, 890-894.

Fregoni M., Bavaresco L., Cantu' E., Petegolli D., Vizzon D., Chiusa G. E Trevisan M., 1998: Advances in understanding stilbene (Resveratrol, viniferin) grapevine relationships, in corso di stampa su *Acta Horticulturae*.

Fregoni, M., Bavaresco, L., Petegolli, D., Trevisan, M., Ghebbioni, C., 1994: Indagine sul contenuto di resveratrolo in alcuni vini della Valle d'Aosta e dei Colli Piacentini. *Vignevini*, 6, 33-36.

Fritzsche K.H., Kindl H., 1981: Coordinate induction by UV light of stilbene synthase, phenylalanine ammonia-lyase and cinnamate 4-hydroxylase in leaves of *Vitaceae*. *Planta*, 151, 48-52.

Goldberg D.M., Karumanchiri A.E., Diamandis E.P., Yan J., Soleas G.J., Waterhouse A.L., 1993: Resveratrol content of wines assayed by a direct gas chromatographic-ass spectrometric technique. *Am. J. Enol. Vitic.*, 44/3, 344.

Goldberg D.M., Yan J., Ng E., Diamandis E.P., Karumanchiri A., Soleas G., Waterhouse A.L., 1994: A global survey of trans-resveratrol concentrations in commercial wines. *Anal. Chem.*, 66, 3959-3962.

Goldberg D.M., Yan J., Ng E., Diamandis E.P., Karumanchiri A., Soleas G., Waterhouse A.L., 1995: A global survey of trans-resveratrol concentrations in commercial wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 2, 159-165.

Jang M., Cai L., Uderani G.O., Slowing K.V., Thomas C.F., Beeker C.W., Fong H.H.S., Farnsworth N.R., Kinghorn A.D., Metha R.G., Moon R.C., Pezzuto J.M., 1997: Cancer chemopreventive activity of resveratrol, a natural product derived from grapes. *Science*, 275, 218-220.

Jeandet P., Bessis R., Gautheron B., 1991: The production of resveratrol (3,5,4'-trihydroxystilbene) by grape berries in different development stages. *Am. J. Enol. Vitic.*, 42, 41-46.

Jeandet P., Bessis R., Mauge B.F., Sbaghi M., 1993: Analysis of resveratrol in Burgundy wines. *J. Wine Research*, 4/2, 79-85.

Jeandet P., Bessis R., Sbaghi M., Meunier P., 1994: Occurrence of a resveratrol  $\beta$ -D-glucoside in wine: preliminary studies. *Vitis*, 33, 183-184.

Jeandet P., Bessis R., Mauge B.F., Meunier P., Peyron D., Trollat P., 1995: Effect of enological practices on the resveratrol isomer content of wine. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 316-319.

Lamati D., 1998: Dialoghi sul vino e sulla salute, Enosis, Cuccaro Monferrato.

Lamuela-Raventos M.R., Romero-Perez A.I., Waterhouse A.L., De La Torre-Boronat M.C., 1995: Direct HPLC analysis of cis- and trans-resveratrol and piceid isomers in Spanish Red Vitis vinifera wines. *J. Agric. Food Chem.*, 43/2, 281-283.

Lamuela-Raventos R.M., Waterhouse A.L., 1993: Occurrence of resveratrol in selected California wines by a new HPLC method. *J. Agric. Food Chem.*, 41/4, 521-523.

Langcake P., Pryce R.J., 1976: The production of resveratrol by "Vitis vinifera" and other members of the "Vitaceae" as a response to infection or injury. *Physiol. Plant. Pathol.*, 9, 77-86.

Langcake P., Pryce R.J., 1977 A: A new class of phytoalexins from grapevines. *Experientia* 33, 151-152.

Langcake P., Pryce R.J., 1977 B: The production of resveratrol and the viniferins by grapevines in response to ultraviolet irradiation. *Phytochemistry*, 16, 1193-1196.

Lovat L., 1989: Lampade germicide per la sterilizzazione nelle aziende enologiche. *Industria delle Bevande*, XVIII, febbraio, 23-28.

Mattivi F., 1993 - A: Il contenuto di resveratrolo nei vini rossi e rosati trentini del commercio. *Riv. Vitic. Enol.*,

XLVII/1, 37-45.

Mattivi F., 1993 - B: Solid phase extraction of trans-resveratrol from wines for HPLC analysis. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 196, 522-525.

Mattivi F., Reniero F., 1992: Oligostilbenes from the roots of genus *Vitis*. *Bull. Liaison Groupe Polyphenols* 16/1, 116-119.

Mattivi F., Nicolini G., 1993: Influenza della tecnica di vinificazione sul contenuto di resveratrolo dei vini. *L'Enotecnico*, 29, 7/8, 81-88.

Mattivi F., Nicolini G., Reniero F., 1995 A: Composti antiossidanti dei vini: i resveratroli. *Vignevini*, 9, 59-62.

Mattivi F., Reniero F., Korhammer S., 1995 B: Isolation, characterization, and evolution in red wine vinification of resveratrol monomers. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 1820-1823.

Mattivi F., Reniero F., Scienza A., Farago S., 1996: HPLC-DAD analysis of stilbenoids from *Vitis* roots. XVIII Journée Int. Groupe Polyphénols, Bordeaux, 15-18 July, Polyphenols Communications 1, 123-124.

Modi G., Garberoglio M., 1996: Determinazione del contenuto di resveratrolo in vini del Chianti classico. *L'Enotecnico*, marzo, 83.

Roggero J.P., Archier P., 1994: Dosage du resvératrol et de l'un de ses glycosides dans les vins. *Sci. Alim.*, 14, 99-107.

Roggero J.P., Garcia-Parilla C., 1995: Effects of ultraviolet irradiation on resveratrol and changes in resveratrol and various of its derivatives in the skins of ripening grapes. *Sciences des Aliments*, 15, 411-422.

Schoppner A., Kindl H., 1979: Stilbene synthase (pinosylvine synthase) and its induction by ultraviolet light. *FEBS Lett.*, 198, 349-352.

Siemann, E.H., Creasy, L.L. 1992: Concentration of phytoalexin resveratrol in wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, 43, 49-52.

Soleas G.J., Goldberg D.M., Karumanchiri A., Diamandis E.P., Ng E., 1995: Influences of viticultural and enological factors on changes

in cis- and trans-resveratrol in commercial wines. *J. Wine Research*, 6/2, 107-121.

Soleas G.J., Diamandis E.P., Golberg D., 1997 A: Resveratrol: a molecule whose time has come? And gone? *Clinical Biochemistry*, 30/2, 91-113.

Soleas G.J., Goldberg D.M., Karumanchiri A., Tsang E., Diamandis E.P., 1997 B: Comparative evaluation of four methods for assay of "cis" and "trans" resveratrol. *Am. J. Enol. Vitic.*, 48/2, 169-176.

Sparvoli F., Martin C., Scienza A., Gavazzi G., Tonelli C., 1994: Cloning and molecular analysis of structural genes involved in flavonoid and stilbene biosynthesis in grappe (*Vitis vinifera* L.). *Plant Molec. Biol.*, 24, 743-755.

Tornielli G. B., Giulivo C., Ferrarini R., 1997: Espressione della Stilbene Sintetasi e contenuto di Resveratrolo in uve della Valpolicella, relazione del Dipartimento di Agronomia Ambientale e Produzioni Vegetali, Università di Padova.

Ursini F., Tubaro F., Rappuzzi P.P., 1997: Vino e salute. *Fondamenti della teoria basata sull'effetto antiossidante* (a cura di), Editrice Universitaria Udinese, Udine.

Vrhovsek U., Wendelin S., Eder R., 1997: Effects of various vinification techniques on the concentration of cis- and trans-resveratrol glucoside isomers in wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, 48/2, 214-219.

Wiese W., Vorman B., Krause E., Kindl E., 1994: Structural organization and differential expression of three stilbene synthase genes located on a 13 Kb grapevine DNA fragment. *Plant. Mol. Bio.*, 26, 667-677.

Willoquet L., Colombert D., Rougier M., Fargues J., Llerjeau M., 1997: Effect of radiation, especially UVB on spore germination and mycelial growth of the grape powdery mildew. *Atti del 2° Congresso internazionale su "Modellizzazione della peronospora e dell'oidio della vite"*, *Vit. Enol. Sci. Germania* (52- 3 - 4) 221-223.