

VI Simposio Internazionale Malvasie del Mediterraneo
6th International Symposium Malvasia of the Mediterranean
Alghero, 6-9 settembre 2018

La Metabolomica di tre varietà di uve Malvasia
Metabolomics of three Malvasia grape varieties

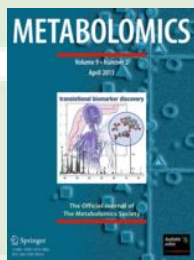
R. Flamini, M. De Rosso, A. Panighel, M. Gardiman, L. Bavaresco
riccardo.flamini@crea.gov.it

Council for Agricultural Research and Economics
Research Center for Viticulture & Enology
Italy

Metabolomica HR-MS:

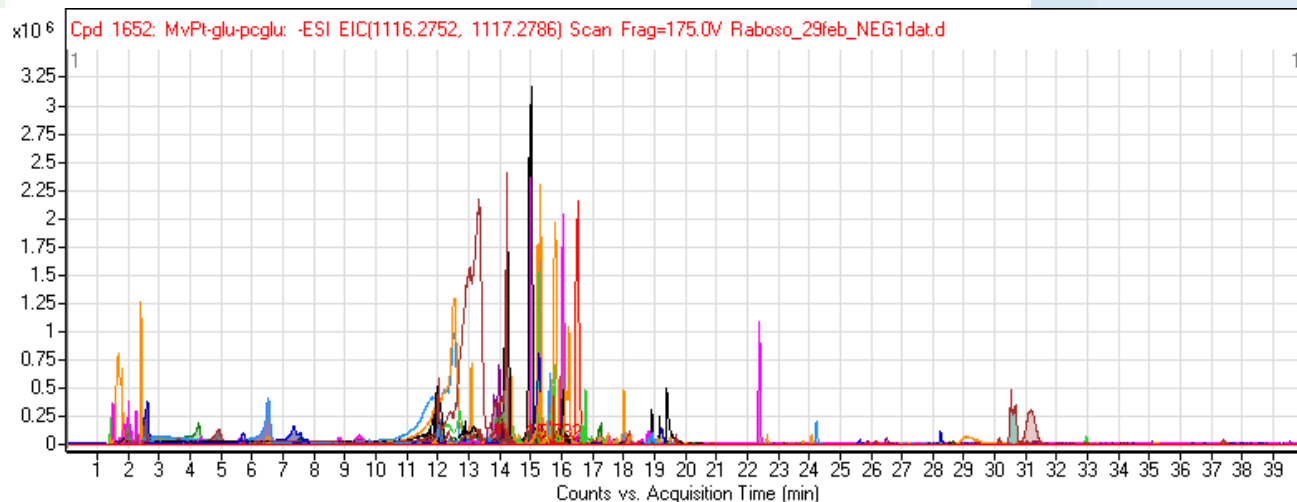
completa caratterizzazione chimica delle uve e dei vini

Determinazione di >400 metaboliti con un'unica analisi utilizzando un database dell'uva e del vino che attualmente contiene circa 1.100 metaboliti di oltre 60 varietà studiate (*GrapeMetabolomics*)

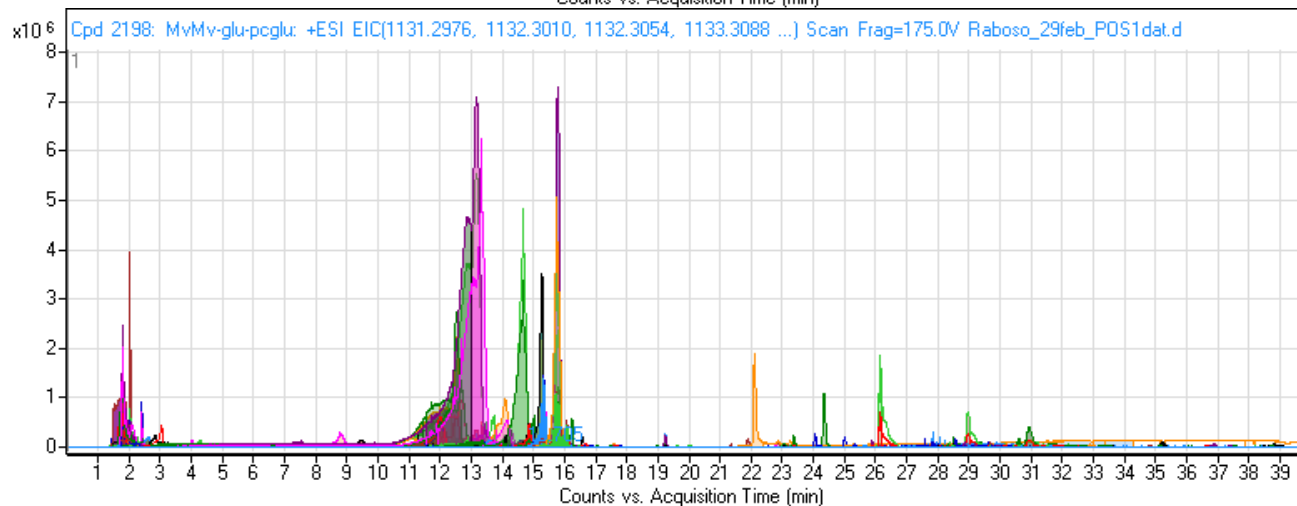


An innovative approach to grape metabolomics: stilbene profiling by suspect screening analysis.
Metabolomics (Flamini et al. 2013).

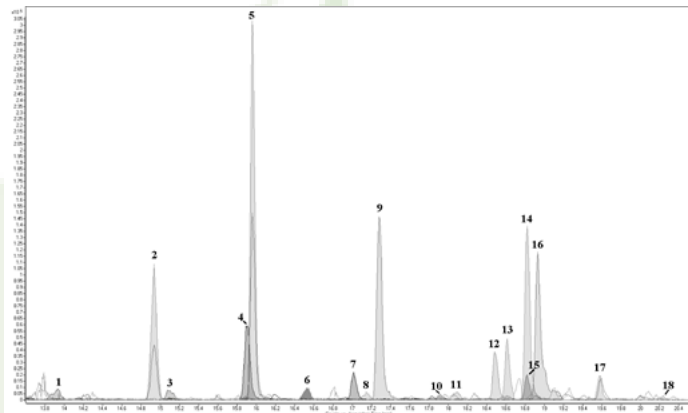
NEG (-)



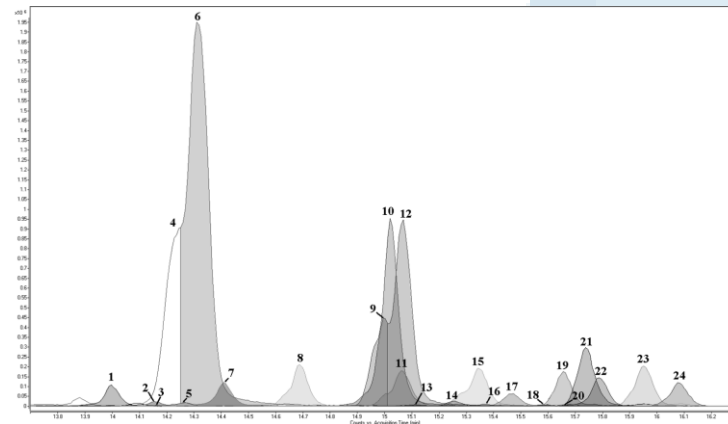
POS (+)



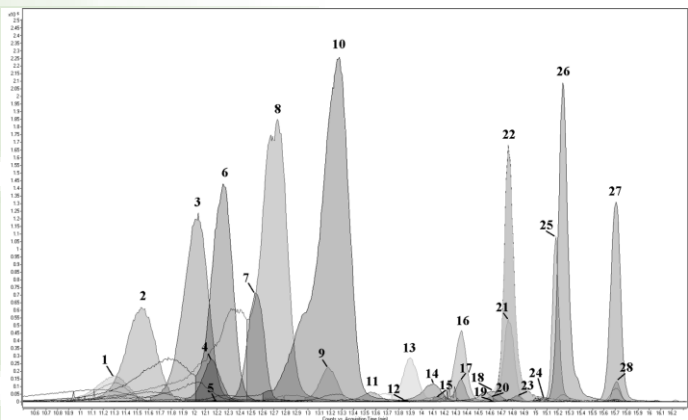
Analisi di estratto d'uva: ~450 metaboliti identificati



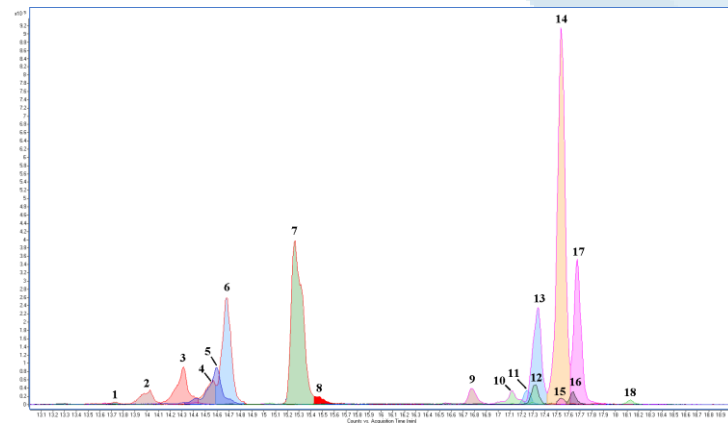
Resveratrol e stilbeni



Flavonoli

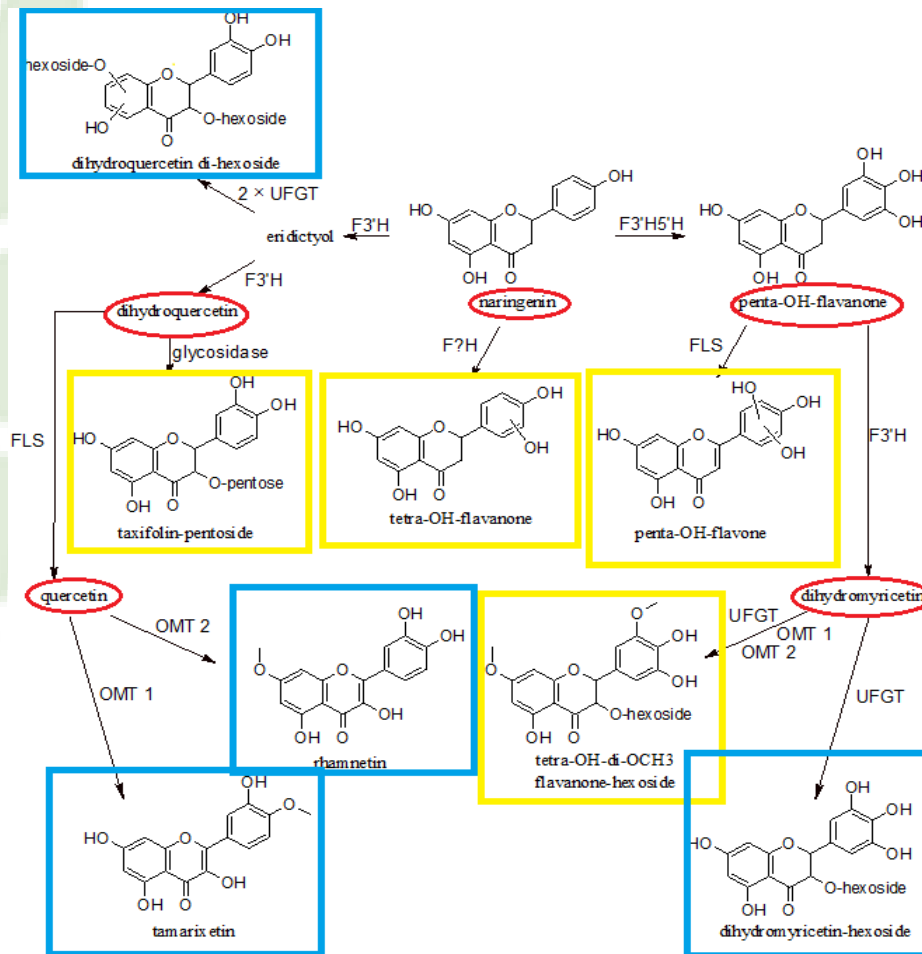


Antociani



Monoterpeni glicosidi

Flavonoidi – patterns biosintetici



Le Malvasie

Gruppo di varietà ampio ed eterogeneo che comprende uve sia neutre che aromatiche.

Le varietà aromatiche sono caratterizzate da importanti contenuti di monoterpeni presenti principalmente nelle forme glicosidiche che sono i precursori degli aromi floreali, fruttati e di agrumi tipici dei vini aromatici.

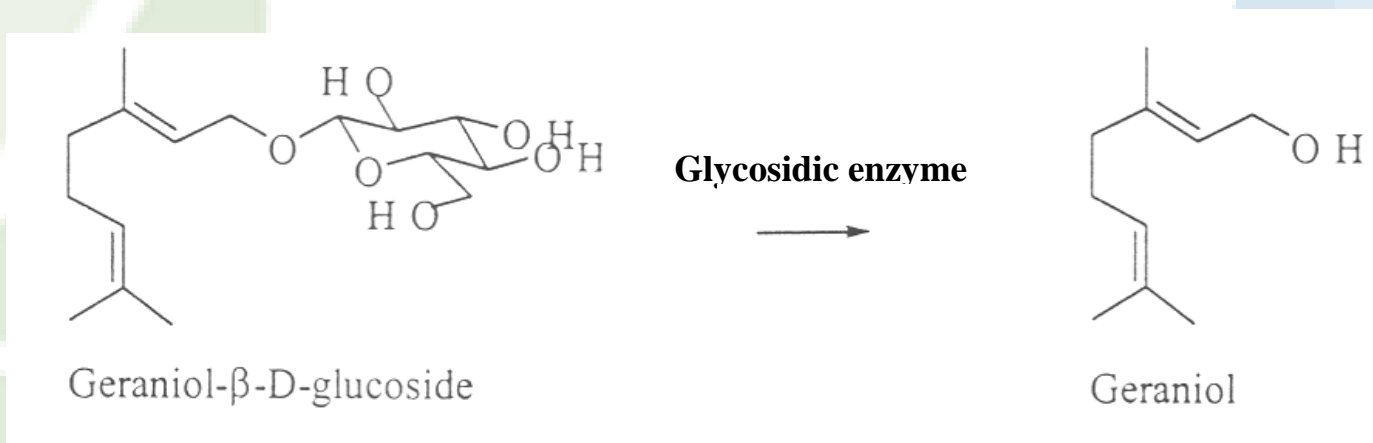
E' stata studiata la metabolomica di tre uve di Malvasie a bacca bianca:

Malvasia bianca lunga

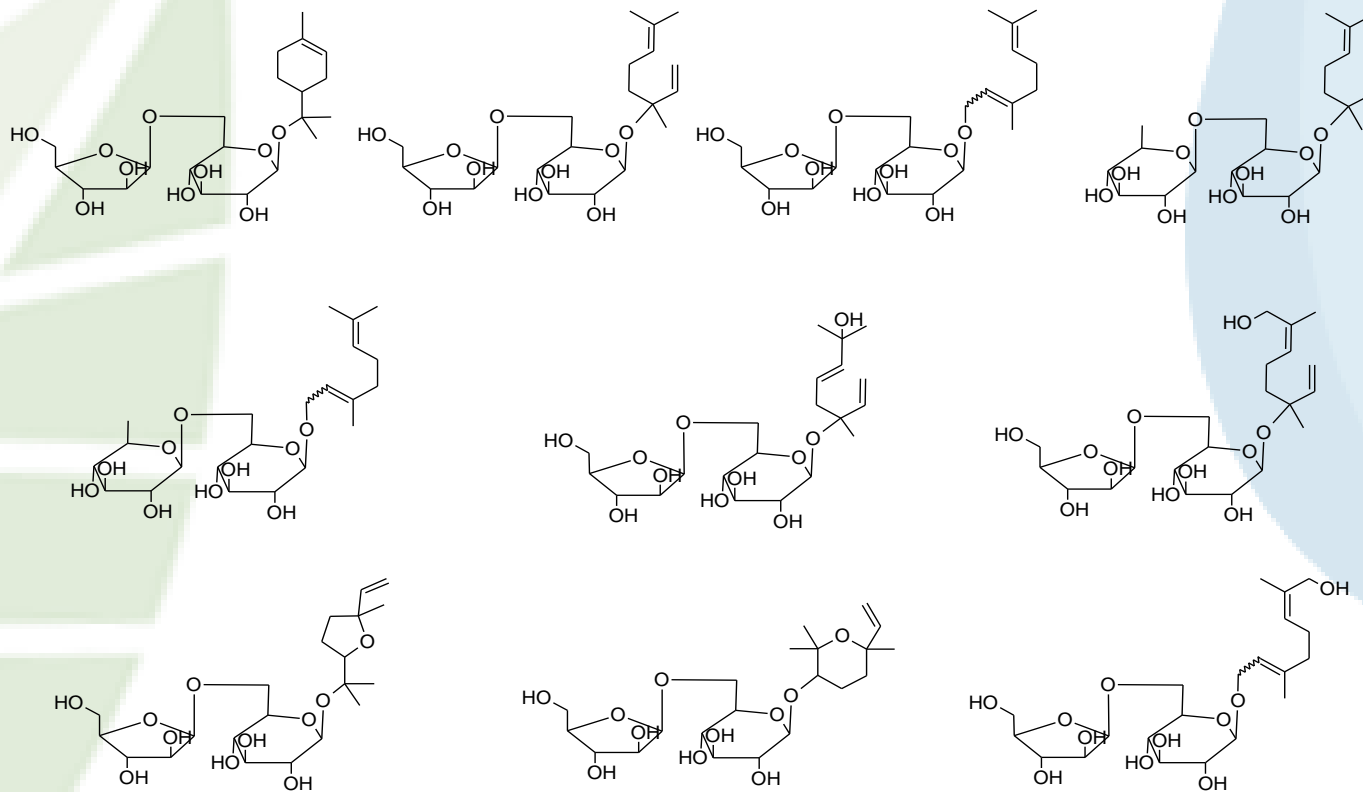
Malvasia di Lipari

Malvasia del Lazio

Studio dei monoterpeni glicosidi



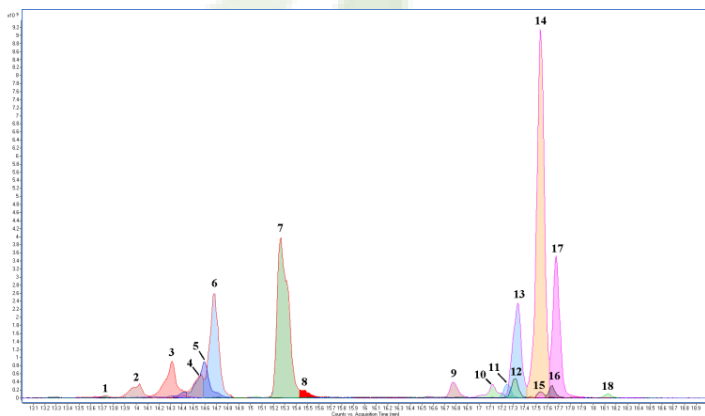
La metabolomica HR-MS consente di studiare i precursori aromatici dell'uva senza utilizzare artefatti idrolitici.



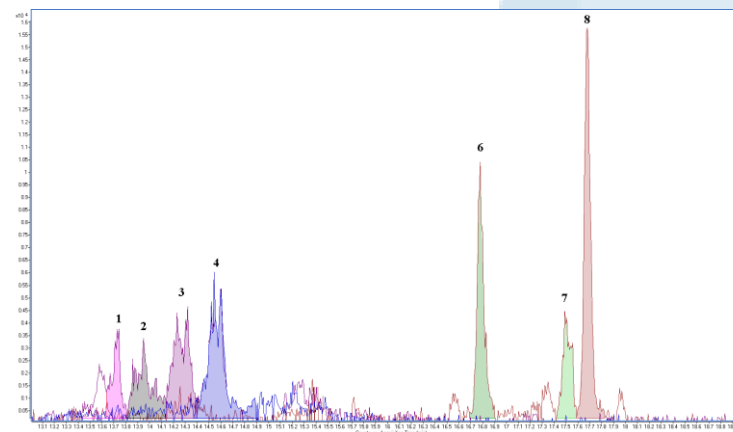
Strutture di alcuni monoterpeni glicosidi dell'uva

Profili dei monoterpeni glicosidi

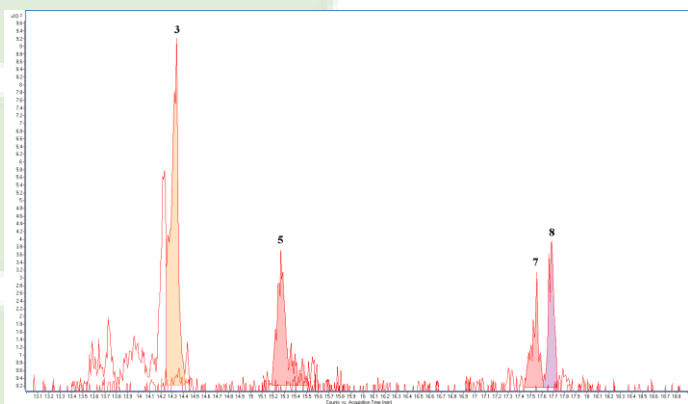
(Flamini et al., JMS 2014)



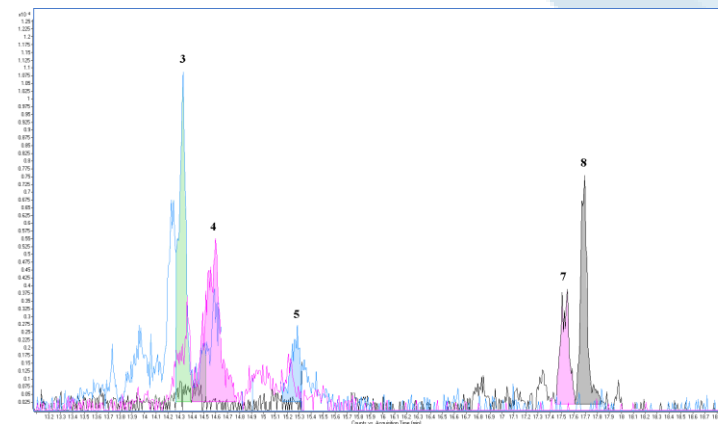
Moscato bianco (varietà aromatica)



Malvasia bianca lunga



Malvasia del Lazio



Malvasia di Lipari

Monoterpeni glicosidi nei campioni Malvasie

pentosyl-hexosides

α -terpineol

nerol

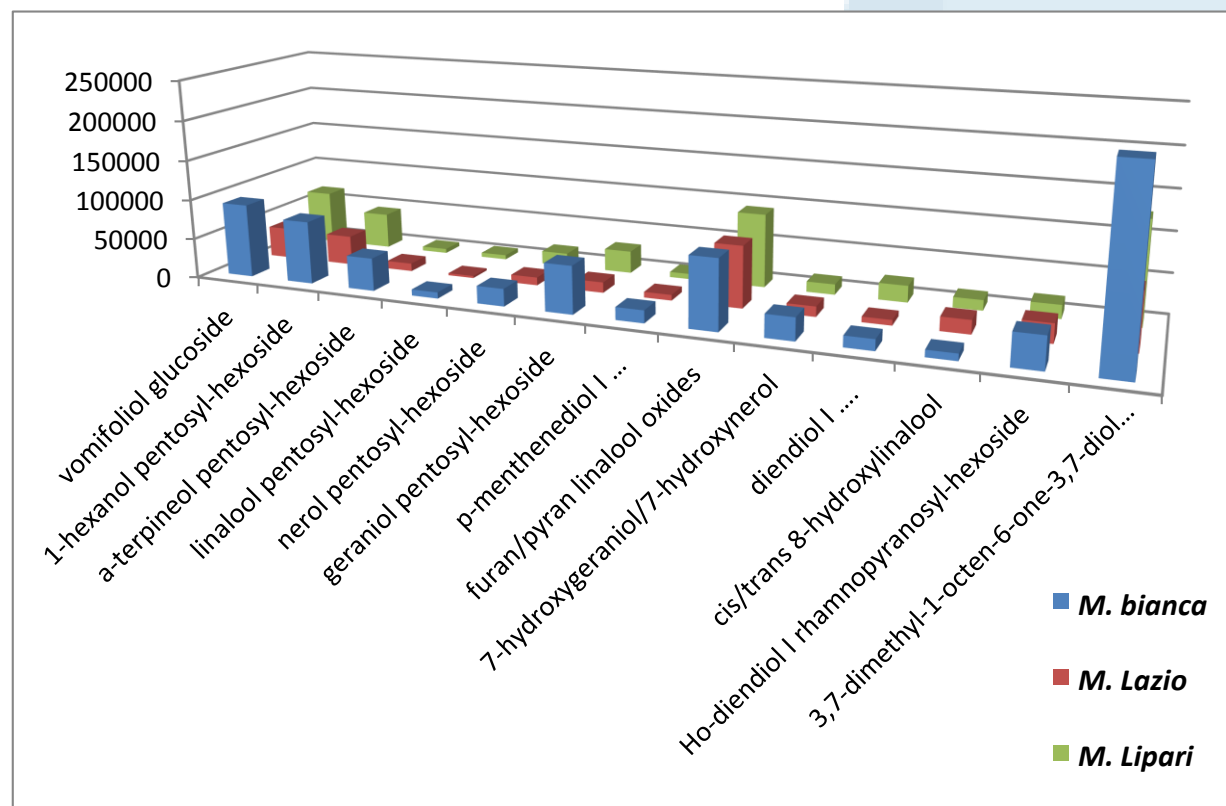
geraniol

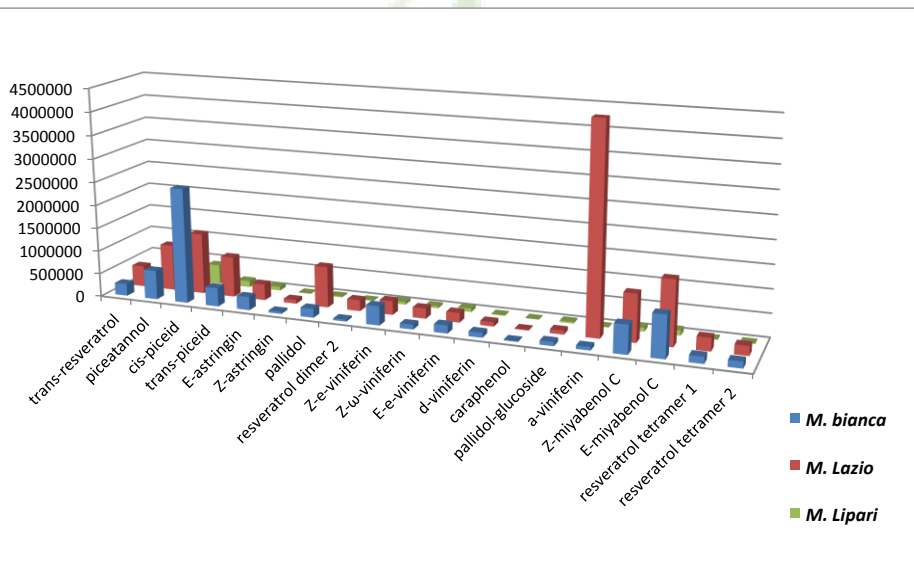
p-menthenediol

furan / pyran linalool oxides

cis / *trans* 8-hydroxylinalool

7-hydroxygeraniol / 7-hydroxynerol

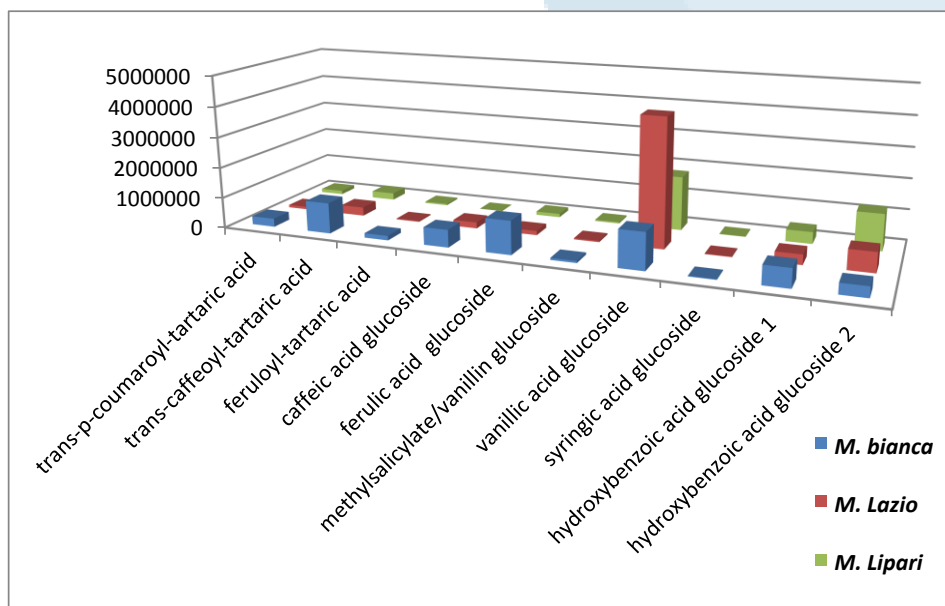




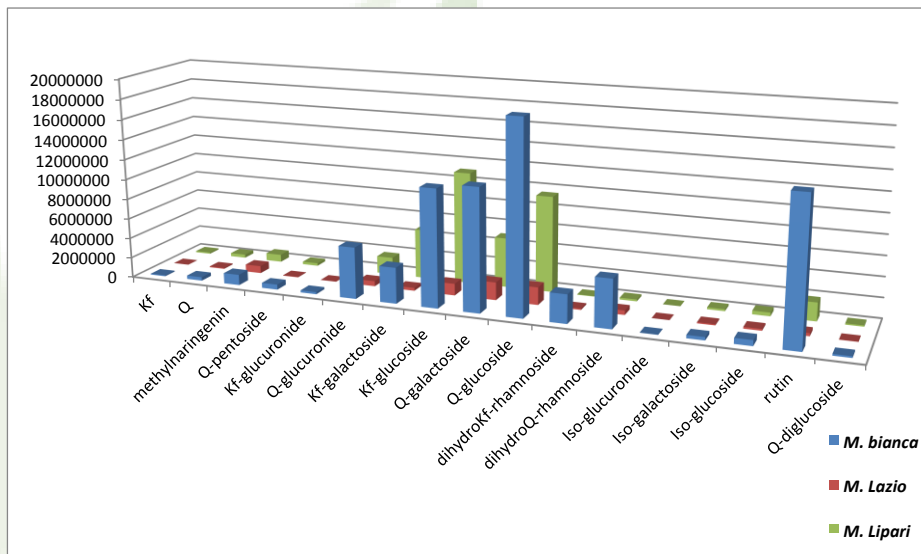
Stilbeni (Flamini et al., Metabolomics 2013)

- trans-resveratrol
- piceatannol
- cis-piceid
- trans-piceid
- E-astringin
- Z-astringin
- resveratrol dimer 1 (pallidol)
- resveratrol dimer 2
- resveratrol dimer 3 (Z-ε-viniferin)
- resveratrol dimer 4 (Z-ω-viniferin)
- resveratrol dimer 5 (E-ε-viniferin)
- resveratrol dimer 6 (δ-viniferin)
- caraphenol
- pallidol-3-O-glucoside
- α-viniferin
- resveratrol trimer 1 (Z-miyabenol C)
- resveratrol trimer 2 (E-miyabenol C)
- resveratrol tetramer 1
- resveratrol tetramer 2

HCTA & ac. fenolici

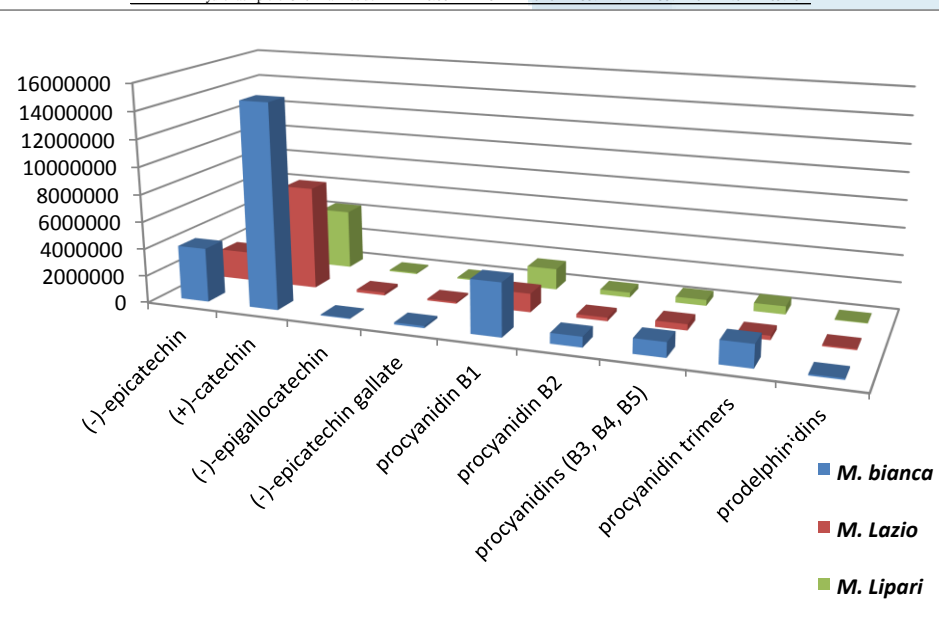


Flavonoli (De Rosso et al., Food Chem. 2014)



peak	Flavonol identified	Rt (min)	Formula	[M-H] ⁻ molecular ion			Id. Score
				experimental mass	theoretical mass	error (ppm)	
5	Myricetin 3-O-glucuronide	14.26	C21H18O14	493.0635	493.0624	2.54	95.55
4	Myricetin 3-O-galactoside	14.26	C21H20O13	479.0839	479.0831	1.98	95.85
3	Myricetin hexoside-glucuronide	14.16	C27H28O19	655.1169	655.1152	2.52	90.31
6	Myricetin 3-O-glucoside	14.31	C21H20O13	479.0844	479.0831	2.92	95.85
2	Myricetin O-di-hexoside	14.15	C27H30O18	641.1373	641.1359	2.11	98.47
1	Syringetin O-di-hexoside	14.00	C29H34O18	669.1684	669.1672	1.72	96.69
7	Dihydroquercetin 3-O-hexoside	14.41	C21H22O12	465.1046	465.1038	1.72	98.43
8	Rutin	14.68	C27H30O16	609.1471	609.1461	1.64	97.91
9	Quercetin 3-O-galactoside	15.00	C21H20O12	463.0894	463.0882	2.81	93.88
10	Quercetin 3-O-glucuronide	15.02	C21H18O13	477.0687	477.0675	2.62	94.55
12	Quercetin 3-O-glucoside	15.06	C21H20O12	463.0895	463.0882	2.92	94.39
11	Laricitrin 3-O-hexoside	15.06	C22H22O13	493.0998	493.0988	2.13	96.83
13	Laricitrin 3-O-glucuronide	15.11	C22H20O14	507.0789	507.0780	1.38	97.19
15	Dihydroquercetin 3-O-rhamnoside	15.34	C21H22O11	449.1097	449.1089	1.78	97.21
16	Isorhamnetin O-rhamnosyl-hexoside	15.37	C28H32O16	623.1603	623.1618	-2.41	95.76
17	Kaempferol 3-O-galactoside	15.47	C21H20O11	447.0938	447.0933	1.23	83.21
14	Kaempferol O-rhamnosyl-hexoside	15.25	C27H30O15	593.1518	593.1512	1.01	98.82
20	Kaempferol 3-O-glucuronide	15.66	C21H18O12	461.0730	461.0725	0.98	82.10
19	Kaempferol 3-O-glucoside	15.65	C21H20O11	447.0943	447.0933	2.35	95.33
23	Isorhamnetin 3-O-glucuronide	16.00	C22H20O13	491.0838	491.0831	1.22	98.06
18	Syringetin 3-O-galactoside	15.58	C23H24O13	507.1147	507.1144	0.30	94.59
21	Syringetin 3-O-glucoside	15.73	C23H24O13	507.1156	507.1144	2.56	96.64
22	Isorhamnetin 3-O-hexoside	15.78	C22H22O12	477.1045	477.1038	1.26	97.70
24	Dihydrokaempferol 3-O-rhamnoside	16.08	C21H22O10	433.1147	433.1140	1.62	83.16

Flavanoli & proantocianidine



Principali peculiarità dei campioni

-*M. lunga bianca*: risultata più ricca di terpenoli glicosidi (in particolare geraniolo, diendiolo I, 3,7-dimetil-octen-6-one-3,7-diolo - CORREZIONE!), acido caffeico (ac. caffeiltartarico e caffeil glucoside), Q-glucoside e rutina, catechina e proantocianidine.

-*M. di Lipari*: è risultata caratterizzata da significativi contenuti di furan/piran linalolo ossidi e flavonoli.

-*M. del Lazio*: ha evidenziato minori terpenoli glicosilati e flavonoli ma maggiori contenuti di stilbeni (in particolare α -viniferina e *E, Z* miyabenol C) ed acido vanillico.

In queste uve Malvasia non sono stati riscontrati il linalolo e derivati ramnosil-esosidi.

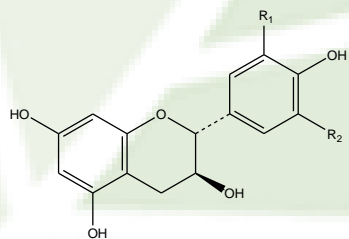
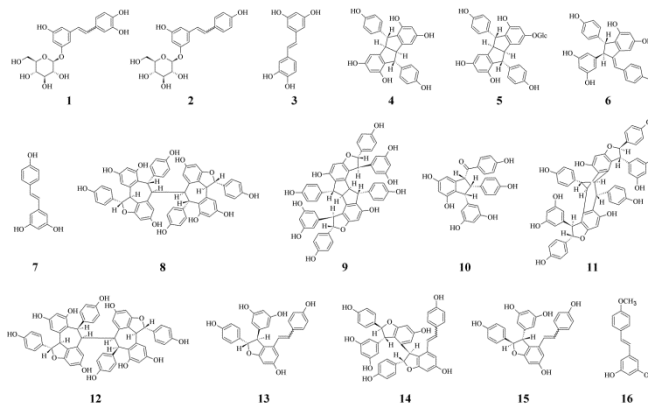
Conclusioni

- I campioni erano stati raccolti dalla stessa collezione e sono stati influenzati minimamente da variabili culturali o ambientali. Le differenze riscontrate nei profili dei metaboliti sono pertanto essenzialmente legate alla varietà.
- La caratterizzazione di queste varietà dovrà comunque essere confermata con lo studio di campioni provenienti da vigneti ed annate diversi.
- Questo approccio di HR-MS *suspect screening metabolomics* potrà essere applicato alla chemotassonomia di altre varietà Malvasia per studiarne la variabilità, possibili caratteristiche comuni e potenzialità enologiche.

Acknowledgements

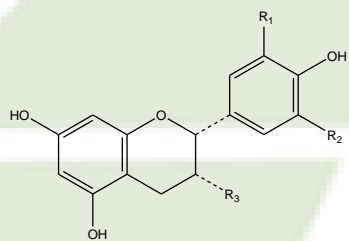
- Dr. Mirko De Rosso
- Enol. Antonio Dalla Vedova
- Dr.ssa Christine Mayr
- Dr.ssa Annarita Panighel
- Dr.ssa Fabiola De Marchi
- Dr. Massimo Gardiman
- Dr. Itay Maoz
- Prof. Luigi Bavaresco





$R_1 = \text{OH}; R_2 = \text{H}$ (+)-Catechin
 $R_1 = R_2 = \text{OH}$ (+)-Gallocatechin

*Thanks for
Your Attention !*



$R_1 = R_3 = \text{OH}; R_2 = \text{H}$ (-)-Epicatechin
 $R_1 = R_2 = R_3 = \text{OH}$ (-)-Epigallocatechin
 $R_1 = R_2 = \text{H}; R_3 = \text{GA}$



(-)-Epicatechin gallate

