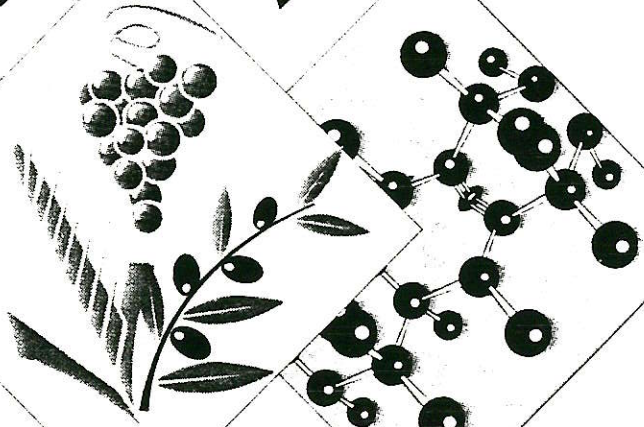
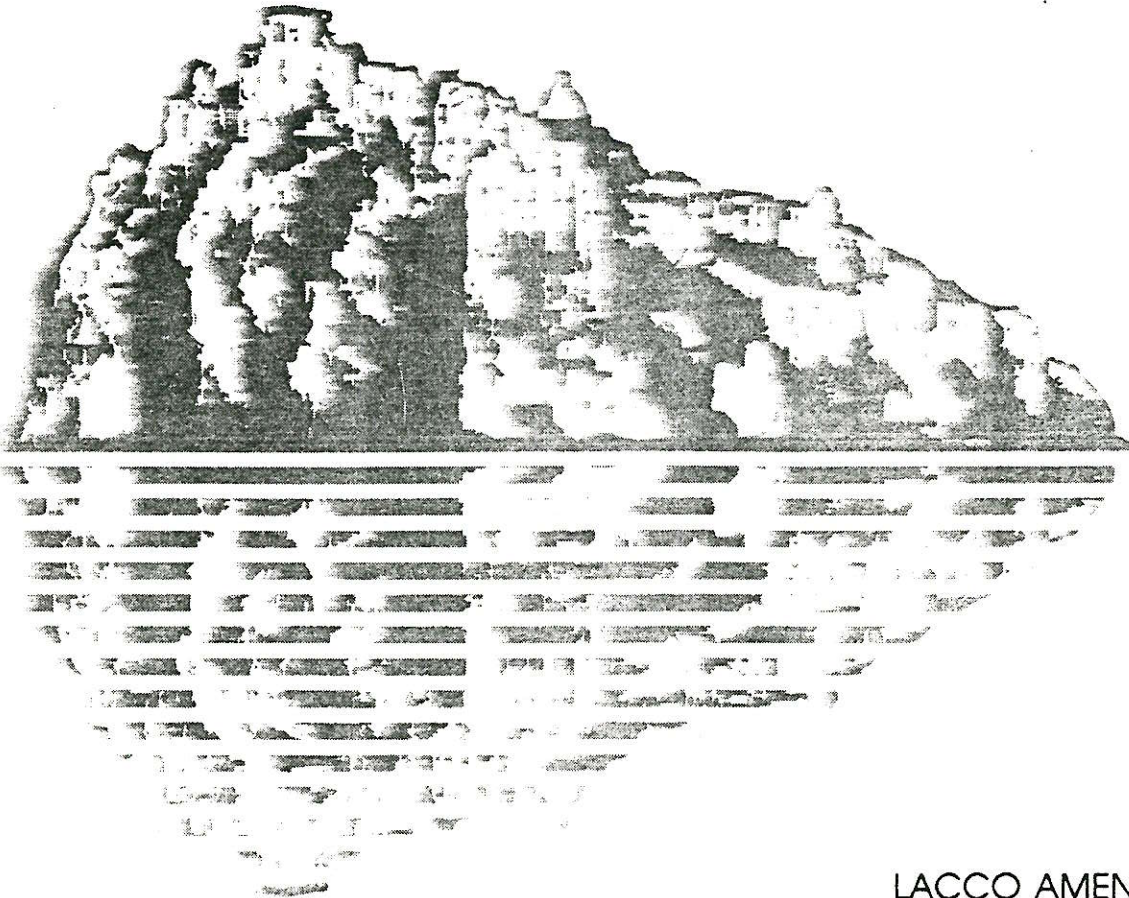


MASSA 93

CHIMICA
e
BIOTECNOLOGIE
AGRO-ALIMENTARI



ISTITUTO AGRARIO
DI S. NICOLE AYA
1993
VER
4
BIBLIOTECA



ATTI DEL CONGRESSO

LACCO AMENO - ISCHIA (NA)
13-18 Settembre 1993

DOSAGGIO DEL 3-METILTIOPROPANALE IN PRODOTTI FERMENTATI, IN PARTICOLARE NEI VINI SPUMANTI, PER GC-SIM/MS E STANDARDIZZAZIONE INTERNA CON L'ISOMERO METIL-D₃

G. Versini*, F. Reniero*, M. Lunelli**, A. Rapp***,
A. Dalla Serra* e G. Volonterio**.

*Istituto Agrario di San Michele all'Adige, 38010 San Michele all'Adige (TN);

**DISTAM, Università degli Studi, Via Celoria 2, Milano

***Bundesanstalt f. Zuchtungsforshung an Kulturpflanzen, Institut f. Rebenzuchtung,
Geilweilerhof - D-6741 Siebeldingen

Il 3-metiltiopropionale o metionale è la sostanza ritenuta responsabile della nota "arrostito-fritto" nelle patate fritte (1), tenore pari a ca. 100 unità di soglia olfattiva nell'olio con soglia in olio vegetale pari a quella in acqua di 0.2 ppb. Per tale composto si è accertato invece nella birra un valore di soglia di 250 ppb (2).

Nel corso di una ricerca sull'aroma evolutivo di vini-base e spumanti invecchiati (3), simulando per i primi un invecchiamento tramite riscaldamento del prodotto a 40° C per un mese, si è notata l'insorgenza di un interessante aroma del tipo "brodo-formaggio arrostito", definito da taluni come da "Champenois invecchiato", ritenuto analogo a quello "da feccino", ricercato per il suo contributo positivo nei vini spumanti.

L'indagine allo sniff-detector sull'estratto organico del vino riscaldato ed il successivo accertamento per HRGC-MS dell'unica zona odorigena rilevata, ha portato all'attribuzione della nota al metionale, per il quale si è misurata in un vino giovane, a differenza che nella birra, una soglia olfattiva di soli 4-5 µg/L. In letteratura la sua presenza nel vino è definita soltanto come "tracce" (4).

La valutazione di un'eventuale importanza di questo composto per l'aroma dei vini ha richiesto la preliminare messa a punto di un metodo di dosaggio che tenesse conto dei suoi equilibri di complessamento nei vini, in primo luogo quello con l'anidride solforosa. Si è ovviato a questo, scegliendo come standard interno di tutto il processo estrattivo con pentano-etero etilico, 1:1, v/v, ed analitico gascromatografo (GC-SIM/MS), il metionale-metil-d₃, opportunamente sintetizzato (vedi Schema 1). Il coefficiente di correlazione per un arricchimento in matrice da 0.5 a 10 µg/L è di 0.98 con limite di rilevabilità di ca. 0.3 µg/L, valore nel cui intorno si situa il tenore nei vini giovani base-spumante di Chardonnay e Pinot Nero del Trentino e Pinot Nero dell'Oltrepò pavese, zone fra le più vocate in Italia per tali produzioni.

L'analisi di vini spumanti soprattutto di due rinomate Ditte, una per ciascuna zona citata, a progressivo invecchiamento in condizioni di cantina e con contatto prolungato del vino con il lievito, mostra una tendenza incrementale del metionale fino a valori di ca. 2 µg/L dopo ca. 15 anni per i prodotti trentini e di ca. 4 µg/L per quelli dell'Oltrepò con punte rispettivamente di ca. 9 e ca. 12 µg/L dopo 30 anni (Tab. 1), valori decisamente interessanti per un contributo olfattivo in base alla soglia riportata.

Le prove di riscaldamento sopra accennate portano inoltre nel giro di un mese alla formazione di quantità - in alcuni casi già a plateau, mentre in altri incrementati al mese successivo -, dell'ordine dai 10 ai 20 µg/L.

La particolare evoluzione dell'aroma del vino in invecchiamento, attribuita alla formazione di dimetilsolfuro (5), ci ha portato ad una rideterminazione della soglia del metionale in detta matrice ed accertata fra i 10 e 15 µg/L.

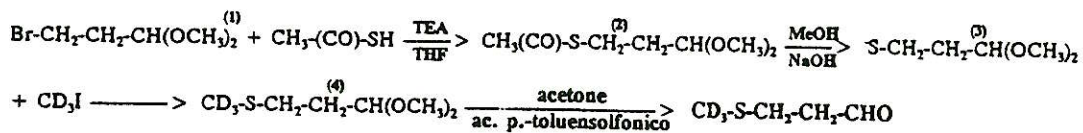
Risulta quindi chiaro, considerando convenzionalmente l'apporto di un composto all'aroma quando la sua concentrazione sia superiore ad almeno 0.2

unità di soglia (2), che il metionale rende ragione della nota specifica di "brodo-formaggio arrostito" nei vini riscaldati, ma può dare solo un limitato contributo a quello dei vini o vini-spumanti naturalmente e lungamente invecchiati.

Infine, la cinetica formativa del metionale nel vino riscaldato si rivela diversa da quella dello stesso aggiunto di 5 mg/L di metionina (Fig. 1), così da far supporre nel primo caso il contributo dominante di un precursore maggiormente reattivo che si ipotizza essere il chetoacido corrispondente alla metionina.

Bibliografia

1. D.G. Guadagni, R.G. Buttery, J.C. Turnbaugh, *J. Food Sci. Agric.*, 23, 1435-1444 (1972).
2. M.C. Meilgaard, Aroma volatiles in beer. In "Geruch-u. Geschmackstoffe", H. Carl., Norimberga, 211-254 (1975).
3. M. Lunelli, Tesi Facoltà di Agraria, Univ. Studi di Milano, A. A. 1992-93;
4. P. Schreier, Schwefelhaltige Aromastoffe. In "Geruch-u. Geschmackstoffe", H. Carl., Norimberga, 113-131 (1975).
5. Simpson R.F., *Vitis*, 17, 274-287 (1978).



Schema 1: Sintesi del metionale-metil-d₃.

| tipo spumante | metionale (µg/l) | tipo spumante | metionale (µg/l) |
|------------------------|------------------|------------------------|------------------|
| Perlè Ferrari 87 | 0.6 | La Versa 81 | 4.6 |
| Perlè Ferrari 85 | 0.3 | La Versa 80 | 0.9 |
| Perlè Ferrari 82 | 1.0 | La Versa 79 | < 0.3 |
| Perlè Ferrari 80 | 2.2 | La Versa 77 | 1.4 |
| Perlè Ferrari 77 | 1.7 | La Versa 76 | 4.1 |
| Perlè Ferrari 76 | 1.3 | La Versa 60 | 11.8 |
| Perlè Ferrari 75 | 2.2 | La Versa 87 riserva | < 0.3 |
| Ris. Giulio Ferrari 82 | 1.1 | La Versa 86 riserva | < 0.3 |
| Ris. Giulio Ferrari 80 | 1.0 | La Versa 85 riserva | 0.4 |
| Ris. Giulio Ferrari 79 | 2.4 | Cesarini base 83 | 1.1 |
| Ris. Giulio Ferrari 76 | 1.9 | Cesarini champenois 83 | 0.8 |
| Ris. Giulio Ferrari 75 | 2.2 | Charmat 88 | 0.3 |
| Ferrari 62 | 9.1 | Champenois 88 | 0.7 |

Tab.1. Contenuto di metionale in spumanti "classici" a diverso invecchiamento.

Fig.1. Cinetiche di formazione a 40°C della metionale in vino tal quale (o) e dopo arricchimento con metionina (5 mg/l)(*).

