

DETERMINAZIONE DELLA FRAZIONE AROMATICA DEI VINI, QUALE STRUMENTO PER LA VALORIZZAZIONE DEL TERRITORIO VITICOLO

**D. TOMASI¹, E. TEALDO², R. BARCAROLO², P. ZANATTA²,
S. BISCARO¹, R. TROIANO²**

1. Istituto Sperimentale per la Viticoltura (Conegliano - TV)
2. Istituto Lattiero Caseario e di Biotecnologie Agroalimentari di Thiene (VI)

Riassunto

La caratterizzazione della frazione volatile aromatica dei vini attraverso l'analisi qualitativa dei diversi composti, ha portato come primo risultato la netta differenziazione delle annate in prova.

Dalla relazione tra analisi sensoriale e analisi chimica, è poi risultato che, per il vino Soave, esteri etilici e acetati sono i composti organoletticamente più importanti e responsabili dell'aroma fruttato floreale. Alcoli e acidi sono apparsi invece meno utili e sicuri nella caratterizzazione varietale e ambientale. E' quindi importante per ogni vino conoscere i composti aromatici tipici e i loro responsabili analitici, sulla base poi della quantificazione di questi ultimi sarà possibile una caratterizzazione ambientale.

Summary

The qualitative and quantitative analysis of the volatile aromatic components of wine has produced, as a first result, a net differentiation of the years being tested.

From the correlation between sensory and chemical analysis we have also found, for Soave wine, that acetates and esters are the most important sensory components; they are responsible for the fruit and floral aromas of wine.

However, alcohols and acids have shown to be less useful in varietal and environmental characterization. It is therefore very important to know, for each wine, the typical aromatic compounds and their chemical composition, and based on their quantification it is possible to value the environment.

Introduzione

Allo scopo di tutelare e far emergere i caratteri di pregio, di originalità e di tipicità delle produzioni enologiche italiane, nelle aree più qualificanti si stanno diffondendo progetti pluriennali a

carattere interdisciplinare denominati "Zonazioni". Queste ricerche hanno come obiettivo di legare sempre più i nostri vini al territorio, premiando e diversificando le produzioni e valorizzando nel contempo anche la qualità paesaggistica dei nostri ambienti. Proprio sulla base delle relazioni tra ambiente e vite è stato impostato nell'area a D.O.C. Soave e Soave classico una ricerca dal titolo "Caratterizzazione delle produzioni tipiche", con lo scopo di definire più compiutamente il valore qualitativo del vino Soave e la sua destinazione in funzione dell'area di origine.

Tra i rilievi previsti nell'indagine vi è stata anche la caratterizzazione della frazione volatile-aromatica dei vini prodotti nelle diverse zone della D.O.C., ciò nella convinzione che le numerose sostanze volatili presenti nel vino hanno un riscontro organolettico ben preciso in grado di caratterizzare la qualità globale del prodotto (1,3,6,10,11,12), il suo livello di preferenza e di discriminare tra i vini (8,9).

Di seguito vengono riportati dati e considerazioni in merito al rapporto tra valutazione organolettica del vino e suo contenuto in sostanze aromatiche volatili, verificando le relazioni tra analisi chimica e giudizio organolettico.

Materiali e metodi

Le valutazioni sensoriali e le analisi sono state effettuate su 14 campioni di vino Soave proveniente da altrettante zone dell'area D.O.C. L'intera superficie a D.O.C. è stata infatti suddivisa in 14 sottozone (fig.1) osservando criteri pedoclimatici basati sulla giacitura, sull'altitudine, sull'esposizione e sulle proprietà fisiche dei suoli. In ognuna di queste sottozone nelle 3 annate di prova (95-97) dai vigneti guida sono stati prelevati mediamente 15-17 quintali d'uva e vinificati presso la Cantina Sperimentale dell'Amministrazione provinciale di Verona con sede a S. Floriano.

Le vinificazioni, condotte in modo standardizzato, hanno avuto come unica variante l'avvio di fermentazione che è stato spontaneo nel primo anno di prova (1995) e innescato invece con lieviti selezionati del ceppo *Saccharomyces bayanus* (IT 1818 Intec) nelle due annate successive.

Nel mese di marzo di ogni anno, presso l'Istituto Lattiero Caseario e di Biotecnologie Agroalimentari Alimentari di Thiene (VI), sono state analizzate le sostanze aromatiche volatili dei vini. Per la frazione più volatile di queste, si è fatto uso della gas cromatografia a spazio di testa (GC- HS) utilizzando un gas cromatografo HRGC 5300 (Fisons), si è invece utilizzata la tecnica della gas cromatografia Large volume (GC-LV) per la quantificazione della frazione medio pesante. Questa seconda tecnica, permettendo di utilizzare un volume di iniezione fino a 100 μ l, riduce notevolmente la perdita di composti volatili rispetto ad una concentrazione off line.

Nel complesso sono stati quantificati gli alcoli (es. Metanolo, n-Propanolo, Isobutanolo, Isoamilico, etc), gli acetati ed esteri etilici, l'acetaldeide e gli acidi grassi (es. Butirrico, Esanoico, Ottanoico, etc). I vini sono stati degustati una prima volta nel mese di marzo e in altri due momenti e distanza di tre mesi ciascuno; la commissione di assaggio era composta da 12 enotecnici i quali hanno utilizzato per i loro giudizi una scheda astrutturata. I dati ottenuti dalle determinazioni analitiche sono stati elaborati tramite test della varianza (Anova), test di Duncan ed elaborazione chemiometrica utilizzando l'analisi delle componenti principali (PCA) allo scopo di ridurre il sistema complesso di più variabili in un modello semplificato e più facilmente analizzabile. (2,5). I giudizi medi di sintesi sui vini si sono ottenuti mediando le valutazioni dei degustatori nelle tre sedute annuali e considerando il punteggio riportato nella scheda alla voce

“giudizio complessivo” tutte le altre informazioni riportate saranno oggetto di ulteriori approfondimenti.

Analisi dei risultati

Come ricordato, scopo dell'esperienza è di verificare se i vini che all'analisi gustativa, hanno ottenuto migliori giudizi sono anche caratterizzati per un diverso contenuto in composti volatili aromatici. Va quindi verificato se per una stessa varietà i precursori degli aromi presenti negli acini e i composti presenti nei substrati fermentativi (mosti) sono responsabili, con la mediazione dei lieviti, di produzioni enologiche differenziate (4,7).

Confronto tra annate

L'ANOVA applicata ai dati ottenuti nelle tre annate (tab. 1), evidenzia come per alcuni composti quali: alcool isoamilico, etile propionato, etile esanoato, etile decanoato, acidi esanoico, ottanoico e decanoico, sussistono delle variazioni significative tra gli anni.

In base ai dati analitici ottenuti sui 14 campioni di vino sono stati elaborati poi 3 modelli di PCA, uno per ogni annata di vinificazione, ciò allo scopo di separare i diversi vini verificando poi la relazione tra il loro giudizio organolettico e il risultato statistico.

Annata 1995 (Figg. 2 e 3)

La dispersione dei 14 campioni sul piano delle prime due componenti (variabilità spiegata 70 %) e l'esame del loro giudizio organolettico, mette in evidenza che ai campioni n° 8 e 11, a cui corrisponde il miglior punteggio di valutazione sensoriale, corrispondono anche, assieme ai campioni 1 e 12 i valori più alti di alcoli superiori. Ciò che differenzia però vini ritenuti migliori (8 e 11, zone di Frosca e Pianura di Soave) dai vini meno apprezzati (1 e 12, zone di Campagnola e Ronca), è l'alto contenuto in n-Esano di questi ultimi e in particolare il basso valore in 4 OH Fenil alcool (Tirosolo) del campione 1 il meno quotato. Il campione 12 ha fatto registrare in assoluto i livelli più alti di alcoli superiori.

Annata 1996 (Figg. 4 e 5)

Come già ricordato per una miglior standardizzazione della prova con il '96 in fase di vinificazione si è usato per l'avvio e il governo delle fermentazioni un lievito selezionato commerciale. Le due funzioni di sintesi individuate dal modello PCA, hanno permesso di separare, la prima, i campioni caratterizzati da un maggior contenuto in alcoli (2 e 13) dai campioni in cui prevalgono gli esteri (es. etil butirato nei vini n° 11 e 14), mentre la seconda separa i vini con un elevato contenuto in acidi (n°1) dai campioni con maggior contenuto in esteri ed acetati (vini n°6 e 12). La valutazione sensoriale dei 14 vini ha messo in evidenza tra tutte, le zone 6 e 12, con una buona correlazione quindi tra analisi chimica e giudizio sensoriale. Viene quindi posta in evidenza l'influenza positiva del contenuto congiunto in esteri e acetati sulla qualità globale dei vini con un netto effetto positivo sulla percezione delle note di floreale e di fruttato.

Annata 1997 (Figg. 6 e 7)

La variabilità spiegata dall'analisi PCA è in questo caso del 54%, la distribuzione dei 14 campioni avviene soprattutto lungo la prima componente a cui sono correlati i contenuti in esteri ed acetati. La seconda componente è dovuta esclusivamente ai vini n°3 (zona Castellaro) che

presenta un alto valore in acido butirrico e al n°12 (Roncà) con un alto quantitativo in acetaldeide (prodotto secondario e indesiderato della fermentazione). La valutazione organolettica dei vini '97 pone ai valori medi più elevati i vini n° 2,5,6,7,8 e 9, tra questi i n° 5-7-8 corrispondono ai vini nei quali sono stati quantificati i valori più elevati di esteri e acetati; per gli altri vini (2,6,9), pur essendo il giudizio qualitativo positivo ed altrettanto elevati i contenuti in esteri e acetati, hanno fatto riscontrare dei bassi contenuti in acido esanoico, ottanoico e decanoico, che non hanno quindi influenzato il giudizio qualitativo, ma hanno mascherato l'evidenziazione statistica. Infine va aggiunto che nel campione n. 8 sono stati riscontrati valori quasi doppi di alcool isoamilico (219 mg/l, contro una media negli altri campioni di 115 mg/l).

Conclusioni

I dati analitici, correlati con le valutazioni sensoriali sui vini, sono risultati un utile strumento per la caratterizzazione qualitativa del vino Soave.

In particolar modo per questo vino i contenuti in esteri etilici (etil esanoato ed etil ottanoato, probabilmente i composti organoletticamente più attivi (13) e acetati (isoamilacetato), sono risultati associati ai migliori giudizi organolettici e responsabili di una evidente componente fruttato-floreale. (annate '96-'97). Sulla base dei dati del '97 sembra ancora di poter confermare per il vino Soave la grande importanza di esteri e acetati in quanto quantità diverse di acidi non hanno influito sul giudizio all'analisi sensoriale. Ciò d'altro canto sta a significare che l'analisi chemiometrica deve essere allora portata principalmente su esteri e acetati onde non assegnare pesi eccessivi a composti dal contributo organolettico non rilevante.

Esistono purtroppo dei casi di non facile e sicura interpretazione, come ad esempio il vino proveniente dalla zona di Frosca (n.8) che nel '97 pur avendo gli stessi contenuti di esteri e acetati degli altri campioni ha avuto una valutazione organolettica inferiore; l'analisi dei dati ha fatto però registrare in esso un elevato contenuto di alcool isoamilico (composto il cui contenuto è strettamente legato alle condizioni fisiche del mosto).

A sostegno dei riflessi non sempre positivi che i contenuti in alcoli possono avere sull'analisi sensoriale, ci viene data dall'annata 1995. In questo primo anno di prova si sono riscontrati in assoluto i contenuti in alcoli maggiori, ma i campioni più ricchi in tali composti non sono risultati i più apprezzati (campioni 1 e 12).

In definitiva, per il vino Soave l'analisi chemiometrica deve essere portata prevalentemente su esteri e acetati che sono apparsi essere i composti fermentativi più correlati con il giudizio organolettico. La sola quantificazione di tutti i composti aromatici presenti nei vini non sembra essere in grado di fornire una sicura graduatoria in merito alle caratteristiche organolettiche dei vini. Infatti non sempre sono ancora sicure le soglie di percezione e le sensazioni aromatiche fornite da tutti i composti oggi quantificabili.

Al momento attuale l'analisi chemiometrica va quindi vista come un utile e fondamentale strumento nell'interpretazione dei risultati provenienti dai lavori di zonazione, ma sicuramente riveste in sé un maggior potere discriminatorio tra annate e vini provenienti da cultivars diverse.

BIBLIOGRAFIA

- BOSSO A. (1993). Indagine sulle correlazioni esistenti tra alcuni composti volatili dei vini e la loro valutazione sensoriale. *Vignevini*, 10: 46-52.
- CAMUSSI A., MÖLLER F., OTTAVIANO E., SARI GORLA M. (1991). *Metodi statistici per la sperimentazione biologica*. Zanichelli
- DI STEFANO R. (1987). Aromi prodotti nei vini a clima caldo o caldo arido. Primo simposio internazionale, San Michele all'Adige: 411-422.
- DI STEFANO R., CIOLFI G., DELFINI C. (1981). Composti volatili prodotti dai lieviti. *Riv. Vitic. Enol.*, 34: 342-356.
- FABBRIS L. (1991). *Analisi esplorativa dei dati multidimensionali*. Cleup, Padova.
- MONTEDORO G., BERTUCCIOLI M., SENSIDONI A. (1984). Analisi sensoriale e strumentale dei vini e loro possibile correlazione qualitativa. *Enotecnico*, 2: 115-125.
- MONTEDORO GF, RICCIA. (1987). I composti aromatici di derivazione fermentativa della produzione di vini provenienti da uve non aromatiche. Primo simposio internazionale, San Michele all'Adige: 133-158.
- MORET I., SCARPONI G., CAPODAGLIO G. (1988). Characterization of typical wine by a simca analysis of aroma composition data. *Annali di chimica* 78: 285-297.
- MORET I., SCARPONI G., CESCONE P. (1994) - Chemometric characterization and classification of five venetian white wines. *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 42, n. 5: 1143-1153.
- NICOLINI G., VERSINI G., DALLA SERRA A., SEPPI A., FALCETTI M. (1995). Peculiarities in the aroma compounds of Müller Thurgau wines from different grape growing areas. *C.R., V° Symp. Intern. d'Oenologie "Actualités oenologiques 95"*, Bordeaux 15-17 Juin 1995.
- PIGOTT J.R. (1990). Relating sensory and chemical data to understand flavor. *J. Sensory Studies*, 4: 261-272.
- RAPP A. (1984). Componenti aromatici del vino. Possibilità di una classificazione e giudizio qualitativo. *Composants aromatiques du vin. Possibilités de classification et appreciation qualitative*. *L'Enotecnico*, 1: 25-33.
- SIMPSON R.F. (1979). Some important aroma components of white wines. *Food Recn. Austr.*, 31, 12: 516-522.

Composto (mg/L)		1995	1996	1997
Acetaldeide	media	11.38a	16.13b	10.84a
	d.s.	3.79	3.58	5.80
Metanolo	media	ND	30.66	28.45
	d.s.		8.90	10.57
N-propanolo	media	24.36a	27.36a	29.04a
	d.s.	9.75	9.98	5.16
Isobutanolo	media	46.28a	27.04b	25.33b
	d.s.	9.22	4.77	5.32
Alcol isoamilico	media	237.29a	194.9b	123.11c
	d.s.	40.42	34.92	34.85
N-Amilico	media	48.79a	46.79a	30.07b
	d.s.	11.04	10.76	8.00
3 metil, 1 pentanolo	media	0.104a	0.139a	0.139a
	d.s.	0.038	0.22	0.02
N- esanolo	media	2.56a	1.83b	1.54b
	d.s.	0.410	0.50	0.43
2 fenil etanolo	media	44a	35b	28.31b
	d.s.	14.27	9.02	4.51
4OH Feniletanolo	media	20.09a	7.20b	8.33 b
	d.s.	5.36	2.07	3.54
Etile formiato	media	ND	ND	0.48
	d.s.			0.28
Etile propionato	media	0.11a	0.13b	0.17c
	d.s.	0.034	0.017	0.039
3 metil, etil propionato	media	0.035a	ND	0.031a
	d.s.	0.012		0.012
Etile butirrato	media	0.16a	0.22b	0.20ab
	d.s.	0.073	0.044	0.059
Etile esanoato	media	0.34a	0.72b	0.61c
	d.s.	0.15	0.14	0.15
Dietil succinato	media	0.23a	0.32a	0.36a
	d.s.	0.053	0.051	0.35
Etile ottanoato	media	0.89a	1.05a	1.33b
	d.s.	0.29	0.17	0.32
Etiledecanoato	media	0.16a	0.07b	0.49c
	d.s.	0.076	0.017	0.11
Dietilmalato	media	0.91a	0.49b	0.33b
	d.s.	0.25	0.25	0.24
Ac. butirrico	media	0.35a	0.26a	0.56b
	d.s.	0.13	0.32	0.14
Ac. esanoico	media	2,84a	5,00b	6,02c
	d.s.	1.10	0.95	1.34
Ac. ottanoico	media	4,86a	8,02b	11,03c
	d.s.	1.71	1.08	2.21
Ac. decanoico	media	1,67a	2,30b	3,97c
	d.s.	0.38	0.22	0.58
Ac. dodecanoico	media	0.09a	0.13a	0.39b
	d.s.	0.03	0.08	0.18
Etile acetato	media	23.41a	34.12b	35.47b
	d.s.	7.28	5.56	8.00
Isobutilacetato	media	0.035a	0.024a	0.024a
	d.s.	0.024	0.006	0.009
Isoamilacetato	media	0.95a	0.84a	0.80a
	d.s.	0.31	0.30	0.37
N-esilacetato	media	0.53a	0.125b	0.91b
	d.s.	0.043	0.047	0.044

Tab. 1. Elaborazione tramite il test della varianza semplice (ANOVA) e test di Duncan, dei composti aromatici quantificati (mg/L) nelle tre annate. (A lettere diverse corrispondono differenze significative per $p=0.001$).

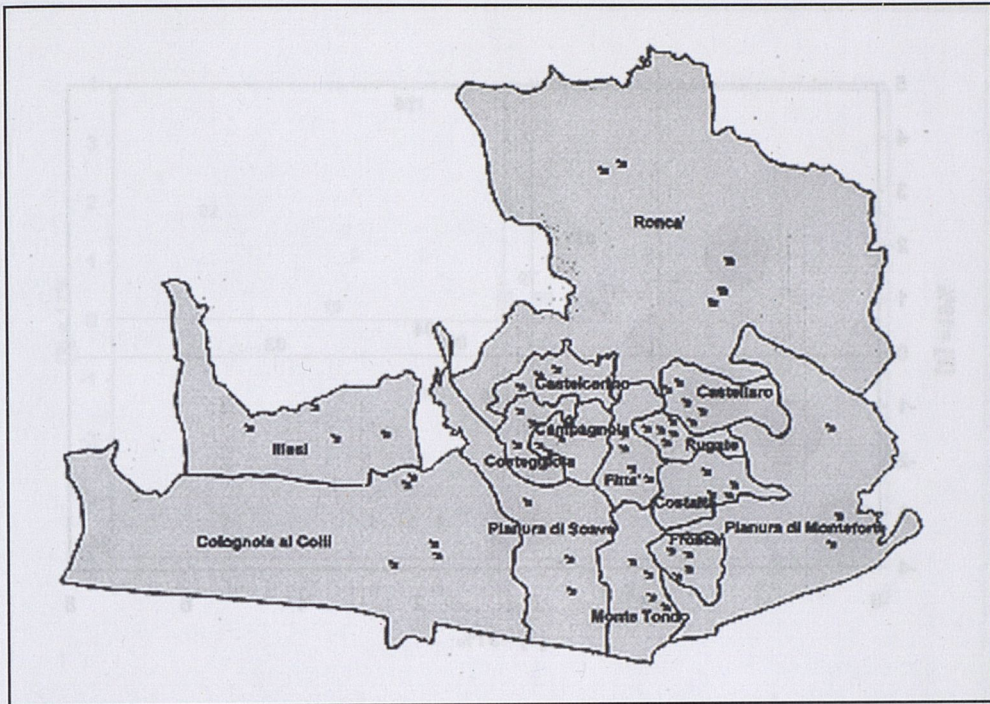


Fig. 1. Prima ipotesi di suddivisione dell'area a Doc Soave e Soave classico in 14 sottozone omogenee per clima e suolo

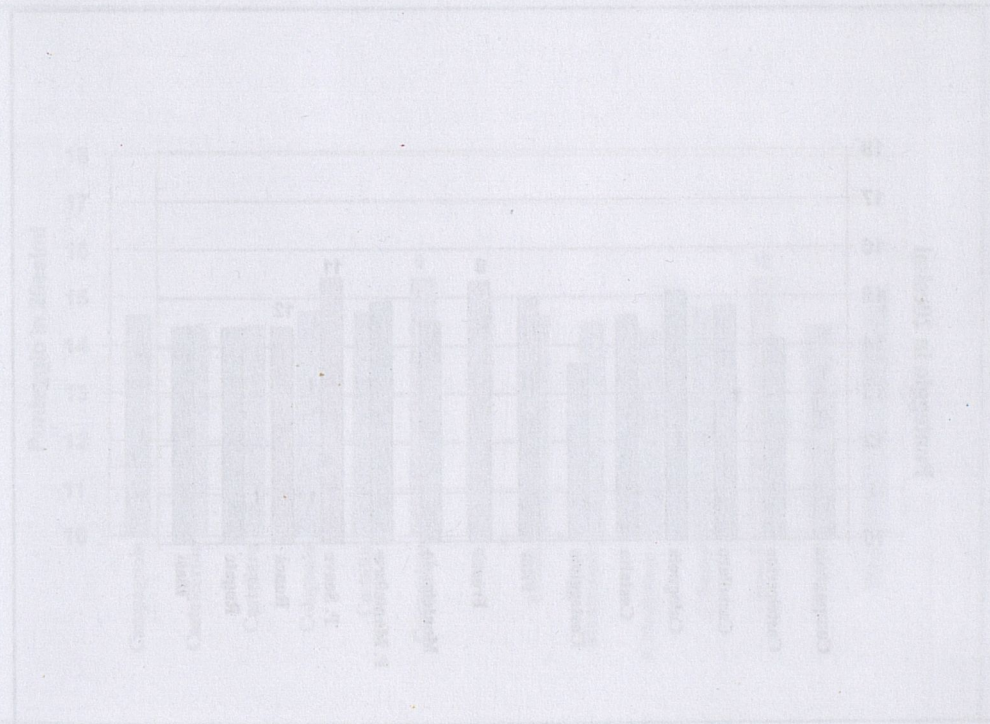


Fig. 2. Gradino complessivo (temperatura media e precipitazione media) per le 14 sottozone

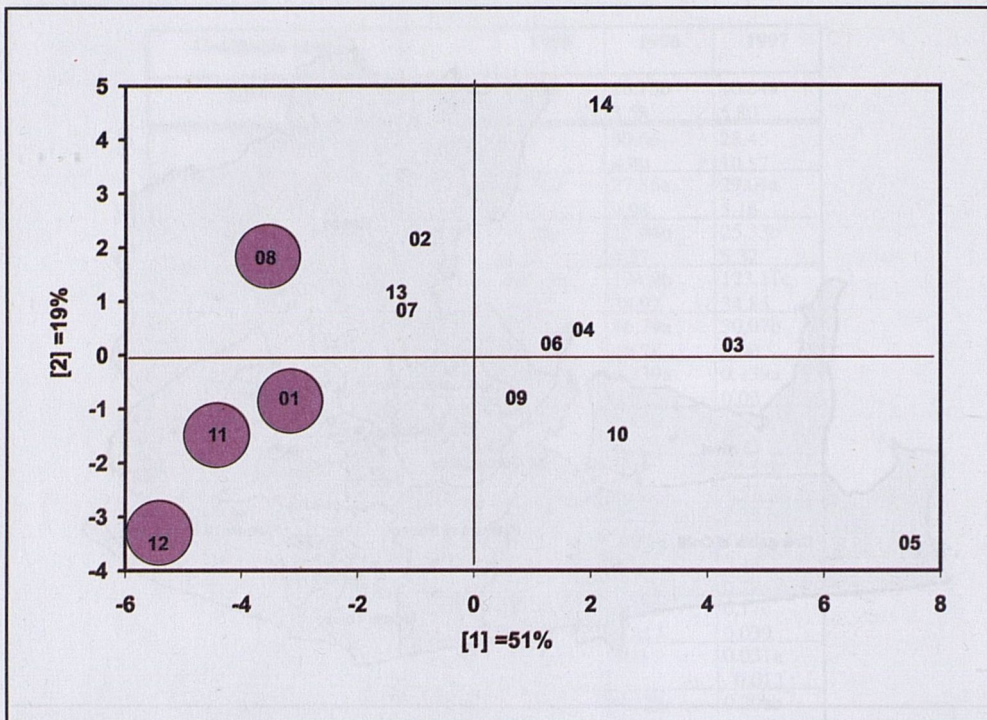


Fig. 2. Annata 1995, proiezione dei 14 campioni sul piano delle prime due componenti principali

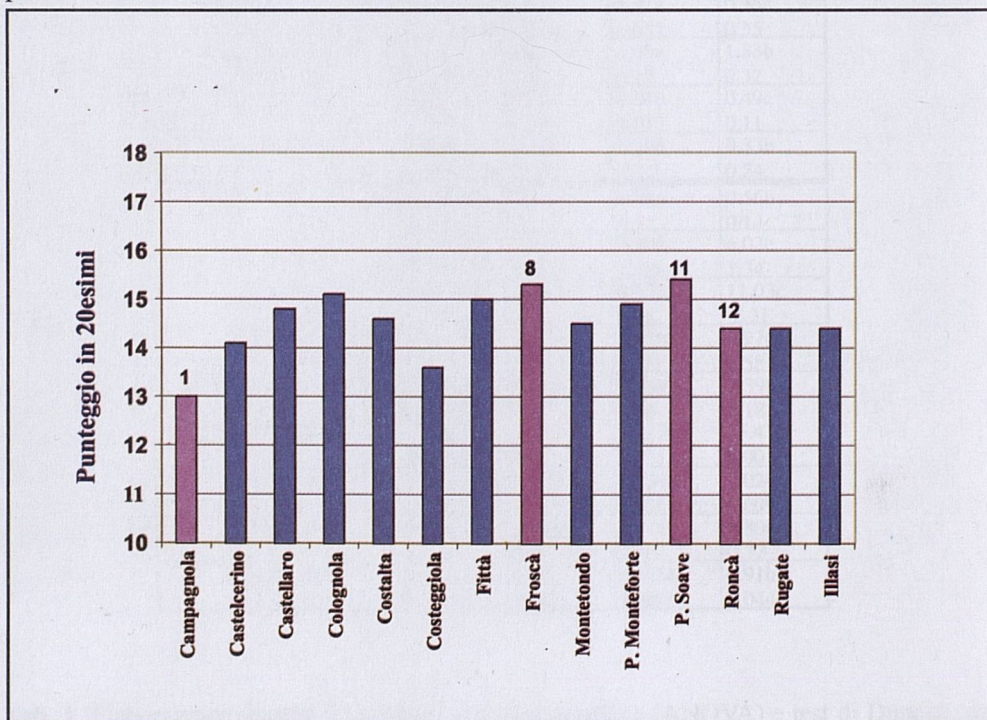


Fig. 3. Giudizio complessivo dei vini 1995 (media 3 degustazioni)

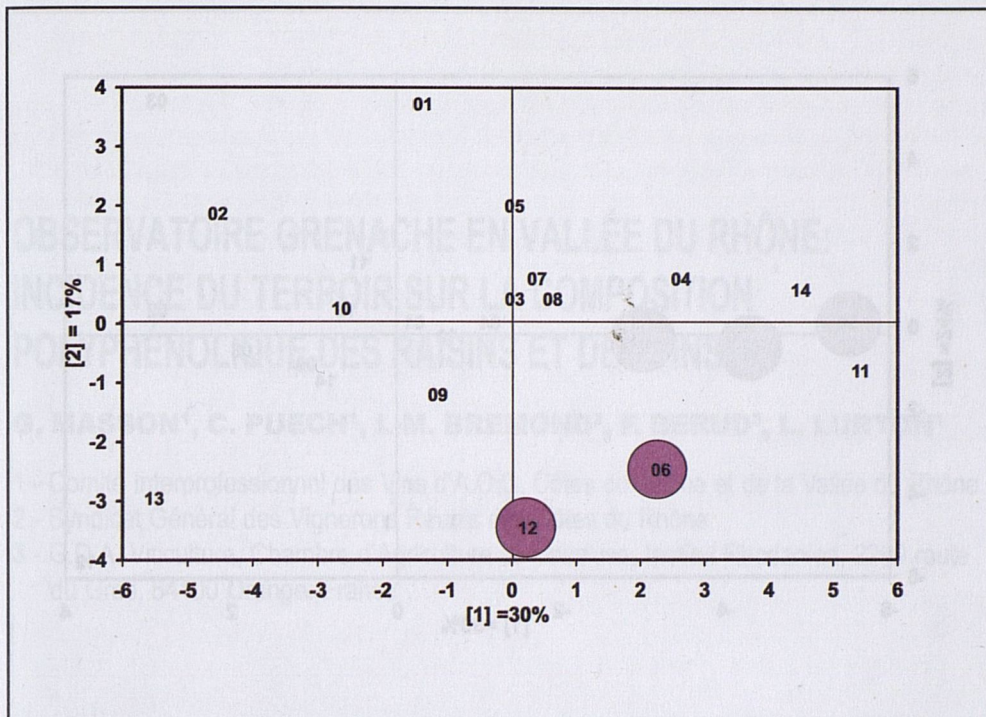


Fig. 4. Annata 1996, proiezione dei 14 campioni sul piano delle prime due componenti principali.

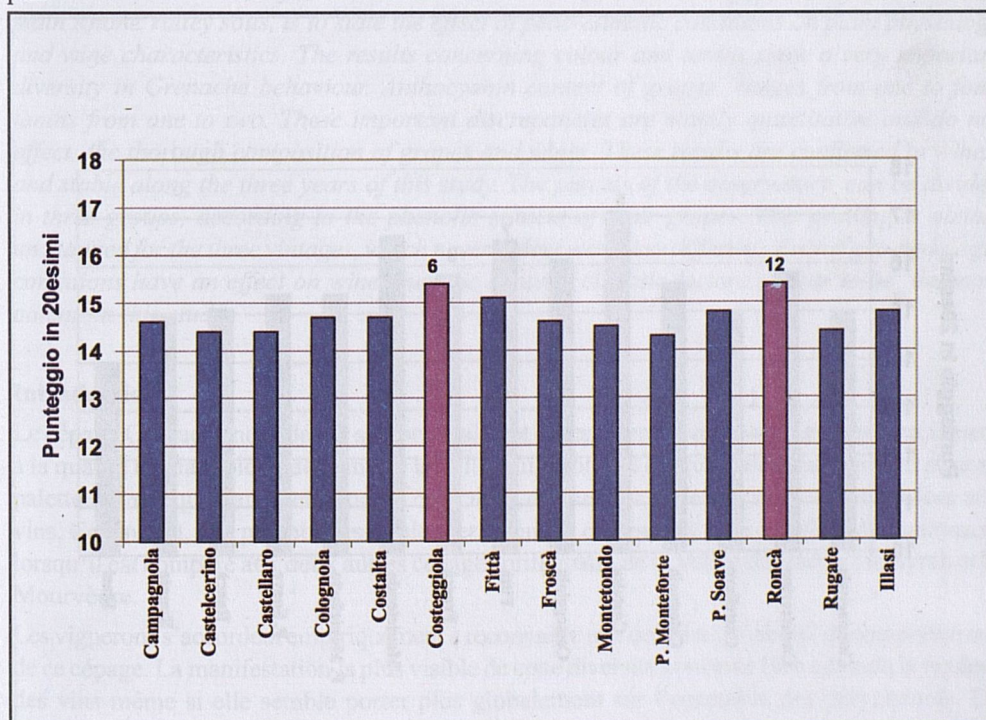


Fig. 5. Giudizio complessivo dei vini 1996 (media 3 degustazioni)

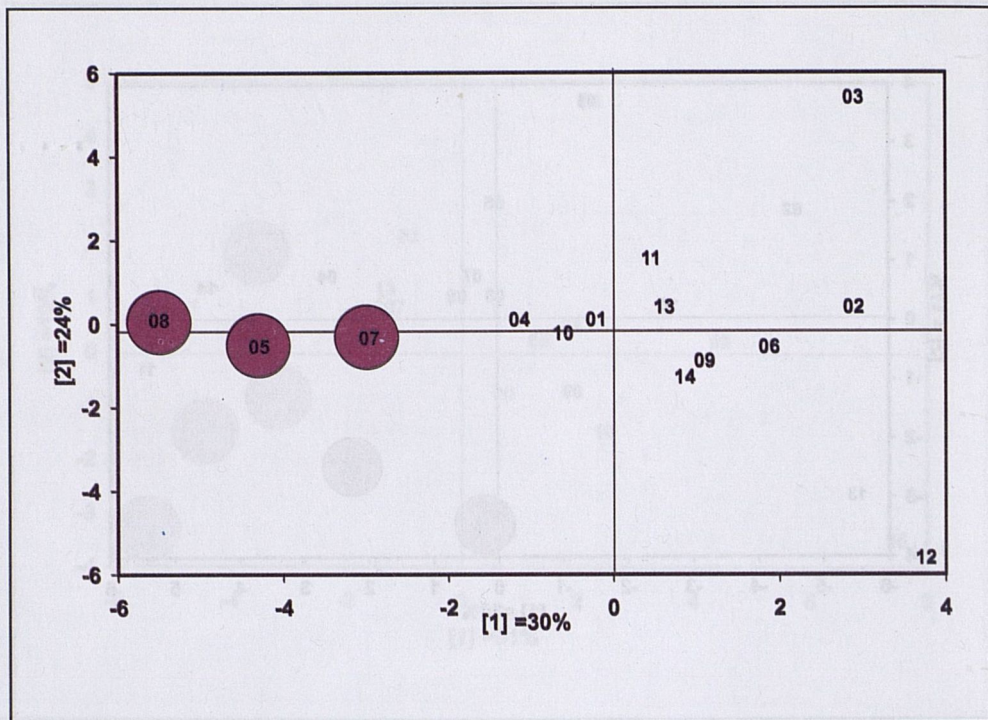


Fig. 6. Annata 1997, proiezione dei 14 campioni sul piano delle prime due componenti principali

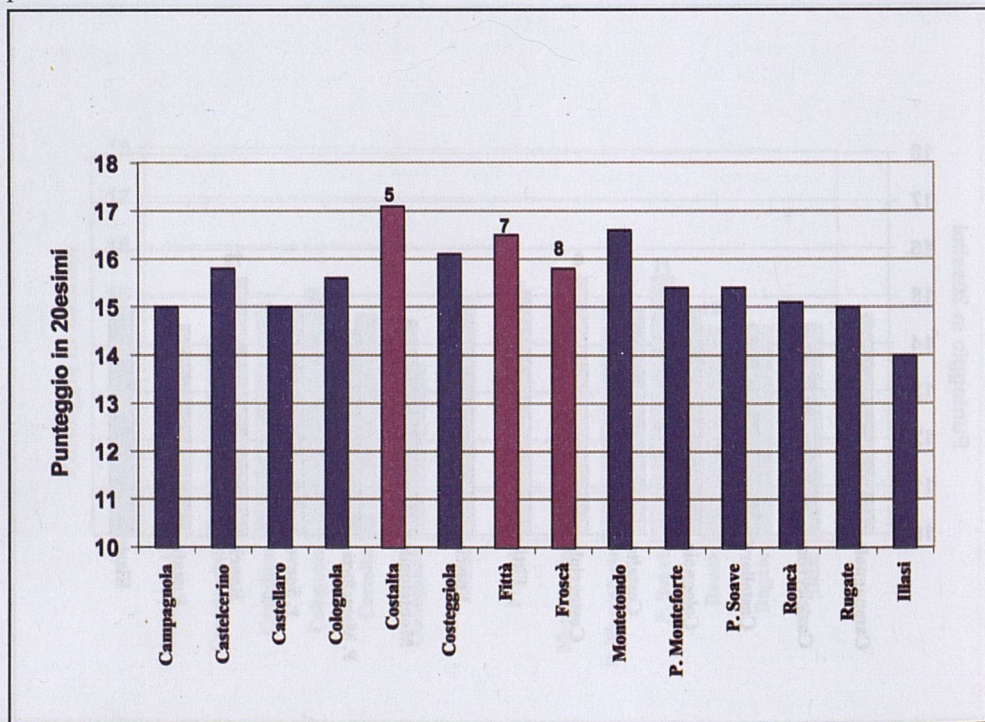


Fig. 7. Giudizio complessivo dei vini 1997 (media 3 degustazioni)