

Componenti volatili di vini derivati da cultivar autoctone siciliane oggetto di selezione clonale

G. DUGO* - F. SALVO* - G. BAMBARA** - F. PICCILO** - L. MONDELLO*** - P. DUGO*

* Dipartimento di Chimica Organica e Biologica. Università di Messina

** Cantina Sperimentale di Milazzo (ME)

*** Dipartimento Farmaco-chimico. Università di Messina

RIASSUNTO

È stata condotta un'indagine conoscitiva sui livelli dei componenti volatili di natura aromatica di alcuni vini ottenuti, in tre annate successive, da biotipi di uve autoctone siciliane a sapore semplice. Con la presente nota si intende trarre valutazioni di ordine qualitativo sulle potenzialità di dette uve a dare vini con caratteri migliorativi di freschezza e di fruttato nell'ambiente pedo climatico siciliano. Sono state riscontrate significative presenze di esteri ed acidi grassi nonché di alcuni alcoli tra cui in particolare il β -fenil etilico, correlabili ai predetti caratteri. Di contro, si è notata la quasi assenza di esenoli ed esanoli, di cui sono noti gli effetti negativi sui caratteri organolettici (1).

SUMMARY

VOLATILE COMPONENTS IN WINES PRODUCED FROM AUTOCHTHONOUS SICILIAN CULTIVARS UNDER CLONAL SELECTION

The content of volatile components of some wines obtained during three subsequent productive seasons from autochthonous Sicilian grapes has been studied. The results could be useful to evaluate the possible aromatic content of these wines and to obtain wines with better flavours with regard to the Sicilian pedoclimatic area. Significant amounts of esters and fatty acids have been found and also some alcohols, in particular β -phenylethyl alcohol, which influence the freshness of the aroma. Moreover, hexanol and hexenols, that show a negative influence on the organoleptic characteristics, were not found (1).

Introduzione

In un precedente lavoro (2) abbiamo ritenuto utile condurre un'indagine sui componenti volatili di natura aromatica di vini, ottenuti da uve alloctone di recente introduzione nella piattaforma ampelografica siciliana, per avere un quadro conoscitivo più completo delle loro caratteristiche chimiche, chimico-fisiche ed organolettiche in relazione alle condizioni ambientali e pedologiche delle aree siciliane.

Riteniamo altrettanto utile condurre un'indagine conoscitiva sulla componente volatile aromatica dei vini provenienti da uve autoctone coltivate in Sicilia e raccomandate e/o autorizzate dai regolamenti comunitari per le diverse province regionali.

Abbiamo preferito utilizzare vini ottenuti da presunti cloni di cultivar in fase di selezione clonale, tenuto conto, altresì, che molta importanza oggi viene attribuita alla individuazione di cloni dotati di potenzialità compositiva, tale da giocare un ruolo migliorativo dei caratteri organolettici.

Trattandosi di uve a sapore semplice, è conseguenziale che l'elemento di giudizio riguardi essenzialmente i componenti volatili aromatici di natura fermentativa.

Infatti, a differenza dei vini da uve a sapore aromatico, in cui si ha l'apporto dei componenti di natura varietale (linalolo, geraniolo, nerolo e relativi glucosidi, ecc.), in quelli da uve a sapore semplice tali componenti non assumono rilevanza (tranne in alcuni particolari casi), per cui le proprietà qualitative sono in massima parte legate alla presenza di sostanze volatili di natura fermentativa, oggettivamente subordinate alle tecno-

logie di produzione, alle tecniche colturali ed alle condizioni ambientali.

Materiali e metodi

Sono stati presi in esame i vini ottenuti negli anni 1994-95, 1995-96, 1996-1997 da presunti cloni di uve autoctone siciliane (tab. 1), provenienti da campi di confronto della Cantina Sperimentale di Milazzo siti in Milazzo (Messina), contrada Baronello, in azienda dell'Istituto professionale di Stato per l'Agricoltura.

I terreni hanno una giacitura a livello del mare, sono di medio impasto, irrigui ed abbastanza fertili.

Il sistema di allevamento comune a tutti i presunti cloni è a spalliera, con potatura tipo "Guyot".

Le uve, raccolte a maturazione industriale, sono state oggetto di microvinificazione secondo le tecniche sotto indicate:

Microvinificazione in bianco

- 1) pigiatura soffice con pneumopressa;
- 2) predefecazione statica a freddo del mosto (5 °C) e decantazione;
- 3) insemminazione di lieviti selezionati, ceppo *Saccaromyces cerevisiae*;

Tabella 1
Cultivar e relativi presunti cloni.

N. rifer.	Cultivar	Presunti cloni
1	Grecanico B.	GN7
2	Frappato N.	FC30
3	Ansonica B.	IM12
4	Catarratto Lucido B.	CL10
5	Nocera N.	NVF
6	Calabrese N.	AV3

Tabella 2
Caratteri chimici dei vini dei presunti cloni.

Cultivar p.c.	Alcol % vol	Ac. volatile in ac. acetico g/l	Ac. totale in ac. tartar. (g/l)	pH	Ceneri (g/l)	Alcalinità (meq/l)	Ac.mal. (g/l)	Ac.latt. (g/l)	Zuccheri riduttori (g/l)
Anno di osservazione 1995									
Grecanico GN7	10,70	0,40	6,00	3,05	3,59	35,60	0,85	0,073	1,05
Frappato nero FC30	12,90	0,50	5,10	3,30	2,17	26,00	0,78	0,080	1,25
Ansonica IM12	10,90	0,22	5,80	2,96	1,56	17,20	0,72	0,050	1,15
Catarratto lucido CL10	11,20	0,31	5,20	3,14	1,56	19,20	0,50	0,045	1,16
Nocera NVF	11,00	0,22	7,90	2,90	1,80	22,60	0,85	0,062	1,18
Calabrese AV3	12,50	0,30	6,90	3,24	2,21	29,20	0,35	0,158	1,70
Anno di osservazione 1996									
Grecanico GN7	11,20	0,26	5,30	3,01	1,97	20,60	0,93	0,041	2,10
Frappato nero FC30	13,20	0,42	5,20	3,43	2,99	26,80	0,98	0,039	1,26
Ansonica IM12	12,30	0,26	5,60	3,04	1,80	18,20	0,99	0,017	1,80
Catarratto lucido CL10	11,40	0,31	5,20	3,14	1,86	19,20	0,05	0,045	1,70
Nocera NVF	11,00	0,22	7,90	2,90	2,82	28,80	0,87	0,062	2,10
Calabrese AV3	12,00	0,40	6,50	3,22	2,80	28,90	0,35	0,068	1,80
Anno di osservazione 1997									
Grecanico GN7	11,93	0,24	5,80	2,90	1,92	21,10	0,65	0,15	n.d.
Frappato nero FC30	12,00	0,32	5,50	3,40	3,05	29,60	1,18	0,26	n.d.
Ansonica IM12	12,52	0,26	5,00	3,20	1,84	19,40	1,10	0,18	n.d.
Catarratto lucido CL10	12,69	0,28	6,50	3,09	1,82	20,05	0,48	0,14	n.d.
Nocera NVF	12,00	0,18	7,50	2,85	2,25	24,30	1,25	0,08	n.d.
Calabrese AV3	12,50	0,20	6,00	3,20	2,41	25,60	1,06	0,94	n.d.

- 4) fermentazione a temperatura controllata (18 °C);
- 5) travaso e filtrazione su membrana 0,40 µ;
- 6) imbottigliamento.

Microvinificazione in rosso

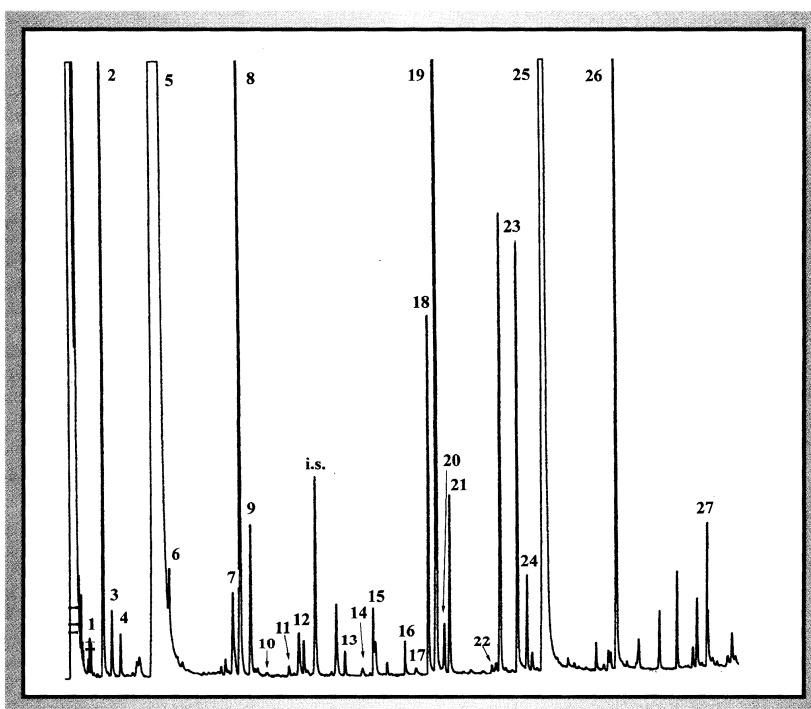
- 1) diraspamento delle uve a mano;
- 2) pigiatura soffice con resa del 65%;
- 3) macerazione per 48 ore e fermentazione a temperatura controllata a 22 °C;
- 4) svinatura e fermentazione lenta a temperatura controllata di 22 °C;
- 5) 2 travasi;
- 6) filtrazione su membrana Millipore 0,40 µ;
- 7) imbottigliamento.

Fig. 1 - Gascromatogramma dei componenti volatili ed aromatici di uno dei vini analizzati (Grecanico)

- 1) etil butirrato, 2) 2-metil-1-propanolo, 3) isoamil acetato, 4) 1-butanololo, 5) alcol isoamilico, 6) etil capronato, 7) 3-metil-1-pentanololo, 8) etil lattato, 9) 1-esanololo, 10) trans-3-esenolo, 11) cis-3-esenolo, 12) etil caprilato, 13) 3-idrossi-etilbutirrato, 14) linalolo, 15) acido isobutirrico, 16) acido butirrico, 17) etil caprato, 18) acido isovaleriano, 19) dietil succinato, 20) α-terpineolo, 21) 3-metil tiopropanolo, 22) acetato-2-feniletile, 23) acido capronico, 24) alcol benzilico, 25) β-fenil etanololo, 26) acido caprilico, 27) acido caprilico, i.s. standard interno (n-eptanololo).

I campioni, conservati in bottiglie di vetro scuro da 750 ml, sono stati mantenuti a 10 °C fino al momento delle ana-

lisi, eseguite 180 giorni dopo la vinificazione. Su di essi sono stati determinati i parametri chimici riportati nella ta-



bella 2, secondo i metodi ufficiali di analisi (3, 4).

Frazione volatile

Sui campioni dei vini ottenuti per micro vinificazione, si è proceduto all'estrazione della frazione volatile aromatica.

Si è preparata una colonna di vetro da 1 cm di diametro interno, riempita per 10 cm, con resina polistirenica XAD-2 (Aldrich), lavata facendo passare nell'ordine 50 ml di metanolo, 50 ml di etere etilico ed infine 50 ml di acqua.

Nella colonna così predisposta, sono stati percolati 25 ml di vino, diluiti con eguale volume di acqua bidistillata per eliminare i composti idrosolubili; quindi la frazione aromatica è stata eluita con 70 ml di una miscela 2:1 n-pentano-etero etilico. Dopo anidrifazione con Na_2SO_4 la soluzione è stata addizionata di 10 μl di standard interno (n-eptanolo, 108,7 mg in 50 ml di etanolo) e portata quindi a piccolo volume (1 ml), in evaporatore rotante in corrente di azoto. I campioni così ottenuti sono stati sottoposti alle analisi gascromatografiche con rivelatore a ionizzazione di fiamma e di massa.

Condizioni gascromatografiche

HRGC-FID

– Gascromatografo Carlo Erba 5160 Mega Series, munito di rivelatore ad ionizzazione di fiamma (FID) e di una colonna capillare di silice fusa Megawax (ME-

Tabella 3
Componenti la frazione volatile aromatica - Anno di osservazione 1995

$\mu\text{g/l}$	Greco GN7	Frappato FC30	Ansonica IM12	Catarratto L. CL10	Nocera NVF	Calabrese AV3
Esteri						
etil butirrato	47	340	65	190	189	92
isoamil acetato	246	1.949	227	232	1.110	696
etil capronato	190	550	90	220	250	110
etil lattato	8.960	24.700	17.570	12.660	20.870	18.570
etil caprilato	300	860	130	360	400	150
3-idrossi-etilbutirrato	160	300	120	280	210	200
etil caprato	44	103	19	77	47	19
dietil succinato	9.118	12.916	5.292	5.694	3.654	3.499
acetato-2-feniletile	37	307	55	66	198	90
Alcoli						
2-metil propanolo	2.029	4.939	5.485	4.467	6.454	3.241
1-butanolo	184	221	124	154	153	183
isoamilico	288.943	329.749	176.223	127.284	180.322	196.097
3-metil-1-pentanololo	470	350	220	190	110	100
1-esanololo	760	3.850	1.010	800	1.580	600
trans 3-esanololo	-	120	70	-	-	90
cis 3-esanololo	-	120	-	-	-	10
trans 2-esanololo	-	-	-	-	-	-
linololo	10	90	10	10	30	20
α -terpineolo	-	117	-	-	28	5
3-metil tiopropanolo	1.113	1.147	507	422	865	815
nerolo	-	-	-	-	-	-
geraniolo	-	171	-	-	-	-
benzilico	372	1.592	235	315	252	449
β -fenil etilico	78.685	59.018	29.900	20.778	23.678	36.807
Acidi						
isobutirrico	476	1.173	515	650	596	507
butirrico	221	935	136	444	330	142
isovalerianico	1.318	1.165	440	325	335	411
capronico	2.229	5.368	997	1.750	2.803	1.044
caprilico	3.324	5.781	1.311	2.296	3.899	1.717
caprinico	706	1.043	328	551	754	369



GA, Legnano) 30 m \times 0,32 mm d.i. e spessore del film 0,4-0,45 μm .

– Temperatura del forno: programmata da 40 $^{\circ}\text{C}$ per 10 minuti fino a 200 $^{\circ}\text{C}$ con un incremento lineare di 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

– temperatura del FID: 280 $^{\circ}\text{C}$;

– temperatura dell'iniettore: 250 $^{\circ}\text{C}$;

– iniezione in splitless: splitter aperti dopo 30";

– quantità iniettata: 1 μl .

– gas di trasporto He a 110 Kpa.

HRGC-MS

– Gascromatografo Fisons GC 8000 Series, munito di colonna capillare in silice fusa Megawax 30 m \times 0,32 mm d.i., spessore del film 0,45 μm , accoppiato ad un spettrometro di massa Fisons MD 800.

Parametri di acquisizione

– Full scan da 41 a 350 u.m.a.;

– temperatura dell'interfaccia: 250 $^{\circ}\text{C}$;

Tabella 4
Componenti la frazione volatile aromatica - Anno di osservazione 1996

µg/l	Grecanico GN7	Frappato FC30	Ansonica IM12	Catarratto L. CL10	Nocera NVF	Calabrese AV3
Esteri						
etil butirrato	119	95	45	103	74	173
isoamil acetato	495	2.219	599	1.573	1.423	1.304
etil capronato	213	155	145	239	176	250
etil lattato	4.147	27.344	1.318	12.483	3.503	12.091
etil caprilato	396	288	364	489	80	487
3-idrossi-etilbutirrato	196	105	331	135	156	191
etil caprato	76	49	69	129	57	110
diethyl succinato	1.160	1.437	495	1.035	467	733
acetato-2-feniletile	104	333	218	238	223	288
Alcoli						
2-metil propanolo	5.473	9.562	1.939	6.181	7.659	7.548
1-butanolo	89	286	209	292	83	227
isoamilico	222.232	176.251	87.814	101.732	257.352	248.538
3-metil-1-pentanolo	169	26	53	23	94	120
1-esanolo	380	864	380	515	505	304
trans 3-esenolo	-	30	-	32	26	-
cis 3-esenolo	75	53	97	60	30	88
trans 2-esenolo	-	-	-	-	-	-
linalolo	-	-	-	-	-	-
α-terpineolo	31	48	-	-	15	-
3-metil tiopropanolo	1.282	1.694	1.681	609	2.879	2.629
nerolo	-	-	-	-	-	-
geraniolo	-	-	-	-	-	-
benzilico	131	370	-	540	154	291
β-fenil etilico	52.833	48.577	37.155	16.912	89.698	71.409
Acidi						
isobutirrico	521	991	392	778	780	951
butirrico	393	261	246	367	745	367
isovalerianico	1.059	772	491	493	1.532	1.514
capronico	3.058	1.970	2.655	3.068	2.195	3.174
caprilico	8.044	4.444	7.394	9.975	5.717	7.784
caprinico	835	431	841	1.265	593	757

- temperatura della sorgente: 200 °C.
- temperatura del forno: programmata da 40 °C per 10 minuti fino a 200 °C con un incremento lineare di 2 °C/min;
- gas di trasporto: He 35 kp;
- temperatura dell'iniettore 250 °C;
- iniezione in splitless: volume iniettato 1 µl.

L'analisi quantitativa è stata ottenuta mediante costruzione di curve di taratura con composti standard e calcolo dei fattori di correzione contro n-eptanolo (S.I.).

Risultati e discussione

La regolarità del processo fermentativo è evidenziata dai risultati delle analisi di base (tab. 2). I vini presentano un buon equilibrio compositivo. Le gradazioni alcoliche raggiungono livelli

medi, comunque compatibili con la tipologia di vini da tavola. Le acidità totali ed i pH risultano ottimali, così come il contenuto di acidi volatili. L'acido malico, il cui basso livello caratterizza tutte le produzioni vinicole delle zone caldo aride meridionali, tranne in qualche caso, presenta valori in accordo con quelli medi delle produzioni di dette aree.

Nelle tabelle 3, 4 e 5 vengono riportati i valori raggiunti (µg/l) dai componenti volatili di natura aromatica. Nella figura 1 è riportato il gascromatogramma relativo alle analisi della frazione volatile del vino.

L'etil capronato, l'etil caprilato ed il 2-fenil acetato, responsabili assieme ad altri esteri del carattere di fruttato (1), raggiungono, nei biotipi FC30, CL10 ed NVF, livelli più elevati rispetto ai biotipi IM12, AV3 e GN7. Tali valori sono molto vicini a quelli dei vini prodotti da uve alloctone di cui alla nostra precedente indagine (2).

Va messo in evidenza il contenuto piuttosto sostenuto di etil lattato, riscontrato in tutti i campioni delle annate 1995 e 1996.

Tali livelli si abbassano sensibilmente nell'annata 1997, ad eccezione che nell'Ansonica IM12. È noto che l'etil lattato, può armonizzare gli altri componenti della frazione degli esteri; ma anche condurre ad una lieve riduzione dei caratteri di freschezza (1, 5, 6).

I contenuti in diethyl succinato ed isoamil



Tabella 5
Componenti la frazione volatile aromatica - Anno di osservazione 1997

µg/l	Grecanico GN7	Frappato FC30	Ansonica IM12	Catarratto L. CL10	Nocera NVF	Calabrese AV3
Esteri						
etil butirrato	180	220	100	210	170	220
isoamil acetato	620	1.180	2.160	940	1.210	1.350
etil capronato	300	370	180	280	270	270
etil lattato	710	430	3.590	840	110	480
etil caprilato	540	620	380	720	380	380
3-idrossi-etilbutirrato	220	80	310	180	160	270
etil caprato	100	170	120	70	70	60
dietil succinato	210	110	540	230	70	170
acetato-2-feniletile	100	190	270	120	130	140
Alcoli						
2-metil propanolo	3.830	3.250	459	3.650	2.040	2.250
1-butanolo	160	110	100	100	30	190
isoamilico	154.070	64.500	115.840	71.850	54.720	77.660
3-metil-1-pentanololo	60	20	50	30	100	50
1-esanololo	380	910	430	480	270	300
trans 3-esenolo	-	30	20	-	-	-
cis 3-esenolo	60	40	50	40	110	70
trans 2-esenolo	-	-	-	-	10	-
linalolo	-	-	-	-	-	-
α-terpineolo	-	30	60	60	-	10
3-metil fiopropanolo	1.080	370	730	410	540	380
nerolo	-	-	-	-	-	-
geraniolo	-	-	-	-	-	-
benzilico	60	650	290	270	370	530
β-feniletile	3.250	1.009	2.634	930	9.590	10.630
Acidi						
isobutirrico	280	430	750	250	100	270
butirrico	410	380	270	360	250	290
isovalerianico	620	380	790	380	210	730
capronico	4.100	5.390	2.580	3.840	2.960	3.420
caprilico	1.071	1.160	6.560	9.370	6.570	7.320
caprinico	1.220	1.390	910	950	550	650

acetato presentano valori medio alti nei campioni relativi alle annate 1995 e 1996 per i biotipi GN7, FC30, IM12 e CL10.

Tali valori si abbassano notevolmente negli stessi biotipi per l'annata 1997. Questi esteri, secondo alcuni autori sono sinergici tra loro ai fini organolettici (1, 5, 6).

Nel complesso i contenuti degli esteri presentano, nelle tre annate di osservazione, differenze non troppo elevate e tali, comunque, da caratterizzare le potenzialità qualitative dei rispettivi vini. Per quanto attiene agli alcoli terpenici, è chiaro che la totale assenza di nerolo in tutti i campioni è da considerarsi normale, trovandoci, come si è già detto, in presenza di uve a sapore semplice. Il contenuto di linalolo nell'annata 1995, è risultato modestissimo in tutti i campioni, ed in ogni caso a livelli lontani dalla

soglia di percezione.

Il geraniolo è presente in ragione di 171 µg/l, solamente nel campione FC30 - Frappato nell'annata 1995.

Va messo particolarmente in rilievo il modesto contenuto o addirittura l'assenza degli esenoli in tutti i vini nelle diverse annate, ad eccezione del trans- e cis-esenolo, soprattutto nei biotipi FC30 - Frappato, IM12 - Ansonica e NVF - Nocera. In tal caso l'assenza di tali composti gioca un ruolo positivo specie sotto il profilo dei caratteri organolettici (1, 7, 8).

Il contenuto degli alcoli superiori raggiunge livelli medio-alti, specialmente per quanto riguarda l'alcol isoamilico. Questi composti possiedono, però, un'elevata soglia di percezione olfattiva, quindi, pur potendo influire sfavorevolmente sulla finezza del prodotto, i loro effetti possono essere compensati, come nel nostro caso, dal contenuto di esteri etilici

degli acidi grassi, associabili al carattere di "fruttato" dei vini (1, 9, 10, 11).

Il 2-fenil etanolo, correlato al profumo di rosa (1), è stato riscontrato in tutti i campioni in quantità apprezzabili, soprattutto nelle due annate 1995 e 1997. Nell'annata 1996 i valori sono più bassi, ma rimangono tuttavia sostenuti.

Gli acidi grassi, il cui ruolo risulta determinante sotto il profilo dei caratteri della freschezza e del fruttato, raggiungono in tutti i campioni livelli medio-alti e ripetutamente per le tre annate.

Gli acidi caprilico e capronico sono presenti in quantità ottimali, così come l'acido isovalerianico. Quest'ultimo, nei campioni GN7 - Grecanico, NVF - Nocera e AV3 - Calabrese, è presente con valori più alti, ma soltanto nell'annata 1996.

Conclusioni

I contenuti delle sostanze volatili della frazione aromatica riscontrati nei vini ottenuti da uve autoctone siciliane a sapore semplice, sono apprezzabili e paragonabili a quelli da noi riscontrati in un precedente lavoro (2) in vini ottenute da uve alloctone.

Ciò può significare che le uve autoctone siciliane possono svolgere un ruolo importante per il miglioramento qualitativo della produzione regionale, le cui potenzialità sono, ovviamente, legate alle più idonee tecnologie di produzione.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Pallotta U., Carnacini A. Atti Accademia Italiana della Vite e del Vino (1986) - 38, 43-58.
- 2) Saitta M., Dugo G., Bambara G., Picciolo F., Bresciana G., Meli V. (1992) - Vignevisi, 7-8, 64.
- 3) Metodi ufficiali di analisi per i mosti, vini, agri di vino e di sottoprodotti della vinificazione. Dm 12/03/1986.
- 4) Regolamento Cee n. 1108/82, Metodi di analisi comunitarie del vino.
- 5) Nicolosi Asmundo C., Cataldi Lupo M.C., Campisi S., Russo C. (1991) - Vignevisi, 11, 59-62.
- 6) Nicolosi Asmundo C., Cataldi Lupo M.C., Campisi S., Russo C. (1990) - Vignevisi, 4 33-37.
- 7) Montedoro G., Berruccioli M. (1980) - Atti Symposium di Enologia, San Michele all'Adige, 169.
- 8) Carnacini A., Dal Pozzo A. Seminario Facoltà di Agraria Università di Udine, febbraio 1986.
- 9) Gunata G.V., Baynove C.L., Baumes R.L., Cordonnier R. E. (1995) - Journal of Chromatography, 83, 331.
- 10) Carnacini A., Dal Pozzo A. (1986) - Vignevisi, 13, 12-17.
- 11) Pallotta U. (1983) - Vignevisi, 5, 15.