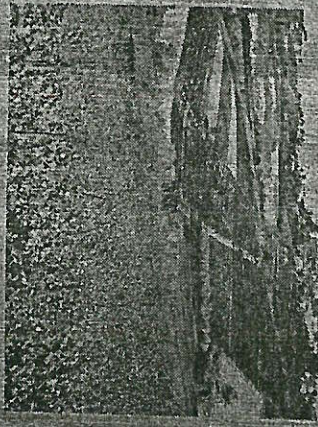


Uro piedi per terra



«è e deve
il punto di
ella nostra
ia. Il futuro dello
omia affonda le
la terra e conto
men, sulla propria
terra. Chi ha fatto
del'agricoltura
una piccola industria.
Chi si unisce in cooperativo
o in grande impresa»

Cassa di Risparmio di Torino

161 dipendenze su
nti nelle zone agricole del
sostiene chi produce in
ra con consulenza, servizi
finanziarie

ssa di Risparmio di Torino con
senza capitale, nelle zone
del territorio piemontese,
e i finanziamenti all'attività
zatori agricoli

redito speciale e agevolato
teragrario

normali forme di credito
io

ienza

ssa di Risparmio di Torino,
isposizione dell'operatore
zi specialisti" delle sue
re e del Federagrario per
a totale consulenza
bienti dei rapporti con

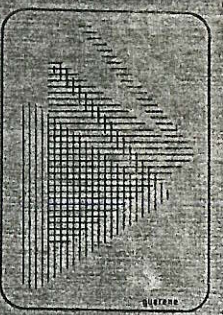
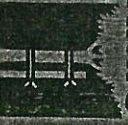
- ☐ Sulle scelte della "più giusta"
produzione
- ☐ Sulla individuazione del "più giusto"
mercato di vendita

I Servizi

La Cassa di Risparmio di Torino per
le aziende agricole che hanno
particolari problemi di gestione
propone speciali servizi:

- ☐ L'affitto di macchinari e di
attrezzature (Leasing Mobiliare)
- ☐ L'affitto di stabilimento (Leasing
Immobiliare)
- ☐ Il realizzo immediato dei crediti
(Factoring)
- ☐ Il servizio di assistenza speciale
nei rapporti con il mercato estero

**CASSA DI RISPARMIO
DI TORINO**
Per chi produce in Agricoltura



3° CONVEGNO REGIONALE GRAPPA DEL PIEMONTE 2° SELEZIONE REGIONALE GRAPPA DEL PIEMONTE

- 27 USSEGLIO-TOMASSET Rivista Viticoltura Enologia - Vol. 6 - 7 - 8 (1971) p. 236 - 276 - 303.
- 28 B. ASTEN and D. B. LISLE - J. Sci. Fals. Agric. 22 (1971) p. 102.
- 29 S. MANNINO; G. AMELOTI - S.T.A. 3 (1972) p. 172.
- 30 L. MATARESE; G. NAVARRA - Atti IV Convegno Nazionale della Grappa - Novembre 1972 (Camera Ind. e Commercio - Trento).
- 31 C. A. BURGERT - J.A.O.A.C. 57 (5) (1974) p. 1176.
- 32 C. REINHARD - Deut. Lebensmittel-Rundschau 73 (4) (1977) p. 124.
- 33 P. SCHREIER und L. REINER - Deut. Lebensmittel-Rundschau 73 (12) (1977) p. 387.
- 34 J. H. BARNETT and J. R. EINSMANN - J.A.O.A.C. 60 (2) (1977) p. 297.
- 35 F. MECCA e L. DI VECCHIO - Bollettino Laboratori Chimici Provinciali (7) (1977) p. 204.
- 36 D. AVANCINI; G. VERSINI - Industria delle Bevande (1977) p. 79.
- 37 G. VERSINI - Vini d'Italia XIX (1978) p. 347.
- 38 P. BEAUD et A. RAMUZ - Trav. Chim. Aliment. hyg. 69 (1978) p. 423.
- 39 A. BARON; J. CALVEZ; J. F. DRILLEAU - Ann. Fals. Exp. Chim. 71 (1978) p. 29.
- 40 C. REINHARD - Comunicazione IV - Dell'importanza di alcuni prodotti secondari della fermentazione nel giudizio di bevande alcoliche, precisamente di vino (1978).
- 41 L. USSEGLIO-TOMASSET - Vini d'Italia - Nov. (1978) p. 291.
- 42 A. GARGANO; A. MAGRO; A. TAMBORINI - Industria delle Bevande (1978) p. 169.
- 43 T. B. SELFRIE and M. A. AMERINE - Am. J. Enol. Vitic. - 29 (1) (1978) p. 1.
- 44 D. CAIELANI; C. COLOMBI; A. DAGHETTA - Industria delle Bevande (1979) p. 185.
- 45 P. SCHREIER; F. DRAWERT and F. WINKLER - J. Agric. Food. Chem. 27 (2) (1979) p. 365.

Dr. GIULIO MARGHERI
Direttore del Laboratorio
di Analisi e Ricerca
dell'Istituto Agrario
di San Michele all'Adige
(Trento)



RAPPORTO FRA I COSTITUENTI VOLATILI DELLA GRAPPA E LE CARATTERISTICHE ORGANOLETICHE

(Dott. Giuseppe Versini e dott. Giulio Margheri
Laboratorio di Analisi e di Ricerca di San Michele all'Adige (Trento)
Istituto Agrario Provinciale)

Si deve premettere nell'affrontare questo tema che ci si trova di fronte non ad un obiettivo raggiunto, ma ad una meta cui si tende per gradi ed a fatica.

Il problema si presenta estremamente complesso perché si richiedono:

1) una conoscenza sempre più esauriente sia qualitativa che quantitativa dei singoli costituenti volatili della grappa e quindi l'uso di tecniche analitiche separate sempre più raffinate data la particolare ricchezza di componenti e l'ampia diversificazione di concentrazione;

2) uno studio organolettico comparativo abbinato ad una analisi chimica quanto più vasta possibile, con metodi statistici opportuni, come già si sta facendo per il whisky e la birra, al fine di stabilire le caratteristiche organolettiche e le relative soglie di percezione dei composti de-

terminati sia da soli che a gruppi e nei rapporti quantitativi visti per le grappe.

L'obiettivo finale dovrebbe essere quello di identificare gli stimoli che rendono conto di diversità di gradimento per particolari odori; in sostanza, se possibile, una focalizzazione di alcuni fattori abbinabili a sensazioni olfattive diversificanti. In tal modo il carico analitico, al fine di caratterizzare organoletticamente il distillato, potrebbe essere limitato a certi composti o a certi gruppi di composti.

Presso il nostro laboratorio ci stiamo occupando per gradi di questi aspetti. Attualmente stiamo approfondendo il più possibile la conoscenza compositiva della grappa con la messa a punto di metodiche gascromatografiche con colonne capillari, che diano il massimo risultato separativo ed un buon dosaggio quantitativo. Non si perde però di vista lo studio organolettico comparativo: si cerca, per ora, di trarre qualche deduzione utile basandoci anche sui recenti studi sul whisky (P. Salo e coll., 1972, P. Junela - Eriksson, 1977), sulla birra (Meilgaard, 1975, Brown e Clapperton 1978, etc.) e sugli alcoli da vinaccia (Willians e Strauss, 1978).

Bisogna far presente, però, che questo settore d'indagine può trovare sensibili progressi, data la natura talora soggettiva delle risultanze della ricerca, solo in vista di un'ampia collaborazione fra istituti che si dedicano a questo tema.

Nella nostra provincia, tra l'altro, siamo portati ad occuparci soprattutto di distillati di vinaccia di uve non aromatiche ottenuti con i sistemi tradizionali, cioè a bagnomaria o a cestelli con vapore diretto; ci si abitua quindi ad una scala di valori che può avere presupposti diversi da quelli dei distillati ottenuti con i sistemi industriali in continuo.

Già un notevole numero di componenti, essenzialmente prodotti del metabolismo blastomicotico, è stato quantificato su un centinaio di campioni autentici di grappe, prodotte nel Trentino dal '74 al '77 da uve non aromatiche, con gascromatografia in colonne impaccate, sia con iniezione diretta che con arricchimento preventivo in solfuro di carbonio dei costituenti minori.

Il quadro analitico conferma sostanzialmente le analisi fatte da Usseglio-Tomassiet nel 1970 sulle grappe piemontesi e mette in evidenza soprattutto la possibile rilevante partecipazione degli esteri alle caratteristiche organolettiche. Come si può vedere dalla tab. I, molti esteri sono a concentrazioni, se riferite a ppm del distillato a 40°, anche cento volte superiori alle soglie olfattive definite per essi da P. Salo o da M. Meilgaard.

Si ha poi, per essi, un quadro così vario di sensazioni olfattive che non trova riscontro neppure tra gli alcoli superiori, altra classe di composti presente in maniera massiccia.

Nell'ambito della classe degli esteri si possono distinguere, ai fini organolettici, tre gruppi.

Un primo gruppo è costituito dagli esteri più volatili, quali i formati

di etile e di metile, gli acetati di metile ed etile e il propionato di etile. Fra questi spiccano in concentrazione soprattutto l'acetato di etile e secondariamente l'acetato di metile ed il propionato di etile, che manifestano, ai limiti di percezione organolettica, un odore da solvente e da fruttato leggero, non ben definibile (Meilgaard, 1975).

Un secondo gruppo è costituito da quasi tutti gli altri esteri che seguono in scala crescente di peso molecolare e cioè, per citare i maggiori, gli acetati di isobutile, di isoamile ed esile, gli esteri etilici degli acidi grassi dal butirrico fino al caprilico, tutti a nota fruttata del tipo mela, pera, banana etc., gli esteri etilici degli acidi caprico e laurico e, anche se in concentrazione relativamente bassa, quelli metilici, isobutilici ed isoamilici degli acidi dal capronico al laurico con odore di frutta esotica. Un terzo gruppo può raggruppare soprattutto gli esteri etilici degli acidi grassi a peso molecolare ancora più elevato cioè dal miristico al linolenico, a sensazione oleosa, rancida e sgradevole.

Secondo le accurate ricerche di Meilgaard, l'acetato di etile mostra una indipendenza o compensazione di aroma se unito agli esteri del secondo gruppo, cioè il suo odore si diversifica o attenua gli altri odori. Di qui il fatto che esso, se non oltrepassa limiti di sgradevolezza e cioè i 150-200 mg per cento ml a.a., possa a parer nostro, essere utile unitamente ai composti del suo gruppo, ad equilibrare o attenuare altri odori troppo intensi o a nota troppo spiccata quali potrebbero essere quelli degli esteri, così abbondantemente contenuti nella grappa o, a detta degli stessi ricercatori, anche quelli degli alcoli superiori.

Nel secondo gruppo enunciamo abbiamo gli odori più fini e a soglie percettive bassissime, quali p. es. il butirrico ed il capronato di etile.

Nello studio dei comportamenti organolettici delle miscele di questi ultimi esteri a concentrazione di subsoglia, si vede che le soglie dei singoli esteri, soprattutto di quelli ad odore molto simile (ad es.: le coppie acetato di isobutile ed isoamile o capronato di etile e caprilato di etile), sono additive o quasi (Meilgaard); se esaminate invece a livelli di concentrazioni superiori alle soglie, si manifestano effetti di sinergismo, cioè il complesso in sé ha soglia inferiore alla somma delle singole soglie percettive. Questo fatto è stato notato da P. Salo e da P. Junela - Eriksson nel whisky. In particolare P. Salo e coll. affermano che la percentuale del contributo delle unità di soglia di una miscela di esteri alle unità di soglia globali di una miscela di tutti gli esteri nelle quantità determinate nel whisky, sembra potersi mettere in relazione alla loro percentuale di concentrazione sul globale degli esteri e se si esclude l'acetato di etile, il livello di soglia dell'insieme degli esteri può essere prossimo a quello dell'insieme di soli sei esteri, fra quelli maggiormente contenuti, cioè il capronato, il caprilato, il caprato ed il laurato di etile e l'acetato di isoamile.

Anche per la grappa si presentano all'incirca i rapporti di concentrazione dei costituenti rilevati per il whisky; in termini assoluti però i

contenuti sono maggiori e probabilmente per le grappe il gruppo dei sei andrebbe allargato ad altri composti.

Interessante in tali studi su miscele di composti imitanti il whisky, è che l'esclusione da detta miscela dei soli esteri permetta di differenziarla nettamente da quella tal quale. L'aggiunta di acetato di etile (100 mg/l) non permette ancora di differenziare diversamente i due tipi di miscugli; fatto questo che invece si manifesta già all'aggiunta di alcuni dei sei esteri succitati unitamente o meno all'acetato di etile.

Non ci sono dati disponibili per le interazioni nel gruppo degli esteri con nota grassa e rancida, tuttavia per la regola sperimentale ampiamente verificata e in base alla quale si è fatta anche questa suddivisione degli esteri, che aromi simili sono percepiti additivamente mentre i dissimili indipendentemente, quest'ultima classe dovrebbe far sentire, in funzione dalla sua concentrazione, le sue caratteristiche, indipendentemente o quasi dalle altre.

Interessante è a questo proposito un fatto illustrato in tab. 2. In essa si riportano le analisi di una grappa, proveniente da una delle zone più tipiche del Trentino, la Val di Cembra, e ottenuta con distillazione in discontinuo a cestelli con vapore diretto, analisi eseguite sia sul prodotto a pieno grado, che su quello dopo diluizione, refrigerazione e filtrazione. Vi sono elencati i contenuti degli alcoli superiori e di altri componenti determinabili con la tecnica analitica di arricchimento estrattivo attualmente in uso nel nostro Laboratorio.

Si può notare che si verifica un calo, addirittura una scomparsa per i termini più pesanti, solo degli esteri etilici dal laurato al linolenato e fra gli esteri isoamilici determinati, di quelli dal caprilato al laurato. Non vengono interessati dalla refrigerazione né gli alcoli superiori, né le principali aldeidi e neppure, nei limiti dell'errore di analisi, gli acidi grassi, almeno fino al laurico e, minimamente, del mistico al linolenico, gruppo di acidi, quest'ultimo, di seconda importanza poiché nell'insieme non raggiunge neanche il 20 per cento del contenuto di acido laurico. La grappa refrigerata perde però chiaramente a confronto di quella grezza, l'aroma oleoso e grasso e ciò indirettamente ci conferma del peso negativo del terzo gruppo di esteri e della necessità di sminuirne il più possibile il contenuto. D'altra parte per quanto abbiamo potuto constatare negli studi delle curve di distillazione in impianti tradizionali in discontinuo, questi composti gradevoli di distillato, soprattutto dal mistico di etile in poi, preponderatamente nelle primissime frazioni di testa, si riducono notevolmente nel cuore e compaiono limitatamente nelle ultime frazioni di coda. Le operazioni di scarto di testa e coda hanno quindi anche questo pregio, e la refrigerazione offre un ulteriore aiuto per una loro eliminazione praticamente esauriente.

Una presenza significativa nella grappa ha anche un altro estere, o meglio un idrossiestere, cioè il lattato di etile. Il suo odore, definibile come una via di mezzo fra il melenso, il lattico e l'aroma di lampone,

diventa stucchevole e non più gradevole oltre all'incirca di 150 mg per cento ml a.a., soprattutto nei distillati privi di una componente bassobolente (ad esempio quelli ottenuti in continuo).

Passando a considerare altri composti riportati in tab. 1, vediamo che anche l'acetaldeide e l'acetale subiscono ampie oscillazioni, ciò in funzione soprattutto del tipo di retifica attuata (demetilante o non) o del taglio delle frazioni testa. (Usseglio - Tomasset 1971, Versini 1978).

L'acetaldeide, così come l'isovaleraldeide di contenuto inferiore, ma di minor soglia percettiva (circa 10-20 volte minore) e che è dosabile direttamente solo in distillati ad alto contenuto di aldeidi (vedi ad es. tab. 2), dovrebbero essere limitate nel contenuto per il loro spiccato odore erbaceo.

Questo infatti diventa nettamente avvertibile e sgradevole oltre i 100-150 mg/ml a.a. di acetaldeide; un basso contenuto di acetaldeide determina poi nel distillato al consumo un basso tenore di acetale, anch'esso ad odore erbaceo.

Pure per questi composti si verifica una additività (Meilgaard, 1975) delle soglie organolettiche. Nelle nicerche sul whisky, P. Salo ha trovato però un sinergismo olfattivo alquanto elevato pari a circa 6 ed un notevole contributo anche delle aldeidi minori alle caratteristiche olfattive del distillato. Infatti il suo whisky « artificiale » privato delle aldeidi, è nettamente distinto da quello tal quale, ma se si aggiungono solo le aldeidi minori, però con bassissima soglia organolettica, ciò non è più verificato.

Altro gruppo di sostanze da prendere in esame è quello degli alcoli superiori, intesi come l'insieme degli alcoli n-propilico, sec-butilico, iso-butilico e isoamilici, per i quali è disponibile un'ampia letteratura sia sulle grappe (Usseglio - Tomasset, 1970, Matarese e Navarra 1971), che su altri distillati. In generale si può dire che per gli alcoli superiori, a differenza p. es. degli esteri medio-altobolenti che sono di gran lunga più abbondanti nella grappa che negli altri distillati, non ci sono significative differenze quantitative rispetto a distillati quali quelli di vino, di frutta o lo stesso whisky (Postel, Drawert e Adam, 1975).

Eccezione a ciò fa il contenuto di 2-butanolo con punte talora assai rilevanti (anche 600-700 mg per cento ml a.a.), tuttavia questo composto è presente significativamente anche in altri distillati (gli autori succitati riportano valori medi di 44, 48 e 82 mg per cento ml a.a. rispettivamente per il Kirsch, per il Calvados e per i distillati di frutta mista). Il 2-butanolo ha, preso singolarmente, sì una soglia percettiva fra le più basse fra gli alcoli superiori (sui 15 ppm, secondo P. Salo e Meilgaard), tuttavia il suo odore non si diversifica da quello degli altri, definiti in genere « alcoli-odori ». Soltanto gli alcoli isoamilici, soprattutto quello otticamente attivo « ci ». Soltanto gli alcoli isoamilici, soprattutto quello otticamente attivo danno, se si odora la frazione fuoriuscente del gascromatografo, una nota che tende al medicinale. Possiamo però dire che gli studi di interazione fra i singoli alcoli superiori, anche se non contemplano il 2-butanolo proprio perché effettuati sulla birra e sul whisky che non ne contengono,

hanno portato ad interessanti conclusioni fra le quali la più degna d'essere citata è che nei rapporti di contenuto fra alcoli superiori mediamente riscontrabili nelle bevande alcoliche si verifica una certa soppressione di soglia e delle caratteristiche organolettiche dell'alcol isoamilico non otticamente attivo per opera degli altri alcoli quali l'isomilico otticamente attivo e isobutilico. L'insieme è giudicato inoltre « alcoolico », « aromatico », da taluni persino « piacente »

La stessa impressione non di disgusto è stata data a noi nell'odorare la frazione essenzialmente alcoolica isolata nella recente tecnica di analisi che illustriamo più avanti.

Per ammissione di autorevoli ricercatori già citati, gli alcoli superiori formano una specie di nota-base dell'aroma desiderabile di un certo prodotto. Su di essa s'innestano di volta in volta altri odori caratteristici per ciascun tipo di distillato. Rifacendoci, in particolare, ancora agli studi dei finnici sul whisky, il cui contenuto di alcoli superiori è simile a quello della grappa, la miscela sintetica di imitazione del whisky, privata degli alcoli superiori, non poté essere differenziata significativamente a livello olfattivo da quella originaria.

D'altra parte è risaputo che è difficile, e per esperienza personale impossibile, distinguere organoletticamente una grappa ad alto contenuto di 2-butanolo da altre a contenuti minori.

Per Bertrand e coll. (1977), il 2-butanolo non può essere la causa di odori sgradevoli nei distillati di vino avendo stabilito per esso una soglia organolettica in alcool a 50°, superiore a 50 mg per cento ml a.a. Potrebbe però essere interessante esaminare se in casi di rilevante presenza di 2-butanolo, possano eventualmente essere presenti anche altri odori che snaturino la grappa.

Da parte nostra si è potuto mettere in evidenza qualitativamente nell'esaminare in gascromatografia i 2,4 - dinitrofenilidrazoni dei composti carbonilici a basso peso molecolare presenti nella grappa, e separati con il metodo di Ronkainen e purificati secondo quello di Schwartz, la presenza dell'etilmetilchetone o 2-butanone solo in casi di presenza significativa di 2-butanolo, e a contenuti nell'ordine di grandezza di quelli dell'isovaleraleide (vedi fig. e e 2).

Questo composto, che potrebbe essere l'intermedio a grado di ossidazione più prossimo al 2-butanolo in un suo ipotetico meccanismo riduttivo di sintesi, anche se tale questione è ampiamente dibattuta (Hieke e Vollbrecht, 1974; Bertrand e Suzuta, 1976; Tuttas, 1977) non ha una bassa soglia percettiva (circa 80 ppm secondo Meilgaard) e presenta carattere olfattivo di tipo acetonic. Unico fatto che attualmente è assodato a proposito del 2-butanolo nelle grappe, è che esso può formarsi durante la conservazione delle vinacce e che la sua sensibile presenza in un distillato esclude che si sia effettuata una distillazione precoce, cioè almeno entro novembre-dicembre.

Passando a considerare risultati più recenti, possiamo dire che l'ap-

profondimento delle tecniche analitiche per caratterizzare chimicamente più a fondo i singoli distillati, ci ha portato a delle interessanti osservazioni anche in campo organolettico, più specificamente olfattivo.

Premesso l'impiego di metodiche gascromatografiche dirette per l'alcool metilico, l'acetaleide, l'acetale, i singoli alcoli superiori e, volendo, anche gli esteri quantitativamente più rilevanti, per ottenere un quadro analitico che ci permetta nel minor tempo possibile un buon dosaggio del maggior numero di composti di vari gruppi funzionali, abbiamo adottato un procedimento di arricchimento estrattivo con pentano e cloruro di metilene in rapporto di 2-1 rifacendoci sostanzialmente a quanto illustrato dalla scuola tedesca di Drawert e Schreier ed utilizzato anche da noi per analisi sui vini (Margheri e Versini 1979).

L'estratto, ottenuto dopo dieci ore di estrazione in continuo in apparato di Piorr del distillato diluito con acqua fino a gradazione alcoolica di 10-15° ed aggiunto di tre standard interni, è analizzato, dopo concentrazione, come tale in colonna capillare di FFAP di 50 m di lunghezza e 0,25 mm di diametro interno con gascromatografo C. Erba Fractovap 2900.

Successivamente l'estratto viene frazionato su corta colonna di gel di silice, in 2 frazioni: la prima eluita con 250 ml di pentano ed etere etilico in rapporto 9:1, e contenente idrocarburi, esteri, aldeidi ed alcoli terziari; la seconda eluita con 250 ml di etere etilico e raggruppante composti a polarità maggiore quali alcoli primari e secondari, acidi grassi, idrossisteri e qualche lattone.

Abbiamo quindi una prima ripartizione dei composti estratti in 2 gruppi a diverse caratteristiche organolettiche. Ulteriori operazioni chimiche ci permettono anche una purificazione più spinta, a partire dalle 2 frazioni isolate, in insiemi di composti a stesso gruppo funzionale.

Nella prima frazione, ad es., un trattamento con bisolfito sodico o con sodio boridruro, seguito da estrazione con etere, ci permette una rapida eliminazione delle aldeidi con isolamento pressoché esclusivo degli esteri, immediatamente nel primo caso, dopo rifrazioneamento su gel di silice, nel secondo, onde eliminare i prodotti di riduzione delle aldeidi. L'uso del NaBH₄ è stato consigliato dalle sue proprietà di poter reagire velocemente anche in ambiente acquoso e dal fatto di essere estremamente selettivo, cioè di operare solo a livello di gruppo funzionale aldeidico e chetonico e lasciare inalterate eventuali posizioni potenzialmente riducibili nelle molecole quali p. es. i doppi legami anche se coniugati.

Nella seconda frazione originaria, invece, si possono separare quantitativamente gli acidi dagli alcoli con procedimento ben noto. Diamo quindi, per la grappa la cui analisi è riportata in tab. 2, alcune osservazioni organolettiche.

Innanzitutto la grappa refrigerata si presenta all'assaggio con odore abbastanza gradevole, moderatamente erbaceo, nel complesso armonico e caratteristico; quella non refrigerata ha in aggiunta un odore oleoso. Alcuni di questi caratteri sono ravvisabili, per quanto già detto, nel-

l'analisi chimica; soprattutto il leggero tono erbaceo è rispecchiato nel contenuto relativamente elevato di acetaldeide e isovaleraldeide.

Procedendo nell'arricchimento estrattivo e frazionando l'estratto vediamo che nella 1^a frazione domina un fruttato da frutta esotica, però con accentuata nota erbacea e grassa tendente al rancido o, se si vuole, all'odore impuro delle vinacce, fatto che non si notava nella grappa originaria. Quest'ultimo carattere è più spiccato nella grappa non refrigerata. Il trattamento sulla prima frazione con reattivi eliminanti le aldeidi provoca un netto cambiamento dell'odore; si perde la nota sgradevole ed erbacea e compare netta quella fruttata che tende leggermente all'oleoso nel caso della grappa a pieno grado.

Un esame gascromatografico della prima frazione non trattata, abbinato all'esame olfattivo dell'effluente dalla colonna, ci permette di individuare zone con odore fruttato più o meno intenso e zone con odore nettamente rancido. Talune di queste ultime sono in corrispondenza dei tempi di ritenzione di alcune aldeidi insature quali il 2,4 — trans, trans — eptadienale, il 2,4 — trans, trans — nonadienale, il 2,4 — trans, trans — decadienale e il 2-nonenale e delle quali disponiamo degli standard di confronto (Paltz e Bauer, e Aldrich). Paragonando i due gascromatogrammi, prima e dopo il trattamento, si nota la scomparsa dei picchi corrispondenti ad aldeidi dall'odore erbaceo quali l'esanale e il 2-trans-esenale, alla benzaldeide, al furfurolo ed alla fenilacetaldeide e la comparsa dei rispettivi alcoli nel caso di riduzione con NaBH₄; in più la scomparsa di un piccolo picco corrispondente al 2,4-trans, trans-eptadienale e uno ancora minore, del 2,4-trans, trans-nonadienale. Più difficile è trarre conclusioni sulle altre aldeidi insature perché vi si sovrappongono altri composti: dovrebbero comunque essere in piccolissima quantità poiché i picchi sotto cui cadono non subiscono praticamente variazioni di altezza rispetto ad altri di confronto.

Questo fatto di estrema importanza organolettica, conferma quanto osservato da Williams e Strauss nel 1978 sugli alcoli di vinaccia, ove viene provata l'esistenza da tali aldeidi, determinate qualitativamente in gascromatografia e la cui presenza è correlata a fenomeni di autoossidazione di lipidi, probabilmente della frazione insatura dell'olio dei vinaccioli. Il trattamento specifico per le aldeidi con sodio bisolfito su resine scambiatrici elimina, in queste ricerche, totalmente l'odore di rancido.

E' opportuno far presente che le soglie olfattive di tali composti sono estremamente basse, nell'ordine di qualche decimo di parte per miliardo (Mellgaard, 1975) cioè circa mille e più volte inferiori a quelle degli esteri più percettibili.

Da parte nostra si è trattata anche la grappa refrigerata direttamente con NaBH₄, in eccesso (circa la metà in moli del contenuto molare di aldeidi complessivamente presenti).

Dopo circa dieci minuti di agitazione abbiamo instaurato un ambiente nettamente acido per eliminare i residui di reattivo e liberare i complessi

del boro con i prodotti di riduzione, poi abbiamo ristabilito il pH iniziale della grappa.

La grappa trattata presentava un odore nettamente diverso da quello del campione originario, odore più pulito, vinoso, alcoolico e fruttato, in sostanza ci si era avvicinati notevolmente alle caratteristiche olfattive di un distillato di vino.

La solita completa analisi gascromatografica della grappa tal quale trattata con NaBH₄, ha confermato che così facendo si erano eliminati soltanto i picchi attribuiti ad aldeidi; tutti gli altri composti non interessati dalla riduzione erano a contenuto praticamente invariato.

Di più, la prima frazione ottenuta nel frazionamento dell'estratto di questa grappa odorava gradevolmente solo di esteri.

Siamo quindi di fronte ad un insieme di fatti interessanti sotto l'aspetto organolettico che ci stimolano ad indirizzare attualmente le nostre ricerche verso una individuazione precisa e determinazione quantitativa delle aldeidi, in generale, e di quelle insature, in particolare.

Sorge anche l'interrogativo, dettato dal fatto che la grappa esaminata era molto tipica e nell'insieme gradevole mentre quella trattata atipica, sull'importanza della presenza della frazione aldeidica nel determinare l'aroma e sulle proprietà e forse sulla necessità della presenza degli altri costituenti, con particolare riguardo a quelli bassobollenti non arricchiti nell'estrazione, nel mascherare fino ad amalgamare l'insieme dei composti per dare la tipicità olfattiva del prodotto.

Se consideriamo infine la seconda frazione ottenuta dalla separazione citata dell'estratto della grappa su gel di silice e contenente essenzialmente il lattato di etile, la parte degli alcoli superiori estratta e cioè soprattutto l'alcol isobutilico e gli alcoli isomilici, altri alcoli minori quali n-butanolio, n-pentanolio, n-esanolio e dei suoi isomeri insaturi (il trans-3-esenolo, il cis-3-esenolo e il trans-2-esenolo), l'alcol B-feniletilico e gli acidi grassi a partire dall'acido isobutirrico, abbiamo un odore non sgradevole, più che altro alcoolico, da solvente. Non si avverte la nota gradevole degli acidi grassi, come d'altra parte nella grappa stessa, pur avendone un rilevante contenuto.

Se si separa il gruppo degli acidi da quello degli alcoli, si avverte nauseabondo l'odore da caccone del primo gruppo, mentre il secondo gruppo conserva pressoché l'odore della frazione mista originaria.

Anche nel whisky la componente acida è quantitativamente rilevante e all'incirca con gli stessi rapporti fra i singoli costituenti visti per la grappa in tab. 2.

Tuttavia P. Salo e coll. annotano che la completa assenza degli acidi dal whisky sintetico non permette di apprezzare differenze significative a livello olfattivo.

L'aggiunta di qualcuno degli acidi grassi presenti a concentrazione maggiore dà però una nota diversa, cioè ha più effetto dell'insieme di tutti gli acidi e fa quindi supporre una certa soppressione reciproca di soglie

olfattiva di un acido o di gruppi di acidi gli uni su gli altri. Lo stesso Meilgaard mette poi in risalto, nella birra, una certa soppressione o indipendenza di soglia organolettica degli acidi nei confronti dell'acetato di etile, degli alcoli isoamilici e degli esteri fruttati: in questo caso l'autore parla però anche di sensazioni gustative.

In conclusione se nell'accettazione dell'argomento da trattare ci era chiara la limitatezza e l'approssimazione dei risultati disponibili per un tema così complesso, tuttavia contavamo di riuscire, e speriamo di averlo fatto, a presentare un insieme di osservazioni sui caratteri soprattutto olfattivi del distillato-grappa che dessero una misura di quali molteplici risvolti avesse l'esistenza di classi di composti dalle proprietà così differenziate. La matassa non è facilmente districabile ma, se non si vuole rimanere a livelli di porre alcune gocce di distillato fra i palmi delle mani e sfregare per giudicare organoletticamente la grappa, bisogna mettersi al passo con le ricerche compiute altrove su altre bevande (vedi quelle qui citate) con la volontà di accumulare gli sforzi di più Istituti. Altre nazioni insegnano e con quali risultati!

Si è grati al Sig. p.e. Inama Sandro per l'aiuto prestato nelle determinazioni analitiche.

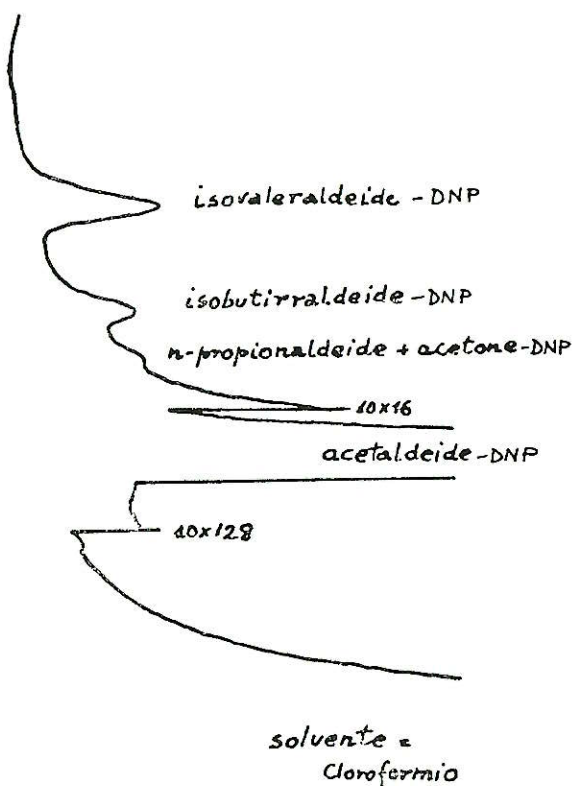
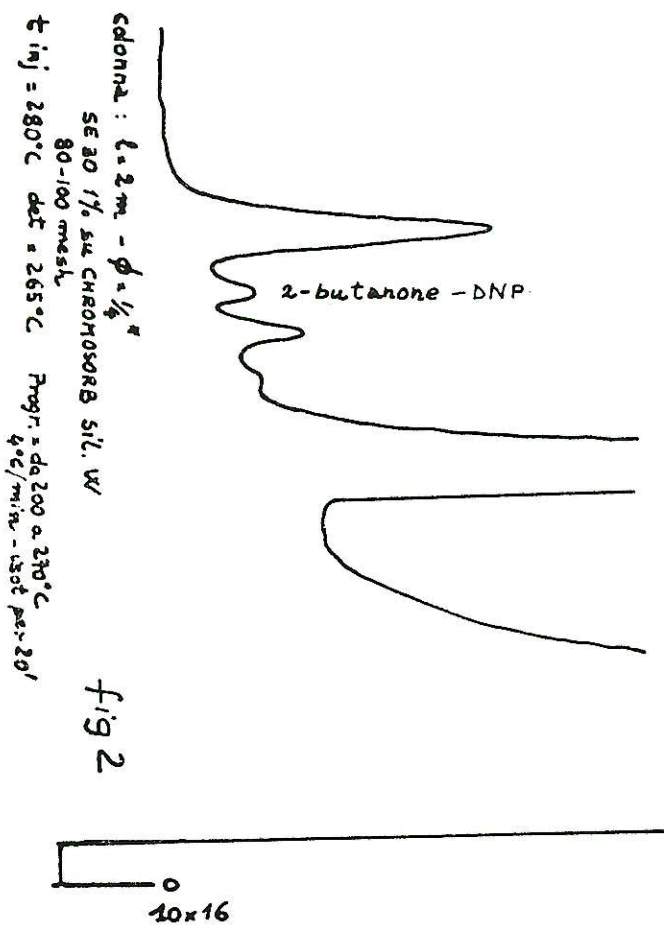


fig 1



COMPONENTI (mg%/ml a.a.)	minimo	massimo	medio	soglia olfattiva secondo M.C. Meilgaard (1975) ppm	soglia olfattiva secondo Salo (1972) ppm
metanolo	280.0	1105.0	435.0	10.000	n.d.
propanolo-1	27.5	135.0	64.0	800	< 720
2-metil, propanolo-1	59.5	130.0	88.0	200	75
butanolo-1	0.50	4.50	1.80	450	< 5.0
butanolo-2	inf. a 1.0	750.0	124.5	16	< 10.0
3-metil, butanolo-1+				70	6.5
2-metil, butanolo-1	165.0	380.0	280.0	65	32
esanolo-1	3.50	24.0	12.50	4.0	5.2
2-fenil, etanolo-1	2.40	5.60	3.80	125	7.5
formiato di metile	inf. a 0.1	0.40	0.20	ca 5.000	n.d.
formiato di etile	inf. a 0.1	1.80	0.50	ca 150	n.d.
acetato di metile	0.15	11.50	2.50	550	n.d.
acetato di etile	25.0	550.0	145.0	33.0	17.0
acetato di isobutile	0.20	2.50	0.70	1.6	3.40
acetato di isoamile	0.25	3.50	1.10	1.6	0.23
propionato di etile	1.10	7.50	3.50	n.d.	< 4.0
butirrato di etile	0.60	10.50	4.50	0.4	0.15
capronato di etile	0.80	5.20	2.35	0.23	0.08
caprilato di etile	5.50	17.80	11.20	0.9	0.24
caprilato di isoamile	inf. a 0.05	0.75	0.35	2.0	0.60
caprato di etile	9.50	30.50	20.50	1.5	1.10
caprato di isoamile	0.25	0.90	0.60	3.0	< 5
laurato di etile	4.40	15.80	8.60	3.5	0.64
laurato di isoamile	inf. a 0.05	0.45	0.15	n.d.	n.d.
miristato di etile	0.40	4.10	1.85	2.5	< 5.7
dietilsuccinato	0.55	2.50	0.80	n.d.	n.d.
lattato di etile	10.0	320.0	55.0	250	14
acetaldeide	8.00	420.0	115.0	25	1.20
acetale	9.50	590.0	90.0	n.d.	n.d.
furfurolo	0.20	4.25	1.30	150	5.8

n.d. = non determinato

> = maggiore di

TABELLA 2

ESTERI	(mg % ml a.a.)	a pieno grado (57.30°)	Grappa diluita e refrigerata (44.50°)
acetato di etile		79.0	86.0
acetato di isobutile		0.140	0.130
acetato di isoamile		1.13	1.13
acetato di n-esile		0.295	0.275
acetato di 3-feniletile		0.120	0.100
propionato di etile		3.30	3.20
isobutirrato di etile		0.850	0.830
butirrato di etile		20.25	19.15
isovalerianato di etile		0.630	0.620
capronato di metile		0.060	0.055
capronato di etile		5.15	5.00
capronato di isobutile		0.028	0.033
capronato di isoamile		0.095	0.110
capronato di isoamile		0.075	0.073
enantato di etile		0.190	0.195
caprilato di metile		13.5	15.0
caprilato di etile		0.045	0.040
caprilato di isobutile		0.130	0.070
caprilato di isoamile		0.090	0.085
pelargonato di etile		0.115	0.130
caprato di metile		10.25	9.60
caprato di etile		0.400	0.450
caprato di isobutile		1.40	0.350
caprato di isoamile		0.365	0.350
laurato di metile		20.20	6.05
laurato di etile		0.205	0.190
laurato di isobutile		0.980	0.540
laurato di isoamile		5.20	1.05
miristato di etile		10.20	0.75
palmitato di etile		0.60	non dosabile (inf. a 0.050)
palmitoleato di etile (a)			non dosabile
stearato di etile (a)		0.450	non dosabile
oleato di etile (a)		1.00	non dosabile
linoleato di etile (a)		4.65	non dosabile
linolenato di etile (a)		0.450	non dosabile
dietilsuccinato		2.05	2.00
lattato di etile		31.6	33.0
lattato di isoamile		0.26	0.25

(a) = calcolati come palmitato di etile.

TABELLA 2

ALCOOLI	(mg % ml a.a.)	Grappa a pieno grado (57,30°)	Grappa diluita e refrigerata (44,50°)
		0.70 ml%ml a.a.	76 ml%ml a.a.
alcol metilico		60.5	60.0
alcol n-propilico		8.5	8.8
alcol sec-butilico		139.0	137.5
alcol isobutilico		2.50	2.10
alcol n-butilico		300.5	298.0
alcol isoamilico		1.30	1.35
alcol n-pentilico		0.105	0.090
2-pentanol		0.640	0.670
3-metilpentanol		25.30	25.00
esanol		0.265	0.265
trans-3-/esen-1-olo		2.95	2.93
cis-3-/esen-1-olo		1.02	1.02
trans-2-/esen-1-olo		0.530	0.530
ottanol (b)		0.370	0.350
decanolo (b)		0.135	0.130
alcol benzilico			6.65
alcol β -fenilettilico			

(b) = calcolati come alcol β -fenilettilico.

TABELLA 2

ALDEIDI	(mg % ml a.a.)	Grappa a pieno grado (57,30°)	Grappa diluita e refrigerata (44,50°)
acetaldeide		220.0	240.5
acetale		146.0	80.5
isovaleraldeide		11.0	11.5
esanele		15.5	15.0
trans-2-esenale		3.10	3.00
benzalaldeide		0.470	0.460
fenilacetaldeide		1.10	1.20
furfurolo		0.200	0.195
2,4-trans, trans-eptadienale		+	+
2,4-trans, trans-nonadienale		+	+

TABELLA 2

ACIDI	(mg % ml a.a.)	Grappa a pieno grado (57,30°)	Grappa diluita e refrigerata (44,50°)
acido isobutirrico		2.05	2.40
acido butirrico		8.85	10.00
acido 2-metil-butanico		0.75	0.80
acido 3-metil-butanico		1.35	1.40
acido valerianico		0.25	0.25
acido capronico		4.40	4.30
acido enantico		0.035	0.040
acido caprilico		7.10	6.80
acido pelargonico		0.085	0.095
acido caprico		10.30	8.90
acido laurico		2.10	2.30
(in % del contenuto di acido laurico):			
acido miristico		4.90	3.55
acido palmitico		6.13	4.05
acido palmitoleico		0.40	0.45
acido stearico		1.48	1.30
acido oleico		2.30	2.03
acido linoleico		1.15	0.80
acido linolenico		0.30	0.15

BIBLIOGRAFIA

- BERTRAND A. e SUZUTA K., 1976, Formation du butanol-2 par les bacteries lactiques isolées du vin, *Comm. Vigne Vin*, 10/4, 409-426.
- BROWN D.G.W. e CLAPPERTON J.F., 1978, Discriminant analysis of sensory and instrumental dato on beer, *J. Inst. Brew.*, 84, 318-323.
- BROWN D.G.W. e CLAPPERTON J.F., 1978, Flavour terminology of beer. A study of terms used to describe ale flavours, *J. Inst. Brew.*, 84, 324-326.
- DRAWERT F., HEIMANN W., EMBERGER R. e TRESSL R., 1969, Gaschromatographische Untersuchung pflanzlicher Aromen II, Anreicherung, Trennung und Identifizierung von Apfelaromastoffen, *Chromatographia*, 2, 57-66.
- HIEKE E. e VOLLRICHT D., 1974, Zur Bildung von Butanol-2 durch Lactobacillen und Hefen, *Arch. Microbiol.*, 99 345-351.
- JOUNELA-ERIKSSON P., 1977, Sensory aspects of flavour in alcoholic beverages - the strength and quality of whisky aroma, in *Olfaction and Taste*, VI, Paris, 409-419, - ripreso da *J. Inst. Brew.*, 1979, 85, 46.
- MARGHERI G. e VERSINI G., 1979, L'apporto delle tecniche analitiche moderne alla definizione ed al controllo della qualità dei vini, *Vini d'Italia*, XXI, 83-93.
- MATARESE L. e NAVARRA G., 1971, Le caratteristiche chimiche delle grappe venete - nota II - Determinazione degli alcool superiori per via gascromatografica, *Riv. Vite. enol.*, 7, 257.
- MEILGAARD M.C., 1975, Aroma volatiles in beer: purifications, flavour, threshold and interaction, *Geruch - und Geschmacksstoffe*, Verlag H. Carl, Nürnberg, 211-254.
- POSTEL W., DRAWERT F. e ADAM L., 1975, Aromastoffe in Branntweinen, *Geruch - und Geschmacksstoffe*, Verlag H. Carl, Nürnberg, 99-111.
- RONKANEN P., BRUMMER S. e SUOMALAINEN H., 1967, Chromatographic identification of carbonyl compound IX. The carbonyl compounds in crude spirits, *J. Chromatog.*, 28, 270-276.
- SALO P., NYKANEN L. e SUOMALAINEN H., 1972, Odor thresholds and relative intensities of volatile aroma components in an artificial beverage imitating whisky, *J. Food Sci.*, 37, 394-398.
- SCHREIER P., 1978, Aromastoffe - Analytik in Lebensmitteln, *Dtsch. Lebensm. Rdsch.*, 74-9, 321-329.
- SCHREIER P. e DRAWERT F., 1974, Gaschromatographisch - massenspektrometrische Untersuchung flüchtiger Inhaltsstoffe des weines I. Unpolare Verbindungen des Weinaromas, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 154, 273-278.
- SCHREIER P. e DRAWERT F., 1974, Gaschromatographisch - massenspektrometrische Untersuchung flüchtiger Inhaltsstoffe des Weines. V. Alkohole, Hydroxy - ester, Lactone und andere polare Komponenten des Weinaromas, *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.*, 3, 154-159.

- SCHREIER P., DRAWERT F. e SCHMID M., 1979, Changes in the composition of neutral volatile components during the production of apple brandy; *J. Sci., Ed. Agric.*, 29, 728-736.
- SCHREIER P., DRAWERT F. e JUNKER A., 1977, Gaschromatographische Bestimmung der Inhaltsstoffe von Gärungsgetränken, X, Quantitative Bestimmung von Weinaromastoffen in mg/l - Bereich, *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.*, 5, 45-52.
- SCHREIER P., DRAWERT F. e WINKLER F., 1979, Composition of neutral volatile constituents in grape brandies, *J. Agric. Food Chem.*, 27/2, 365-372.
- SCHWARTZ D.P. e PARKS O.W., 1961, Preparation of carbonil - free solvents, *Anal. Chem.*, 33/10, 1396-1398.
- TUTTAS R., 1977, Dissertation, Freiburg I. Br. - ripreso da C. Reinhard, 1978; Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung von Obstbranntweinen, *Dtsch. Lebensm. - Rdsch.*, 74/8, 299-301.
- USSEGLO-TOMASSET L., 1970, Studio chimico-analitico e gascromatografico della grappa piemontese, *Vini d'Italia*, XII, 97-120.
- USSEGLO-TOMASSET L., 1971, Le caratteristiche della grappa derivanti dall'evoluzione dei costituenti volatili delle vinacce durante il periodo dell'insilamento e dalle modificazioni apportate dal processo di distillazione, *Vini d'Italia*, XIII, 453-462.
- VERSINI G., 1978, La grappa del Trentino: ricerche inerenti alla sua caratterizzazione, Nota II. Il comportamento alla distillazione negli impianti tradizionali dei principali esteri ed aldeidi e dell'alcool B-fenilettilico, *Vini d'Italia*, XX, 347-357.
- WILLIAMS P.J. e STRAUSS C.R., 1978, Spirit recovered from heap - fermented grape - marc: nature, origin and removal of the off-odour, *J. Sci. Ed., Agric.*, 29, 527-533.