



Società Chimica Italiana
Gruppo Interdivisionale di Chimica degli Alimenti
Università degli Studi di Parma

QUALITA' E SICUREZZA DEGLI ALIMENTI

V CONGRESSO NAZIONALE DI CHIMICA DEGLI ALIMENTI

ATTI



Camera di Commercio Industria, Artigianato e Agricoltura di Parma
Parma, 9-12 giugno 2003

CARATTERIZZAZIONE DELLA FRAZIONE VOLATILE DI VINI PASSITI ITALIANI

Gerbi Vincenzo, Giordano Manuela, Zeppa Giuseppe, Rolle Luca

Dipartimento di Valorizzazione e Protezione delle Risorse Agroforestali (DiVaPRA) - Università degli Studi di Torino - Via L. da Vinci 44 - 10095 Grugliasco (TO)

Summary

Aroma characterisation of Italian sweet wines.

Sweet wines are typical Italian wines, produced in small quantity only in some areas. In this study the aroma of three Italian sweet wine (Caluso Passito, Cinque Terre Sciacchetra, Passito di Pantelleria) were analysed with SPME-GC-MS. The most important identified compounds were esters and alcohol but also terpenes and vitispirani were present. With the Principal Component Analysis applied to aroma compounds the discrimination between these wines is possible.

KEY WORDS : sweet wines, aroma compounds, SPME-GC-MS, Caluso Passito, Cinque Terre Sciacchetra, Passito di Pantelleria

Introduzione

La tendenza attuale dei consumatori di vini di qualità è indubbiamente indirizzata verso vini "concentrati", cioè ricchi di estratto, di aromi, morbidi e fortemente caratterizzati, nei quali sia possibile individuare caratteristiche peculiari attribuibili al territorio, al vitigno od alla particolare tecnica di vinificazione.

Il quadro delineato sembra fatto apposta per esaltare i grandi vini passiti e dolci naturali.

L'Italia ha in questo campo una grande tradizione, anche se le difficoltà commerciali di un passato recente hanno lasciato il segno in termini di perdita di sbocchi di mercato e di strumenti produttivi.

La rinnovata attenzione verso questi vini sta stimolando nuovamente i produttori, che però risentono della carenza di conoscenze tecniche basate su acquisizioni scientifiche recenti. Sono infatti poche le ricerche pubblicate nell'ultimo decennio in Italia (Di Stefano et al., 1995; Brancadoro et al., 1998; D'Agostino et al., 1998a, 1998b; Buccelli et al., 1999; D'Agostino et al., 1999a, 1999b, 1999c; Brancadoro et al., 2000; D'agostino et al., 2000; D'Agostino et al., 2002a, 2002b) e si sente quindi la necessità di conoscere meglio i processi fermentativi, la composizione della componente volatile, le migliori tecniche di invecchiamento e la loro influenza sulla percepibilità delle caratteristiche organolettiche.

A seguito di queste necessità nel 2001 ha quindi preso il via un progetto pluriennale del MIPAF dal titolo "I vini Passiti a DO dalle Alpi al Mediterraneo" il cui scopo è quello di fare il punto di inizio secolo sulla consistenza di tre fra i principali passiti italiani, il Caluso Passito DOC, il Cinque Terre Sciacchetra DOC ed il Passito di Pantelleria DOC, sulle tecniche attualmente adottate per la loro produzione e sulle loro caratteristiche chimico-fisiche e sensoriali. I dati raccolti costituiranno così un documento scientifico dal quale potranno derivare gli spunti necessari al proseguimento del lavoro di valorizzazione dei vini Passiti e le iniziative atte a far conoscere la tipicità di questi peculiari prodotti della cultura mediterranea.

In questo lavoro vengono riportati i risultati relativi allo studio della sola frazione volatile rimandando per ulteriori approfondimenti alla pubblicazione edita dai tre Consorzi di Tutela.

Materiali e Metodi

Campioni.

Sono stati esaminati 23 campioni di Caluso Passito DOC, 20 campioni di Cinque Terre Sciacchetra DOC e 18 campioni di Passito di Pantelleria DOC.

Estrazione della frazione volatile.

L'estrazione dei componenti della frazione volatile è stata effettuata mediante la tecnica SPME (Solid Phase Micro Extraction). In un vial da 10 mL sono stati posti 4 mL di vino a cui sono stati aggiunti 10 µL di standard interno (1-eptanolo; 10.8 µg/mL) e 1.5 g di NaCl. Il vial, dotato di

apposito tappo perforabile, è stato quindi posto in un bagno termostatico a 35 °C per 30 min. Al termine di questo periodo è stata introdotta nel vial la fibra adsorbente trifasica (DVB/Carboxen/PDMS, Supelco Park, Bellefonte, PA, USA) avendo cura di non interessare la fase liquida. Il tempo di permanenza della fibra nella fase gassosa è stato di 15 min al termine dei quali la fibra stessa è stata rimossa dal vial e posta nell'iniettore del GC-MS per 30 min al fine di desorbire dalla fibra tutti i componenti aromatici adsorbiti.

Analisi GC-MS.

Per l'analisi GC-MS è stato utilizzato un gascromatografo Shimadzu GC-17A accoppiato ad un rivelatore di massa quadrupolare Shimadzu Q-5000 (Shimadzu, Tokyo, Japan). Le condizioni cromatografiche utilizzate per l'analisi sono state le seguenti: colonna capillare DB-WAX (30 m di lunghezza, 0,25 mm di diametro interno, 0,25 µm spessore della fase; J&W Scientific Inc., Folsom, CA, USA), gas di trasporto elio ad 1 mL/min, temperatura dell'iniettore 270 °C, iniezione in splitless per 3 min. Temperatura del forno programmata secondo il seguente profilo: 35 °C per 5 min, riscaldamento sino a 185 °C a 2 °C/min, quindi isoterma per 2 min, ulteriore riscaldamento sino a 210 °C a 10 °C/min ed isoterma finale di 3 min.

L'acquisizione dei dati è stata effettuata mediante uno spettrometro di massa con rilevazione degli ioni aventi massa compresa fra 33 e 350 AMU a partire da 5,7 min dall'iniezione.

Elaborazione dei dati.

I dati ottenuti sono stati sottoposti ad analisi statistica mediante il software Statistica ver. 6.0 (Statsoft Inc., Tulsa, OK, USA).

Risultati

Dal punto di vista aromatico tutti i vini esaminati sono caratterizzati principalmente dalla prevalenza di esteri etilici ed alcoli (Tabella 1).

I primi fra cui l'etil isobutirrato, l'etil butirrato, l'etil isovalerato, l'etil valerato, l'etil esanoato, l'etil piruvato, l'etil 2-etilcaproato, l'etil lattato, l'etil eptanoato, l'etil 2-OH-isovalerato, l'etil ottanoato, l'etil nonanoato, l'etil decanoato ed il dietil succinato possono derivare sia dalla reazione dell'acilCoA con gli alcoli o etanolisi dell'acilCoA o per esterificazione chimica durante l'invecchiamento del vino. In generale gli esteri etilici possiedono caratteristiche sensoriali floreali e fruttate di rilievo e quindi risultano particolarmente importanti nei vini. Benchè questi composti risultino quantitativamente abbondanti in tutti i passiti esaminati è nel Caluso Passito che si ha la loro massima concentrazione. Seguono lo Sciacchetrà ed il Passito di Pantelleria in cui la scarsa concentrazione può essere ascrivita al breve periodo di invecchiamento subito.

Gli acetil esteri quali il propil acetato, l'isobutil acetato, il butil acetato, l'isopentil acetato, il pentil acetato, e l'esil acetato si formano invece per reazione dell'acetilCoA con gli alcoli superiori provenienti dalla degradazione degli amminoacidi o dei carboidrati e sono presenti anch'essi in tutti i vini analizzati, ma con una concentrazione sempre maggiore nel Caluso Passito.

Gli alcoli costituiscono l'altra classe di composti volatili più abbondanti presenti in questi vini e provengono dal metabolismo azotato degli amminoacidi o dai chetoacidi derivanti dalla glicolisi. Particolarmente abbondanti in tutti e tre i tipi di vino l'isobutanolo e l'isopentanolo, mentre quasi esclusivi del Caluso Passito sono il 2-etil-1-esanoato ed il furfurolo. Quest'ultimo alcol deriverebbe direttamente dagli zuccheri per ciclizzazione in ambiente acido.

Tabella 1. Composizione media (X) in µg/L e relativa deviazione standard (σ) dei principali componenti della frazione volatile rilevati nella frazione aromatica dei tre passiti esaminati.

	Passito di Pantelleria		Passito di Caluso		Cinque Terre Sciacchetrà		Passito di Pantelleria		Passito di Caluso		Cinque Terre Sciacchetrà			
	X	σ	X	σ	X	σ	X	σ	X	σ	X	σ		
etil isobutirrato	14	5	102	49	48	30	1	ottanoato	63	91	23	10	17	7
propil acetato			39	10	33	14	5	metil furfurale	35		32	19	11	3
isobutil acetato	26	13	54	26	71	53	3	metil-2-esanoato	45	16	39		89	
etil butirrato	123	82	224	71	184	181	17	acido isobutirrico	17	6	58	50	32	13
1-propanolo	93	38	164	55	128	99		1-terpineolo			7	4		
etil 2-metilbutirrato	4	1	68	46	29	21		dietil malonato					3	3
etil isovalerato	8	3	105	65	56	39	2,3	butandiolo meso	73	38	42	23	54	42
butil acetato	2	2	3	1	3	1		propil glicole	16	5			17	7
esanoato	5	2	10	8	12	9		γ-butilrolattone	14	5	24	7	32	19
undecano			15	5	36	32		4-terpineolo	6	2	334	339	30	20
isobutanolo	492	105	778	207	953	620		Ho-trienolo	67	34	4		5	
etil benzene			61	1	27	1		acido butirrico	18	9	15	5	11	4
isopentilacetato	311	140	484	128	614	315		etil 2-furoato	3	1	24	8	11	7
3-penten-2-one	3	2	10	1	10	1		acetofenone			21	25		
xilene	2	2	50	87	16	20		etil caproato	89	88	145	101	223	309
etil valerato	6	2	11	9	16	28		dietil metilsuccinato			8	3	9	7
2-pentanolo	5	1	6	3	6			etil benzoato	3	2	23	11	303	1217
1-butanolo	41	19	40	15	47	29		isopentil ottanoato			6		8	
β-mircene	9	2			6	2		2-furanmetanolo	18	20			6	
etil 2-butenato	5	4	2	1				nonanoato	21	7			18	7
1,4-cineolo			84	46	10	14		dietil succinato	442	183	1285	459	966	561
xilene	14	4						ocimeno	5	2				
2-epitanone	2	1	8	10	5	4		citral (geraniale)			14	8		
limonene	8	3			24	48		etil 9-decanoato	31	25	90	263	24	16
isopentanolo	3502	745	5408	1214	6369	2713		isoprenoide			16	6		
2-pentil furano	11	11						α-terpineolo	200	100	24	4	37	23
etil esanoato	451	234	1514	495	979	814		metionolo	8	5				
3-ottanoone	5	2						norisoprenoide	1	1	8	2	4	3
1-pentanolo	11	2	8	2	6	3		trans piran linalool ossido	8	2				
etil piruvato	9	2	11	4	13	11		cis piran linalool ossido	1	1				
isopentil isobutirrato	2	1	4	2	2	1		metil salicilato	2	1	2	1	15	
p-cimene			10	6	7	2		citronellolo	36	15			19	20
terpene + esil acetato	15	12						etilbenzenacetato	7	3	33	11	17	11
pentil butanoato			4	1	4	3		nerolo	20	12				
esil acetato			16	7	24	24		2-fenil etil acetato	39	42	28	13	27	10
acetoino	15	10	19	13	21	25		β-damasconone	4	1	4	2	9	8
furfuril formato	6	4	39	38				acido esanoico	67	40	75	67	62	35
(E)-etil 3-esanoato	3	1			30	53		geraniil acetone			20		9	2
(Z)-etil 3-esanoato			4	2	6	1		geraniolo	40	24			14	
ottanoale			7	3	5	4		alcol benzilico	8	7	13	9	17	25
2-ottanoone	7	9						2-feniletanolo	555	370	613	355	1107	2395
etil 2-etilcaproato			7	3				cis-β-metil-γ-ottalattone	4	2	4	2		
diossolano	4	2	6	2				γ-nonallattone	5	2				
4-metil-1-pentanolo	6		4	1	6	3		p-etilguaicacolo	9	9	12		91	111
2-pinanolo	36	19			11	10		dietil malato	1	0	8	5	9	6
2-metil-1-octene	26	9						acido ottanoico	91	138	88	89	52	35
2-epitanolo	8	3	11	8	7	4		3,5-diterbutilfenolo					5	4
etil eptanoato	30	5	18	8	33	17		4-etilfenolo	10		2	1	15	18
3-metil-1-pentanolo	12	2	15	8	23	9		acido sorbico	6		11			
etil lattato	239	174	311	207	210	187		acido decanoico	16	8			5	
cis rosa ossido	10	7	8		5			terpenoide	55	22			82	
3-nonanoone			6		3	2		cis Vitispirano			34	12	70	33
1-esanoato	218	41	490	144	416	190		trans Vitispirano			20	8	35	19
trans-3-exen-1-olo	4	1			6	3		p-cimen-8-olo			18			
3-etossi-1-propanolo	7		5		6	2		2-nonanoato	12	4	52	54	24	21
2-nonanoone	6	3	17	17	12	8		etil nonanoato	8	4	7	2	17	12
nonanoale			33	18	20	10		2,3-butandiolo	209	97	300	145	200	107
cis-3-exen-1-olo	16	4	5	3	11	19		linalolo	842	231	28	7	88	89
3-ottanoale	5	3	7	4				terpen acetato	17	5			7	5
2-ottanoale	14	5			5			etil 3-furoato			2			
metil ottanoato	9	5	11	4	18	16		etil cis-4-ottanoato	7	4				
etil 2-OH-butirrato			8	1				decanale					28	24
etil 2-idrossi isovalerato	2	1	4	1	3	2		2-etil-1-esanoato	20	12	49	33	44	28
deidro-p-cimene			22	9	8	2		etil sorbato	30		217			
etil ottanoato	844	800	2847	925	1691	1965		terpineolo acetate	16	5			6	4

trans linalolo ossido	53	21			2	2	benzaldeide	21	17	564	353	327	757
acido acetico	735	421	699	249	797	275	1-octen-3-olo	29	16				
furfurolo	228	91	692	246	214	212	cis furan linalolo ossido	9	3	4	1	5	2

L'1-octen-3-olo a cui viene ascritto l'odore di fungo è stato rilevato solo in qualche campione di Passito di Pantelleria.

Presenti in tutti i campioni esaminati il γ -butirrolattone legato al metabolismo dell'acido glutammico ed indicatore, insieme al 2-feniletanolo, dell'azione in fase fermentativa del *Saccaromyces bayanus* già *Saccharomyces uvarum*.

Un'altra molecola che caratterizza il Caluso e lo Sciacchetrà è la benzaldeide alla cui presenza si fa risalire l'odore di mandorla amara.

Le tre tipologie di passito possono essere differenziate anche utilizzando i componenti varietali liberi quali i derivati terpenici ed i norisoprenoidi, provenienti dalla degradazione dei carotenoidi.

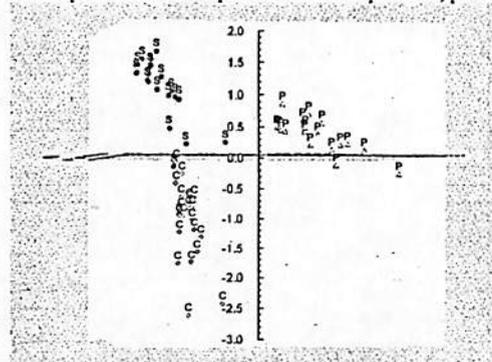


Figura 1. Distribuzione nei piani individuati dalle prime tre componenti principali dei campioni dei tre passiti (C: Caluso; P: Pantelleria; S: Cinque Terre Sciacchetrà).

Bosco e Vermentino utilizzati per la sua produzione e di cui non si conosce ancora l'esatto profilo aromatico.

Nel Caluso Passito prevalgono, fra gli altri derivati terpenici, l'1,4-cineolo ed il 4-terpineolo, mentre nel Cinque Terre Sciacchetrà gli altri terpeni più rappresentativi sono l'1,4-cineolo, il limonene, l'a-terpineolo ed il 4-terpineolo.

Un altro derivato terpenico caratterizzato da una bassa soglia olfattiva e presente nella componente volatile del solo Passito di Pantelleria è il cis-rose ossido. Questo componente sembrerebbe essere un composto chiave per il flavour del vino bianco Gewürztraminer ed per il frutto cinese *Litchi chinensis* Sonn.

I componenti norisoprenoidici riscontrati nei passiti esaminati sono il β -damascenone che è sempre presente soprattutto nel Cinque Terre Sciacchetrà ed i due diastereoisomeri *cis* e *trans* del Vitispirano. I Vitispirani sono assenti nel Passito di Pantelleria, ma presenti nella frazione volatile del Caluso Passito e soprattutto dello Sciacchetrà a causa di tempi di macerazione molto lunghi delle uve. Questi componenti C13-norisoprenoidici (vitispirani e β -damascenone) in forma libera derivano quasi esclusivamente da precursori non volatili quali i carotenoidi e sembrerebbero essere importanti in alcuni vini quali Cabernet Sauvignon, Chardonnay e Semillon. I vitispirani hanno odori che ricordano il canforato ed è possibile che si formino anche durante l'invecchiamento in bottiglia. In tutti questi vini sono presenti, anche se in piccole quantità, un certo numero di differenti acetali, molto volatili ed odorosi, formati probabilmente per il lungo contatto a temperature sufficientemente elevate tra etanolo o altri alcoli mono o polidrossilati ed aldeidi.

L'elaborazione mediante l'Analisi delle Componenti Principali conferma queste differenze fra i tre passiti evidenziando la presenza di due raggruppamenti di campioni di cui uno formato dai soli campioni di Passito di Pantelleria ed uno dai due restanti prodotti (Figura 1). La separazione tra il Caluso Passito ed il Cinque Terre Sciacchetrà non è quindi completa e questo si deve al fatto che le

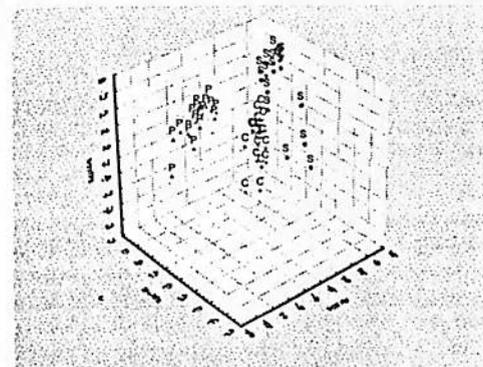


Figura 2. Distribuzione nello spazio individuato dalle prime tre componenti principali dei campioni dei tre passiti (C: Caluso; P: Pantelleria; S: Cinque Terre Sciacchetrà).

rispettive frazioni aromatiche presentano molti elementi di similitudine.

La distinzione fra i due gruppi è ancora più evidente se, dalla rappresentazione bidimensionale, si passa a quella tridimensionale (Figura 2). Lo Sciacchetrà ed il Caluso Passito appaiono infatti molto ben distinti dal Passito di Pantelleria mentre fra di loro la distinzione non è così netta e si passa gradualmente dall'uno all'altro mediante campioni con caratteristiche intermedie.

Come si evidenzia dall'esame dei coefficienti di *loading* a determinare questa suddivisione è soprattutto la presenza nel Passito di Pantelleria di una maggiore quantità di composti terpenici ascrivibili al Moscato di Alessandria utilizzato quale materia prima. Gli altri

due prodotti derivano invece da uve a sapore semplice e quindi risultano tendenzialmente più simili benché il Caluso Passito risulti leggermente più ricco in esteri.

Ringraziamenti

Lavoro eseguito nell'ambito del progetto MIPAF "I vini Passiti a DO dalle Alpi al Mediterraneo".

Bibliografia

- [1] Brancadoro L., Pilenga C., Scienza A., Lanati D., Guaitoli F., Percibosco M., Pumo A. (1998) - Influenza del sito di coltivazione nella espressione aromatica del Moscato liquoroso di Pantelleria. Atti Simposio Internazionale "Territorio e vino", Siena, 20-24 maggio 1998.
- [2] Brancadoro L., Pilenga C., Lanati D., Scienza A. (2000) - Variabilità terpenica del Moscato d'Alessandria di Pantelleria. *L'Informatore Agrario*, 56 (21), 75-79
- [3] Buccelli P., Piracci A., Giannetti F., Faviere V. (1999) - Caratteristiche chimico, analitiche e sensoriali del Vin Santo in Toscana. *L'Enotecnico*, 35 (3), 83-88.
- [4] D'Agostino S., Papucci A., Monte G. L., Giordano M. (1999a) - Tecnica rapida per l'ottenimento di Moscati di Pantelleria liquorosi ad elevato potenziale aromatico. *Industria delle bevande*, 28, 235-238
- [5] D'Agostino S., Papucci A., Maciletta G., Ragusa M., Dugo P. (1998a) - I vini Moscati di Pantelleria. Nota I. *Industria delle Bevande*, 27, 131-136.
- [6] D'Agostino S., Papucci A., Monte G. L., Giordano M. (1999b) - Tecnica rapida per l'ottenimento di Moscati di Pantelleria liquorosi ad elevato potenziale aromatico. *Industria delle Bevande*, 28, 235-238.
- [7] D'Agostino S., Papucci A., Raccuglia G. L., Dugo P. (2000) - Passito liquoroso di Pantelleria da uva passa al sole. *Industria delle bevande*, 29, 141-146
- [8] D'Agostino S., Papucci A., Rita Riotta M., Cappadonia C., Dugo P. (1998b) - Vini base per Moscati naturali e Moscati Passiti di Pantelleria a denominazione d'origine. *L'Enotecnico*, 34 (7-8), 83-90.
- [9] D'Agostino S., Papucci A., Rita Riotta M., Mondello L., Sgrò M. (1999c) - Evoluzione della componente aromatica primaria nella frigoconservazione delle uve Zibibbo di Pantelleria. *Vignevini*, 26(9), 84-86.
- [10] D'Agostino S., Parrinello L., Raccuglia G.L. (2002a) - Osmodisidratazione dell'uva Zibibbo di Pantelleria per l'elaborazione dei Moscati naturali. *Industria delle Bevande*, 31, 12-18.
- [11] D'Agostino S., Rita Riotta M., Ciolfi G. (2002b) - Uva Zibibbo passolata e passa per la produzione dei vini DOC Moscato-Passiti di Pantelleria. *Industria delle Bevande*, 31, 251-256.
- [12] Di Stefano R., Maggiorotto G., Melia V., Di Bernardi D., Sparacio A., Fina B., Sparta S. (1995) - Evoluzione dei composti terpenici durante il processo di appassimento dell'uva zibibbo di Pantelleria. *L'Enotecnico*, 31 (10), 73-84