

Fig.7. Dosaggio del metionale in vini Chardonnay a diverso grado di maturazione prima e dopo il riscaldamento a 40°C.

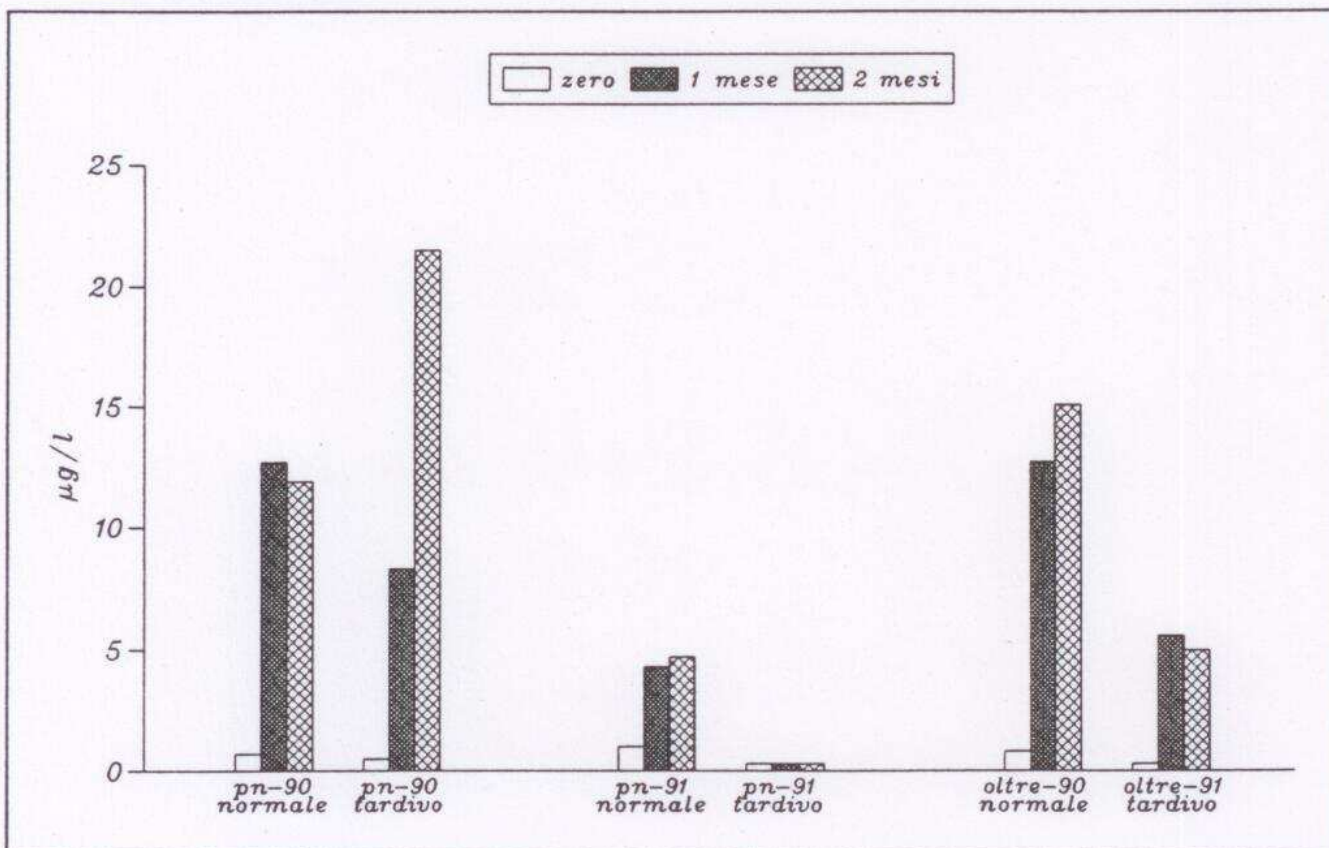
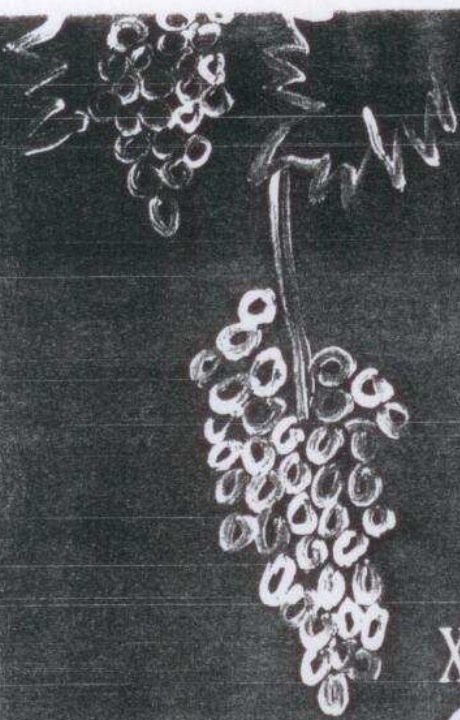


Fig.7a. Dosaggio del metionale in vini-base Pinot Nero Novaline e Oltrepò prima e dopo il riscaldamento a 40°C.

ISTITUTO AGRARIO
DI S. MICHELE A/A
1993
VER
3
BIBLIOTECA



XII SETMANA DEL C A V A

DEL 9 AL 17 D'OCTUBRE DE 1993
SANT SADURNÍ D'ANOIA



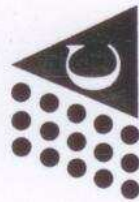
Jueves 14 de Octubre de 1993
Casa del Cava
Confraria del Cava Sant Sadurní

110

D E L C A V A

Siempre resulta interesante, y altamente positivo, estar al corriente de cuantos acontecimientos técnicos van naciendo a lo largo del tiempo. Los científicos, los técnicos y los enólogos son los responsables, en todo el mundo, de continuar investigando y aplicando sus conocimientos a la industria, con el único fin de proporcionar, cada vez más, un mayor conocimiento en profundidad de nuestra materia y, así, obtener unas calidades y unos resultados cada vez mejores. • La Confraria del Cava Sant Sadurní viene ocupándose, año tras año, de seleccionar los mejores trabajos aparecidos y ofrecerlos a través de este Congreso a todos los cavistas de la región.

Organiza:

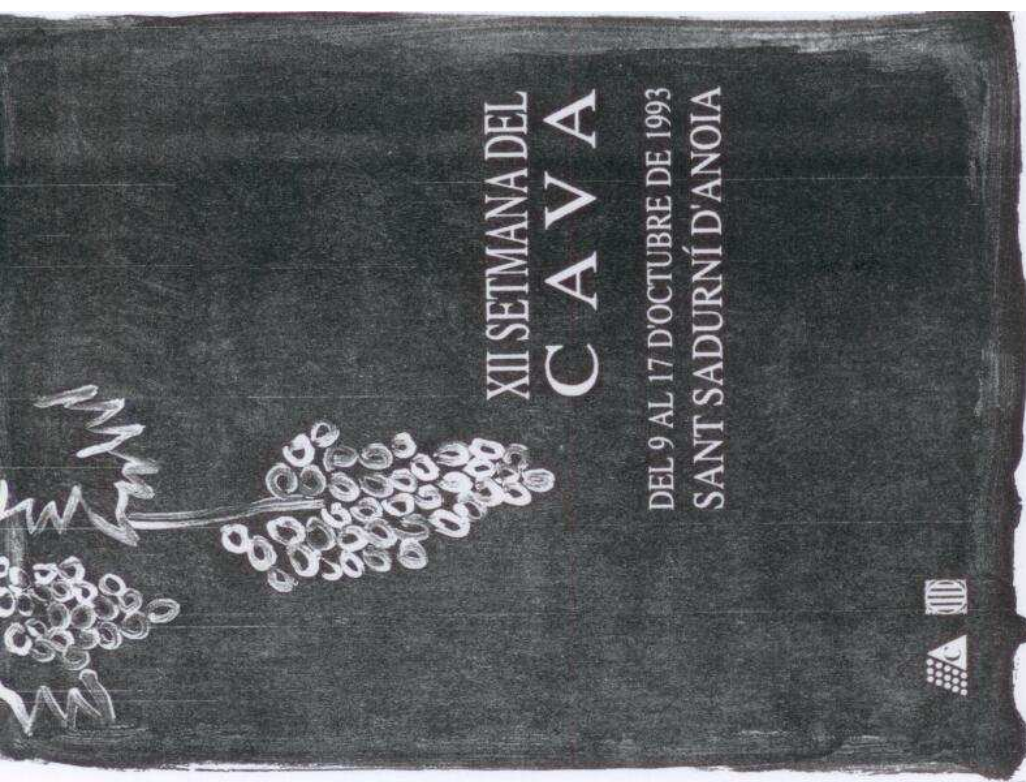


CONFRARIA DEL CAVA SANT SADURNÍ

Patrocina:



CAMBRA OFICIAL DE COMERÇ, INDÚSTRIA I
NAVEGACIÓ DE BARCELONA



XII SETMANA DEL C A V A

DEL 9 AL 17 D'OCTUBRE DE 1993
SANT SADURNÍ D'ANOIA

Jueves 14 de Octubre de 1993
Casa del Cava
Confraria del Cava Sant Sadurní

11º

C O N G R E S O



- 9'30 h. Recepción y entrega de documentos.
- 10'00 h. Sesión inaugural a cargo de D. José Luis Bonet, Presidente del Consejo Regulador del Cava.
Moderador: D. Heribert Fortuny, Director General del Institut Català de la Vinya i el Vi.
- 10'15 h. Tema:
CARACTERIZACIÓN DE LOS VINOS ESPUMOSOS DE FERMENTACIÓN NATURAL Y DE LOS VINOS GASIFICADOS, MEDIANTE RELACIÓN ISOTÓPICA DEL CARBONO.
Ponentes: Dr. SANTIAGO MINGUEZ SANZ,
Cap dels Serveis Centrals de l'Institut Català de la Vinya i el Vi.
Dr. JOAQUÍN MERÍN,
Dpto. Química Analítica Facultad Química U.B.
- 10'45 h. Debate abierto. Turno de preguntas.
- 11'00 h. Pausa - Café.
- 11'30 h. Tema:
CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DE LOS AROMAS DE LOS VINOS BASE PARA ESPUMOSOS DE LAS UVAS CHARDONNAY Y PINOT NOIR.
Ponente: Dr. GIUSEPPE VERSINI,
Istituto Agrario Provinciale S. Michele all'Adige.
- 12'15 h. Debate abierto. Turno de preguntas.
- 12'30 h. Tema:
PROBLEMÁTICA DE LAS BEBIDAS ALCOHÓLICAS EN LOS MEDIOS DE COMUNICACIÓN.
Ponente: Sr. SANTIAGO GIMENO,
Director Antena 3 TV, Barcelona.
- 13'15 h. Debate abierto. Turno de preguntas.
- 13'30 h. Conclusiones de los debates.

- 14'00 h. Comida de trabajo (Restaurante Mirador de les Coves).
 - 16'00 h. Tema:
USOZIMA, NUEVO MÉTODO PARA CONTROLAR LA FERMENTACIÓN MALOLÁCTICA
Ponente: Dr. ADALBERTO VILLA
 - 16'45 h. Debate abierto. Turno de preguntas.
 - 17'00 h. Tema:
ANÁLISIS DE LA SITUACIÓN DEL CAVA EN AUSTRIA
Ponente: Dra. JUTTA SCHMIEDERER,
Licenciada en Letras, Ciencias de Producción por la Leopold-Franzens-Universität de Innsbruck.
 - 17'30 h. Debate abierto. Turno de preguntas.
 - 17'40 h. Tema:
INDICACIÓN DE INGREDIENTES Y ADITIVOS EN EL CAVA
Ponente: D^a GEMMA TORELLÓ SIBILL,
Licenciada en Derecho Comunitario.
 - 18'00 h. Conclusiones de los trabajos a cargo de
D. LUIS CACHO QUESADA,
Director General de Política Alimentaria.
Clausura del 11º Congreso del Cava, a cargo de
D. MAGI RAYENTOS,
Vicepresidente de UCEVE.
- I N S C R I P C I O N E S :**
- Fuero: 11.000 PTA (Gontares)
 - 13.000 PTA (Enológicos)
 - 15.000 PTA (Asesores)
- Incluye coperta documentada y portafolio. Traducción simultánea y comida en restaurantes.
Plazas limitadas a 200 personas.
- S E C R E T A R I A :**
- COMPAÑIA DEL CAVA SANT SADURNI
Agencia de Cervezas nº 79
Tels. 891 28 97 / 891 69 00 - Fax. 818 83 12 - 08770 SANT SADURNI D'ANOIA

B O L E T Í N D E I N S C R I P C I O N

Apellidos:

Nombre:

Dirección:

Empresa:

Teléfono:

Población:

11° Congresso Anual del Cava - Sant Sadurni de Noya, 14 ottobre 1993.

Contributo allo studio dell'aroma evolutivo di vini-base e spumanti da uve Chardonnay e Pinot Nero.

Contribucion al estudio de la evolucion de los aromas de los vinos base y espumosos de las uvas Chardonnay y Pinot Noir.

G. Versini¹, A. Dalla Serra¹, M. Lunelli^{1,2}, F. Reniero¹ e G. Volonterio².

¹Istituto Agrario di San Michele all'Adige, Laboratorio di Analisi e di Ricerca, 38010 San Michele all'Adige (Trento),

²DISTAM, Università degli Studi, Via Celoria 2, 20100 Milano.

1. Introduzione.

Nella tipicizzazione della produzione spumantistica di diverse aree viticole, raggiunta ormai un'qual uniformità operativa nei due principali sistemi di lavorazione Champenois e Charmat, diventa sempre più importante poter valutare e valorizzare il contributo di fattori varietali e zionali alle caratteristiche sensoriali, in particolar modo quelle potenziali, del prodotto base e del rifermentato.

Se i parametri pedoclimatici sono noti intervenire sulla composizione in macrocostituenti (tenore zuccherino, acidi tartarico e malico e loro salificazione e contenuto di sostanze azotate), meno chiaro è il loro ruolo sui costituenti minori, in particolare quelli determinanti il cosiddetto aroma varietale pur in cultivar ritenute non floreali o neutre. Di queste le più frequentemente impiegate nel settore sono lo Chardonnay ed il Pinot Nero, dominanti anche in Italia ed in una fra le zone più orientate a riguardo, il Trentino.

In questa occasione si intende presentare una prima indagine approntata allo scopo di individuare analiticamente e sensorialmente in modo mirato alcune probabili fonti di variabilità della componente citata nei vini-base e negli spumanti naturalmente invecchiati. Richiamiamo qui di seguito in dettaglio la problematica ed i risultati finora conseguiti.

1.1 Parametri di possibile contributo alla diversità aromatica varietale di vini-base spumante.

La diversità di caratteristiche organolettico-olfattive fra vini prodotti con una stessa tecnologia, a pari scelta di ceppo di lievito, si può attribuire, in base alla letteratura, a:

a) peculiarità compositive riferite ad alcune classi di composti primari che possono, per alcune sostanze, raggiungere concentrazioni sensorialmente attive, come per le varietà definite aromatico-floreali, quali i Moscati, i Riesling, i Traminer, i Sauvignon etc. (Strauss et al., 1986).

Tali composti possono essere presenti sia come tali e quindi in "forma libera", che in "forma legata" o "complessata" generalmente a zuccheri. Dei primi fanno parte essenzialmente sostanze, fra cui le più note sono quelle monoterpeniche, presenti già nell'uva o generate da trasformazioni di precursori a seguito del processo di pigiatura, processo che comporta la rottura delle cellule e la fuoriuscita di idonei enzimi, e quindi trasferiti al vino senza rilevanti alterazioni fermentative. Dei secondi fanno parte gli eterosidi, molecole i cui agliconi coincidono principalmente con le citate forme libere e che possono assumere rilievo olfattivo solo dopo scissione del legame con lo zucchero, in genere per reazione enzimatica nelle prime fasi della vinificazione o per idrolisi acido-catalizzata nel tempo con cinetiche e

con intensita' diversa a seconda dei composti (Gunata, 1984).

La varieta' Chardonnay, a differenza del Pinot Nero, e' stata ampiamente studiata negli ultimi 7 anni presso l'Istituto Agrario di San Michele all'Adige, riguardo agli aromi liberi e legati, nella variabilita' inter- ed intraclonale, nell'evoluzione in maturazione in funzione dell'annata e delle sottozone, nonchè nelle correlazioni con i risultati analitici e sensoriali dei corrispondenti vini, considerando in alcune sperimentazioni anche i prodotti di fermentazione (Versini et al., 1989; Versini et al., 1990 e 1992; Iacono et al., 1990).

Recentemente lavori di scuola australiana hanno evidenziato il contributo della componente varietale in forma legata all'aroma sviluppatosi nel tempo in vini tranquilli di quell'area per alcune cultivar fra le quali lo Chardonnay, aroma di cui si è artificialmente forzata la produzione ed identificato una gran parte dei componenti (Williams et al., 1989; Sefton et al., 1993).

Al contrario, assai limitate risultano dalla letteratura le conoscenze sulla nota specifica del Pinot Nero, pur antecedenti a quelle sullo Chardonnay, e tuttavia riguardanti solo i vini da vinificazione in rosso (Meunier e Bott, 1979; Brander et al., 1980 e Miranda et al., 1992);

b) peculiarita' a carico di composti varietali implicati nel processo fermentativo, in primo luogo il tenore complessivo ed il profilo degli amminoacidi, che contribuiscono allo sviluppo di sostanze organoletticamente attive (Bidan, 1975; Sinton et al. 1978; Bell et al., 1979; Ough e Bell, 1980; Ough e Lee, 1981; Vos, 1981; Rapp e Versini, 1991). In questo raggruppamento trovano posto anche prodotti non strettamente legati alla glicolisi, originati da alcune tipi di lieviti durante la loro attivita' metabolica a partire da precursori, qual'è il caso di alcuni fenoli volatili derivati dai corrispondenti acidi cinnamici (Albagnac, 1975).

Confronti fra le due varieta' succitate per quanto attiene i composti varietali sopra elencati e di possibile contributo tipicizzante, sono piuttosto carenti. Citiamo il lavoro di Millary et al. (1986) riguardante un'indagine biennale sul contenuto amminoacidico di mosti Chardonnay, Pinot Nero e Pinot Meunier, per la produzione di vini base-spumante della zona dello Champagne, ove si evidenzia, oltre ad una specificita' di profilo, il ruolo spiccato dell'annata, soprattutto se climaticamente anomala, nel determinare i livelli assoluti, ma mutando solo in parte quelli relativi, nonchè la capacità di detti parametri di definire alcune sottozone.

La possibile discriminazione dell'annata su base amminoacidica e' stata recentemente avvalorata su mosti per base-spumante di Chardonnay, limitatamente al Trentino e per 3 annate pur ad andamento climatico nella norma (Seeber et al., 1991). Si e' esplicitata inoltre l'impossibilita' di un'analogia discriminazione impiegando gli stessi parametri sui rispettivi vini, vista la profonda alterazione di profilo dovuta dalla fermentazione: si sono tuttavia distinte le annate sulla base di alcuni composti minerali e di altri volatili non propriamente fermentativi.

Anche sostanze di origine fermentativa, importanti per il contributo alla nota fruttata fresca e matura, quali esteri etilici di acidi grassi a media catena ed acetati di alcoli superiori (van der Merwe e van Wyk, 1981; Romano et al., 1987) hanno offerto, comunque, un interessante apporto discriminante, soprattutto fra coppie di annate. Alcuni degli alcoli superiori, altri alcoli fermentativi ed alcuni acetati, quali quelli di etile e di isoamile, sono risultati inoltre correlati linearmente in modo significativo e con tendenze talora opposte, al tenore totale in amminoacidi del mosto (Rapp e Versini, 1991) (Fig. 1).

1.2 Contributo all'aroma da parte del processo di spumantizzazione.

Per quanto si sia scritto in piu' occasioni a commento della specifica caratteristica evolutiva del prodotto rifermentato, definita da De Rosa (1978) come "da feccino" o "da formaggio" e diversa da quella del vino tranquillo naturalmente invecchiato, peculiarita' analitiche nel profilo aromatico dello spumante sono state evidenziate solo in un lavoro francese sugli Champenois a lungo invecchiamento (Feuillat, 1980): innanzitutto con l'individuazione del lattone 4,5-dimetiltetraidrofuran-2,3-dione - di probabile derivazione dall'aminoacido treonina, identificato per la prima volta nei vini dello Jura (Dubois et al., 1976), per i quali, analogamente agli Champagne, è prevista una lunga sosta sul proprio lievito -, secondariamente con la messa in luce di una maggior presenza di benzaldeide rispetto ai vini tradizionali (Loyaux et al., 1981).

Altri studi, successivamente non confermati, hanno mostrato un incremento di esteri etilici di acidi grassi a lunga catena (Molnar et al., 1981) ai quali attribuire l'insorgenza di un possibile odore di rancido nella loro degradazione ossidativa ad aldeidi insature.

Ricordiamo che gli esteri etilici sopracitati diffondono solo in tracce attraverso le pareti cellulari, a differenza dei corrispondenti acidi; si dovrebbe imputare quindi una loro marcata presenza, se non alla lisi, almeno ad una perdita di consistenza della membrana cellulare (Piton et al., 1988). Al contrario, si e' notato in altri lavori (Margheri e Versini, 1984) la tendenza ad una sensibile diminuzione degli esteri a medio-lunga catena e dei corrispondenti acidi gia' dopo alcuni mesi dalla presa di spuma per un probabile adsorbimento di queste sostanze sulle pareti cellulari esterne o per un'assunzione preferenziale di essi da parte di lieviti in stato di sopravvivenza. Gli stessi autori (Versini e Margheri, 1981) hanno altresì constatato nelle prime fasi del processo rifermentativo un notevole consumo di detti composti presenti nel vino base.

Sono stati compiuti inoltre studi meramente sensoriali, per accertare una possibile influenza sull'aroma del contatto, piu' o meno protratto nel tempo, dello spumante con il lievito, indagato tuttavia a scadenza relativamente breve da detto momento.

Tali indagini hanno condotto ad esiti contraddittori. Citiamo Feuillat e coll. (1981 e 1985) e Silva e coll. (1987) da una parte, ed Usseglio-Tomasset e coll. (1983 e 1985) con Postel e Ziegler (1991) dall'altra. Questi ultimi negano infatti un ruolo del tempo di contatto col lievito nel determinare una diversa caratteristica dello spumante, a prescindere dal recipiente di rifermentazione adottato. Usseglio-Tomasset e coll. (1989) non ammettono rilievo sensoriale allo stesso processo di rifermentazione.

Riallacciandoci a quanto sopra riassunto, la seguente ricerca si è articolata sui seguenti approfondimenti:

1. Per gli aromi varietali sia liberi che complessati, e' stato indagata l'influenza sul contenuto dell'annata, del vitigno e l'evoluzione in maturazione.

E' stata messa a punto quindi, a livello preparativo, una tecnica di separazione e purificazione dei glicosidi e si è valutata e confrontata organoletticamente ed analiticamente la composizione dell'aroma da loro sviluppato in una soluzione simil-vino. Si è inteso accelerare le modificazioni a cui il vino va incontro naturalmente nell'invecchiamento tramite riscaldamento delle soluzioni nominate nelle condizioni piu' avanti descritte.

2. Si e' proceduto all'indagine di composti potenzialmente corresponsabili della nota di "brodo-formaggio" nei vini spumantizzati, della loro origine e della loro variabilita' in funzione del tempo di contatto vino-lievito nel prodotto spumantizzato e dell'invecchiamento del vino tal quale - in questo caso, accelerato - o spumantizzato.

2. Materiali e metodi.

2.1 Materiali.

Nel biennio 1990-1991 si è controllato l'andamento in maturazione fino alla fase di sovrasmaturazione, dei principali costituenti di interesse enologico, quali zuccheri, acidità totale, tartarica e malica, pH, potassio, amminoacidi, nonché degli aromi liberi e legati, nei mosti di Chardonnay e di Pinot Nero di uno stesso vigneto del Trentino, parametri controllati anche nei relativi vini.

Descrizione del sito di coltivazione e dei vigneti.

Il vigneto Novaline è posto nei pressi di Trento a quota di 312 m s.l.m., ha terreno di tipo sciolto, a medio impasto e con esposizione Sud-Est.

È piantato con cloni Chardonnay 123 SMA su Teleki 8b e 130 SMA su Kober 5BB allevati a pergola semplice trentina con sestini di 3 x 0.9 m; anno d'impianto: 1983; 15 gemme/ceppo; produzione media per ceppo di 2.4 kg pari a ca. 120 q.li/ha. Il clone di

Pinot nero è il 386 di origine francese su Fercal; l'impianto è a pergola semplice trentina con sestini di 2.9 x 0.6 m; anno di impianto 1985.

Nel vigneto è presente un impianto di irrigazione a goccia per gli interventi di soccorso durante il periodo estivo.

Vinificazione.

Le vinificazioni sono state condotte presso le Cantine Ferrari di Ravina (TN).

L'uva, vendemmiata a mano e raccolta in cassoni di circa 3 q.li, è stata pressata con una pressa a polmone (Defranceschi, da 50 q.li) con il seguente programma di processo:

T1: 50 min a 0.25 atm, T2: 35 min a 0.7 atm, T3: 30 min a 1.2 atm, T4: 20 min a 1.8 atm, T di mantenimento di 4 min e T di sgretolamento di 40 sec. Il mosto utilizzato per la ricerca è stato ottenuto dall'insieme delle frazioni T1 e T2, che nel caso dello Chardonnay è stato aggiunto di 50 g/hl di bentonite e 40 mg/l di SO₂, mentre in quello del Pinot nero di 80 g/hl di carbone, 50 g/hl di bentonite, 50 g/hl di caseina, 5 g/hl di gelatina e 50 mg/l di SO₂, ottenendo una rapida chiarifica statica della durata di 12-18 ore.

Al travaso, il prodotto limpido, aggiunto di alcuni g/hl di tiamina e di 25 g/hl di bentonite, è stato posto in fermentazione con un inoculo di lieviti secchi (Fermivin) pari ad una carica iniziale di ca. 40 milioni di cellule per ml.

La fermentazione è avvenuta regolarmente ad una temperatura di 17-22 °C ed è terminata dopo circa 20 giorni. Alla decantazione, si è prelevata una quantità di ca. 100 l e trasportata alla Cantina di Microvinificazione dell'Istituto ove ha subito il trattamento di stabilizzazione e di imbottigliamento sterile.

2.2 Metodi

Per l'isolamento e l'analisi gascromatografica dei composti varietali liberi e legati - questi ultimi dopo idrolisi enzimatica - nei mosti si è seguito il metodo di Gunata (1984) adattato da Versini et al. (1987).

2.2a Isolamento e purificazione su scala semipreparativa degli eterosidi da mosti e vini e

condizioni di simulazione della loro idrolisi chimica in soluzione simil-vino.

5 litri di mosto, opportunamente chiarificato, ed altrettanti del corrispondente vino - quest'ultimo diluito 1:1 con acqua distillata per diminuire la gradazione alcolica, che potrebbe limitare la capacità di adsorbimento della resina stessa -, sono stati percolati su colonne di vetro con diametro interno di 2.5 cm, riempite per ca. 20 cm di resina XAD-2 attivata. Dopo eluizione dei composti in forma libera con 750 ml di pentano-diclorometano, 2:1, v/v, per colonna, la frazione contenente le forme complessate è stata percolata con 750 ml di acetato di etile. Queste frazioni, riunite, sono state anidrificate con sodio solfato, portate a secchezza con evaporatore rotante ottenendo un residuo oleoso.

I glicosidi da mosto e da vino sono stati successivamente purificati da residui di sostanze polifenoliche e da altre eventuali impurità di natura non glicosidica, venendo ripresi con ca. 4 ml di etanolo ed eluiti sotto vuoto su corta colonna (7 cm x 1 cm i.d.) di polivinilpolipirrolidone (PVPP; Policlar AT) opportunamente attivato, successivamente lavata per due volte con 10 ml di etanolo. L'eluato complessivo, anidrificato e tirato a secchezza sotto vuoto, e' stato successivamente cromatografato su colonna di silice (Silica gel 60, 0.2-0.5 mm, 25 cm per 2.5 cm i.d.) con ca. 250 ml di acetato di etile-etanolo, 3:1, v/v. Detta soluzione, anidrificata con sodio solfato, è stata portata a secco.

Si è ottenuto un residuo vetroso, appena giallognolo, che è stato lavato 2 volte con 2 ml di cloroformio, stabilizzato con etanolo al 0.25 %. Il residuo, tirato a secchezza, è divenuto pressochè cristallino ed incolore.

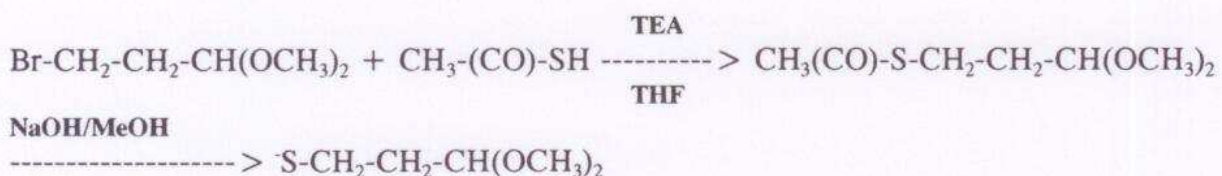
I glicosidi così purificati - in quantità da ca. 50 a ca. 100 mg/L nei mosti e pari a ca. metà nei corrispondenti vini -, ripresi con 7 ml di etanolo e diluiti in 7 bottigliette da 125 ml con una soluzione sintetica simil-vino (alcool al 10% Vol., pH 3.0 per soluzione satura di tartrato acido di potassio corretta al pHmetro), tappate con tappo corona dopo aver insufflato azoto, sono stati sottoposti, in 6 di esse, a riscaldamento (1 mese a 50 °C), ponendo il restante a temperatura ambiente come testimone. Le prove a fine riscaldamento sono state conservate in frigo a 4 °C in attesa delle analisi organolettiche e chimiche.

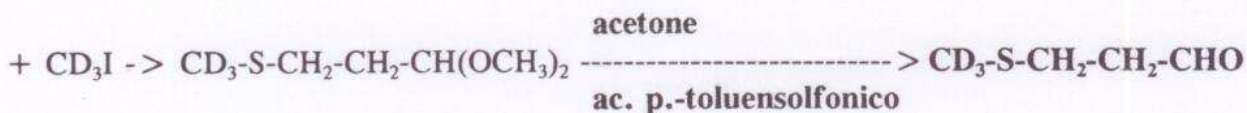
2.2c Analisi allo sniff-detector.

Gli estratti ottenuti dalla soluzione similvino riscaldata contenente i glicosidi, nonchè quelli dei vini base Chardonnay e Pinot Nero, direttamente riscaldati, dopo esser stati solfitati con ca. 50 mg/l di SO₂, nelle stesse condizioni di temperatura e per ugual tempo, sono stati odorati presso il Bundesanstalt für Züchtungsforschung im Wein- und Gartenbau di Siebeldingen (Germania) nel Dipartimento diretto dal Prof A.Rapp, all'uscita della colonna gascromatografica DB-5 tramite un dispositivo atto allo scopo.

2.2d Sintesi della metionale-metil-d3.

E' stata effettuata secondo lo schema:





Schema 1: Sintesi del metionale-metil-d₃ (resa del 6.6%).

2.2e Dosaggio della metionale nei vini in gascromatografia con SIM-MS (Single Ion Monitoring - Mass Spectrometry).

In quanto aldeide, il metionale va soggetto ad equilibrio di complessamento primariamente con l'anidride solforosa, essendo trascurabile (Misselhorn, 1975, in riferimento all'acetaldeide) quello di acetalizzazione ad una gradazione alcolica pari a ca. 10% in vol.. Si è ovviato al problema di una loro valutazione, scegliendo come standard interno di tutto il processo estrattivo con solvente organico ed analitico-gascromatografico (GC-SIM/MS), il metionale-metil-d₃, opportunamente sintetizzato (vedi Schema 1) ed il cui spettro di massa è riportato in Fig.2.

Essendo interessati alla messa a punto di un metodo di estrazione di relativamente rapida esecuzione con buona resa estrattiva in metionale, si è valutato insoddisfacente l'adsorbimento su resina XAD-2 ed eluizione con pentano/CH₂Cl₂, 2:1, v/v, e si è optato per l'arricchimento con pentano/etere etilico, 1:1, v/v, proposto da Chatonnet et al.(1991) per il dosaggio dei composti solforati nei vini con GC-FPD.

50 ml di vino centrifugati, aggiunti di 150 µl di soluzione idroalcolica al 10% in etanolo di metionale-metil-d₃, a ca. 1 mg/L circa 2 ore prima dell'estrazione per permettere l'instaurarsi degli equilibri citati, sono estratti successivamente con 10, 5 e 5 ml di solvente, agitando ogni volta con ancoretta magnetica a medesima velocità la miscela. Le fasi organiche, riunite ed anidrificate, sono concentrate a 40°C con corta colonna di Vigreux a non meno di 30 µl per non subire perdite preferenziali di una forma rispetto all'altra, forme che presentano entrambe elevata tensione di vapore.

Per il dosaggio dei composti in SIM/MS-HRGC (HP 5890 con MS Detector HP 5970 - EI=70 eV; dwell time=20 ms), 4 µl sono iniettati, in splittless, in colonna capillare di silice fusa PS 264 (MEGA, 25 m x 0.25 mm x 0.5 µm) impiegando la seguente programmata di forno: 1 min a 60°C; 10°C/min fino a 80°C; 0.5 min a 80°C; 2.5°C/min fino a 140°C; 6°C/min fino a 190°C, 10 min a 190°C.

Particolare cura è stata posta nella scelta del tipo di colonna capillare affinché le aldeidi non fossero parzialmente adsorbite sulla fase stazionaria e si conseguisse inoltre una sufficiente separazione fra le due molecole in modo da differenziare il picco a m/z 48 dovuto al metionale dallo stesso, seppur a minor intensità, rintracciabile nello spettro del metionale-metil-d₃.

Il coefficiente di correlazione della retta di calibrazione per un arricchimento in matrice vinosa da 1 a 5 µg/L, considerando le aree dei frammenti rispettivi a m/z 48 e 51 - confermando eventualmente l'identità con quelli a m/z 76 e 79, 104 e 107 - è di 0.980 con limite di rilevabilità di ca. 0.3 µg/L, valore nel cui intorno si è accertato situarsi 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.

2.2f Valutazioni organolettiche.

Un panel d'assaggio operante presso l'Istituto Agrario, costituito mediamente da dieci

persone, ha descritto e quindi concordato le caratteristiche organolettiche dominanti nelle soluzioni riscaldate similvino dei glicosidi da mosti e corrispondenti vini, nonché quelle dei vini stessi dopo riscaldamento. Per la valutazione quantitativa ci si è avvalsi di una scala non strutturata, approssimando i risultati all'intero in un intervallo compreso fra 0 e 10.

La soglia olfattiva della metionale in vini base spumante dell'annata è stata determinata dallo stesso panel tramite assaggi di vino con aggiunte scalari e fissata nell'intervallo di concentrazione fra il valore significativamente discriminante e quello immediatamente precedente, non discriminante, risultando compresa fra 4 e 6 $\mu\text{g/l}$. Lo stesso tipo di test è stato effettuato su vini-spumanti invecchiati.

3. Risultati e discussione.

3.1 Andamento evolutivo di composti aromatici varietali in forma libera e complessata nei mosti.

Dominano il profilo aromatico l'alcool benzilico e β -feniletilico in entrambe le forme, con andamento evolutivo e concentrazioni simili all'interno di ogni varietà nelle due annate e con una comune rilevante presenza nei primi campionamenti nel 1991 (Figg.3 e 3a). Pinot nero e Chardonnay si possono distinguere nettamente per i livelli delle forme libere di entrambi queste sostanze e dell'alcool benzilico per la forma legata.

Osserviamo che gli alcoli benzilico e β -feniletilico non raggiungono le concentrazioni di rilevanza organolettica, rispettivamente di ca. 3 e ~~260~~ ppm (Meilgaard, 1975).

Il primo, sensibilmente maggiore nel Pinot Nero, può essere di possibile rilievo solo se trasformato in benzaldeide - dall'aroma di mandorla amara e con s.o. prossima a 0.5 mg/l -, come può verificarsi talora per opera di un enzima proprio della Botrytis cinerea ("benzyl alcohol oxidase", Goetghebeur et al., 1992) presente anche in tracce nell'uva. L'attività dell'enzima non è influenzata dall'alcool, ma è favorita da un pH elevato del mezzo, quindi maggiormente in vini dove è avvenuta la fermentazione malolattica, e da un ambiente ossidativo. Queste considerazioni possono chiarire una formazione di un livello decisamente maggiore di benzaldeide in un vino Pinot Nero con tracce di laccasi, come tipico di zone a difficile maturazione e da condizioni climatiche non favorevoli e soprattutto nei vini più vecchi quando c'è minor potere protettivo della SO_2 . Ciò può giustificare la maggior presenza di benzaldeide negli spumanti francesi più invecchiati, come rilevato da Loyaux et al. (1981). Il quadro compositivo dei mosti è molto scarso in composti monoterpenici, soprattutto per il Pinot nero nel quale emerge il trans 8-idrossilinalolo libero nell'annata 1991, mentre nello Chardonnay si rimarca per ambedue le annate il cis 8-idrossilinalolo in forma legata con massimo accumulo in fase di sovraturazione (Figg. 4 e 4a). Quest'ultima osservazione trova riscontro in risultati ottenuti anche da singole viti ritenute monoclonali con diverso tenore totale di monoterpeni. La relazione tra i due isomeri e la maggior rappresentatività della forma cis quale eteroside su tutte le forme monoterpeniche sembra essere una caratteristica marcante per lo Chardonnay non moscato rispetto ad altre varietà ad aroma semplice, fra cui il Pinot nero (Versini, 1991).

Variazioni fra annata per i composti monoterpenici e norisoprenici citati sono state osservate in precedenti ricerche, attuate su un nutrito numero di campioni microvinificati di vini base-spumante (Versini et al., 1992).

3.2 Simulazione del processo di idrolisi chimica degli eterosidi: caratteristiche olfattive ed analitiche delle soluzioni dopo reazione.

Ricordiamo che gli eterosidi sopracitati, utili nei loro agliconi per una discriminazione varietale, sono dosati dopo idrolisi enzimatica.

Tale processo e' attuato a pH di massima azione idrolitica e diverso da quello del vino, con enzimi essenzialmente di fonte fungina e ad azione molto piu' accentuata di quella degli enzimi presenti nell'uva e liberati in pigiatura o prodotti dai lieviti in fermentazione (Cordonnier e Bayonove, 1974; Gunata et al., 1984; Williams et al., 1986; Dubourdiou et al., 1989).

Nel processo di vinificazione la maggior parte degli eterosidi sar  dunque praticamente non interessata da tale azione. Diventa perci  di particolare interesse analizzare il contributo al fenomeno dell'idrolisi di tipo chimico, acido-catalizzata, al pH proprio del vino.

A tal fine si e' proposto un metodo semplice di accelerazione del processo, che prevede il riscaldamento sopracitato in soluzione similvino dei glicosidi accuratamente purificati, cosicch  anche la disamina delle caratteristiche organolettiche finali non sia influenzata da sostanze di altra origine.

Williams et al.(1989) avevano attuato tale sperimentazione per le varieta' Chardonnay, Sauvignon blanc e Semillon, separando gli eterosidi da mosto con una cromatografia liquido-liquido su resina C18 e solubilizzandoli, poi, in una soluzione acquosa acida a pH 3.2 per soluzione satura di tartrato acido di potassio, corretta con acido tartarico e riscaldata in ambiente reso anaerobico con N₂ per un mese a 40 °C. Hanno quindi descritto le caratteristiche olfattive finali delle soluzioni e ne hanno misurato il potenziale contributo all'aroma del vino aggiungendole in quantita' equivalenti a 1.5 volte quelle originarie ad un vino neutro.

3.3 Considerazioni organolettiche.

Come da istogrammi di Figg. 5 e 5a, in primo luogo nello Chardonnay, ma anche nel Pinot Nero, risalta una nota di "legno di quercia maturo segato, tipo barrique non usata", piu' intensa nel mosto che nel vino. Un analogo sentore, definito di "legno di quercia e di vaniglia", era stato riportato da Williams et al. (1989) per lo Chardonnay. A carico della stessa cultivar si evidenzia inoltre in questa indagine anche un profumo di frutta matura, definita "da albicocca-pesca mature, prugna, buccia d'arancia", che s'intona ad alcune descrizioni sulla nota floreale di questa stessa varieta' per i vini principalmente da aree calde (Young, 1989).

Per il Pinot Nero sia del Trentino che dell'Oltrepo', si sottolineano note originali: innanzitutto quella di "carne cruda-da cimice-piccante", per taluni quasi sgradevole, ritrovata meno intensa anche nel vino, accanto a quella positiva, assai interessante, di "lampone", dominante nel prodotto dell'Oltrepo', per alcuni accompagnata anche dal fruttato del tipo gia' descritto per lo Chardonnay.

Viene individuata, sia nel mosto che nel vino, ove sembra piu' accentuata, una componente olfattiva da prodotti solforati, quasi da letame maturo. Nei vini compare anche un sentore da patata, per il prodotto del Trentino, e da menta-eucalipto, per quello dell'Oltrepo'.

Un raffronto con le caratteristiche tipiche del vino Pinot Nero, soprattutto se vinificato in rosso, e' quasi naturale e trova alcuni possibili punti di contatto. Ricordiamo infatti, per il vino, la nota di ribes-lampone (frutti del sottobosco) e quella fenolica-da sudore di cavallo-da cuoio, approssimabile all'insieme di quella da letame e da carne-cimice-piccante qui

constatata.

Non si è ritenuto opportuno procedere ad un'aggiunta di questi idrolizzati al vino per un test di valutazione contributiva in esso, poiché le note accertate non erano particolarmente intense, pur essendo relative ad una soluzione sintetica e ben 7 volte più concentrata rispetto al mosto e al vino da cui erano state ricavate.

Importante sarebbe poter confrontare questi risultati con quelli da analogia sperimentazione su prodotti da skin contact o da uve a più avanzato grado di maturazione, quali quelli impiegati dai ricercatori australiani citati. Essi hanno registrato un chiaro apporto tipicizzante di detto idrolizzato all'aroma dello Chardonnay, dimostrando così in quale frazione compositiva dell'uva si collochino e per quali cause si generino gli aromi tipici di tale varietà. Ricordiamo a tal proposito che i dati di letteratura relativi agli andamenti evolutivi in maturazione di eterosidi di composti monoterpenici (Wilson et al., 1984) e di composti norisoprenici (vedi la valutazione dei precursori della nota di petrolio e di eucalipto, dovute rispettivamente ai composti 1,1,3-trimetil-1,2-diidronaftalene o TDN ed ai vitispirani) (Strauss et al., 1987) di rilevante apporto organolettico, mostrano un loro accumulo nella fase di maturazione o leggera sovraturazione.

3.4 Identificazione di sostanze generate nel processo di idrolisi.

Non essendosi notate, per le varietà considerate, differenze di caratteristiche nelle note olfattive descritte per l'idrolizzato chimico in soluzione similvino dei glicosidi da mosti e dai corrispondenti vini, si è ritenuto opportuno approfondire l'indagine analitica solo su quest'ultimo.

I composti identificati rientrano quasi esclusivamente in 4 categorie rispettivamente con strutture di tipo norisoprenico, monoterpenico, fenolico ed alifatico di natura alcoolica, esterea e idrocarburea (Tab.1).

Le sostanze di natura norisoprenica sono generalmente a 13 atomi di carbonio del tipo megastigmano. Derivano da caroteni, soprattutto con epossidazione e/o idrossilazione in anello, quali la violaxantina e la neoxantina o la luteina, secondo schemi di biosintesi e di trasformazioni chimiche recentemente proposti da Sefton et al. (1989, 1990) e Williams et al. (1991) sulla base di indagini sullo Chardonnay, ma estensibili ad altre varietà.

Si rivelano dominanti per entrambe le varietà e con un contenuto relativo circa doppio per il Pinot Nero rispetto allo Chardonnay, il 2-(3-idrossibut-1-enil)-2,6,6-trimetilcicloes-3-en-1-one (ca. 17% per il Pinot Nero e ca. 7% per lo Chardonnay) e 2 dei quattro isomeri degli actinidioli, le cosiddette "forme trans" (Dimitriadis et al., 1985), dall'interessante aroma "fragrante" e che, incluse le altre due forme minori cis, rappresentano rispettivamente ca. il 23.1% ed il 10.2%. Tutti questi composti si originano verosimilmente da glicosidi del megastigma-5,7-diene-3,4,9-triolo (Strauss et al., 1986; Sefton et al., 1989). Osserviamo anche che il rapporto fra gli isomeri trans degli actinidioli, è diverso fra le due varietà forse per un differente apporto di precursori.

Tra i norisoprenoidi risulta presente nelle due varietà in percentuale pari a 1.1 e 0.40, il vitispirano, dall'interessante contributo aromatico, qualora superi la soglia di ca. 0.4 mg/l, di eucalipto e derivato dall'idrolisi del glicoside e dal riarrangiamento chimico di un analogo triolo, il megastigma-4-en-3,6,9-triolo (Winterhalter et al., 1991). Non si rileva il 1,1,6-trimetil-1,2-diidronaftalene, detto più brevemente TDN, composto originante la nota di petrolio-cherosene nel Riesling Renano, pur riscontrato nell'idrolizzato in acqua di glicosidi da Chardonnay prodotti in Australia (Williams et al., 1989) e recentemente in quantità sensibile in vini Chardonnay direttamente riscaldati (Leino et al., 1993).

Solo nell'idrolizzato di glicosidi da Pinot Nero compaiono anche alcune sostanze che si ritengono derivare dalla luteina (Williams et al., 1991), come i due isomeri del 3-idrossiedulan, detto anche 3,4-diidro-3-oxoedulan, pari a ca. 1.75%.

Un livello più prossimo fra le due varietà, seppur con dominanza nel Pinot Nero, mostra il β -damascenone dalla spiccata nota floreale da tè e rosa tea. Il suo valore di soglia olfattiva è nell'ordine di qualche decina di parti per trilione (ppt) e risulta essere presente in tutti i vini già a fine fermentazione.

Contenuto assai simile fra le varietà si rileva per il 3-cheto- α -ionolo, il quale è solitamente fra i composti norisoprenici più rilevanti dopo reazione idrolitica con enzimi dei glicosidi, così come accertato per lo Chardonnay (Versini et al., 1992). La sua nota olfattiva richiama quella del tabacco.

Altri composti norisoprenici ai quali non è stata attribuita una struttura definitiva, sono ad un livello pari a circa un quarto di quello degli actinidioli. Il rapporto fra le varietà considerate è analogo a quello precedentemente trovato per gli actinidioli stessi.

I composti di natura monoterpenica, ossia terpeni con 10 atomi di carbonio, sono configurabili soprattutto in prodotti di riarrangiamento da alcune sostanze primarie varietali. Sono a scarso tenore, poichè riferiti a varietà di assai limitato contenuto terpenico di partenza (Scienza et al., 1987; Versini, 1991).

Fra i più rilevanti e comuni ad entrambe le varietà (Fig. 6) annoveriamo i trans e cis ossidi furanici del linalolo in contenuti, per il Pinot Nero e lo Chardonnay, rispettivamente di ca. 2.8 e 2.2% e con un rapporto fra forma trans e cis di 2.2 e 3.6 (Tab. 1).

Solo nel Pinot Nero si riscontrano alcuni particolari monoterpeni, tentativamente identificati come l'alcool 4-isopropilbenzilico ed il p-cimen-8-olo, con tenore non trascurabile e pari rispettivamente al 0.26 e 1.1%.

Altro gruppo di sostanze, anch'esse in limitato contenuto pari al 3.13% per il Pinot Nero e al 2.6% per lo Chardonnay, sono i composti originati dall'acido shikimico e riportati in Tab. 6. La maggior parte di essi sono presenti solo in una delle due varietà considerate a differenza di quanto citato nel lavoro di Sefton et al. (1993).

Concludendo, l'analisi dei composti ottenuti da idrolisi chimica della frazione glicosidica in situazione similvino, ci ha permesso di rilevare delle differenze sia quantitative, soprattutto per la parte norisoprenica, ma anche di presenza stessa di alcuni composti, in particolare nel gruppo dei composti monoterpenici e nel raggruppamento eterogeneo, che potrebbero indicare delle variazioni nelle note olfattive stesse. Avanziamo l'ipotesi, da avvalorarsi con indagini su più campioni delle due varietà, che nel primo caso si possa giustificare una nota floreale-da legno più intensa nel Pinot Nero, così come delle sfumature diverse apportate dal differente profilo per gli altri gruppi, carente nello Chardonnay.

3.5 Individuazione di una nota da "brodo-formaggio" nei vini-base riscaldati.

Come evidenziato inizialmente, i vini base sono stati riscaldati, opportunamente protetti con 40 mg/L di SO₂ libera, nelle stesse condizioni dei glicosidi in soluzione similvino, al fine di accertare, in questo tipo di invecchiamento accelerato, sviluppi di note particolari, diverse da quelle eventualmente formatesi dagli eterosidi.

I vini si presentavano molto interessanti sotto il profilo organolettico, generalmente definibili come prodotti a lungo invecchiamento e con prevalenza delle note definite e misurate come in Fig. 5a.

E' risultato prevalente, per entrambe le varietà, un netto sentore definibile da "brodo-formaggio arrostito", definito nella valutazione come "da glutammato", che attribuiva

al vino, in armonia con la nota di invecchiamento, ma non di ossidazione, caratteristiche tipiche di vini spumanti lungamente invecchiati. Si trattava, nel linguaggio degli spumantisti, di una componente sensoriale del tipo "lisato-feccino" (De Rosa, 1978).

L'estratto aromatico organico, è stato sottoposto ad analisi olfattiva dell'eluato dalla colonna gascromatografica e si è evidenziato un solo tempo di ritenzione corrispondente a detta nota organolettica molto pronunciata.

Si è focalizzata quindi l'indagine di spettrometria di massa su quel tempo di ritenzione e, seppur in corrispondenza di un picco in tracce, si è identificato il 3-metiltiopropanale o metionale, sostanza che ha mostrato presentare in opportuna diluizione quelle caratteristiche olfattive.

Il metionale viene riportato in letteratura come la sostanza maggiormente responsabile della nota di "arrostito-fritto fresco" nelle patatine fritte o *chips* con soglia olfattiva in olio vegetale di ca. 0.2 ppb - pari a quella in acqua - e tenori pari a ca. 100 unità di soglia (Guadagni et al., 1972). Per lo stesso composto si è accertato nella birra un valore di soglia di 250 ppb con descrizione sensoriale "da patate schiacciate, da minestra" (Meilgaard, 1975), "da diacetile, patate bollite" (Peppard, 1981) e "sentore di carne-cipolla, da patata" (Markl et al., 1987). In un comune vino Chardonnay d'annata con ca. 10 mg/L di SO₂ libera, abbiamo potuto definire invece, a differenza che per la birra, una soglia olfattiva di soli 4-6 µg/L. Il diverso aroma base del substrato sembra influenzare notevolmente i valori di soglia.

Essendo molto scarsi ed occasionali i riferimenti inerenti i contenuti del metionale e le implicazioni delle diverse pratiche tecnologiche sulla formazione dello stesso nelle bevande - la sua presenza nel vino è valutata soltanto come "tracce" (Schreier, 1975) o come "assenza" o in concentrazioni di ca. 20 e 40 µg/L in alcuni casi di vino con aroma "da ridotto" (Chatonnet et al., 1992) -, si è ritenuto necessario mettere a punto preliminarmente un metodo di dosaggio peculiare per i fermentati, adeguato alle concentrazioni organoletticamente attive nel vino, studiandone anche l'evoluzione in funzione dell'invecchiamento accelerato dei vini e naturale degli spumanti, al fine di trarre ipotesi sulla sua genesi ed indicazioni sull'eventuale apporto organolettico.

3.6 Concentrazioni di metionale nei vini.

L'analisi di vini spumanti essenzialmente 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 (80% Chardonnay e 20% Pinot Nero) e di ca. 4 µg/L per quelli dell'Oltrepò (100% Pinot Nero) con punte rispettivamente di ca. 9 e ca. 12 µg/L dopo 30 anni (Tab.2). Soprattutto nello spumante dell'Oltrepò si è notata inoltre una sensibile variabilità di contenuto da bottiglia a bottiglia, dovuta probabilmente ad un diverso decorso fermentativo. I livelli riportati potrebbero offrire un interessante contributo olfattivo in base alla soglia riportata.

La tendenza ad un diverso tenore medio di metionale nei due tipi di prodotti può forse essere messa in relazione alla concentrazione tendenzialmente maggiore di metionina nei mosti di Pinot Nero rispetto a quello di Chardonnay, come osservato nei prodotti da uno stesso vigneto nel Trentino e per due annate consecutive.

Le prove di riscaldamento sui vini-base sopra accennate - e quindi di valutazione del tenore potenziale in metionale -, portano inoltre alla formazione di quantità - in alcuni casi già a plateau nel giro di un mese, mentre in altri incrementanti ancora a fine del secondo mese -, dell'ordine dai 10 ai 20 µg/L, generalmente maggiori per i vini da mosti a raccolta precoce

(vini base-spumante) rispetto a quelli da uve a raccolta posticipata di circa 20-30 giorni e non sempre con dominanza del Pinot Nero rispetto allo Chardonnay (Figg. 7 e 7a).

La valutazione del particolare contributo all'aroma del vino invecchiato, attribuito finora principalmente al dimetilsolfuro (Simpson, 1978), ci ha portato a rideterminare la soglia del metionale in detta matrice, accertandola modificata fra i 10 e 15 $\mu\text{g/L}$.

Risulta quindi chiaro, considerando convenzionalmente l'apporto di un composto all'aroma qualora la sua concentrazione sia superiore ad almeno 0.2 unità di soglia (Meilgaard, 1975), che se il metionale rende ragione della nota specifica di "brodo-formaggio arrostito" nei vini riscaldati, può dare solo un limitato contributo a quello dei vini o vini-spumante naturalmente e lungamente invecchiati.

Ricordiamo inoltre l'esistenza di un particolare processo di stabilizzazione dello spumante Charmat che prevede un riscaldamento della massa a ca. 42°C per 48-72 ore ("Metodo Paronetto" in De Rosa, 1979) ove potrebbe aver luogo una maggior formazione di metionale.

4. Conclusioni.

In questa ricerca, che ha richiesto talora la messa a punto di metodi analitici innovativi, si sono conseguiti risultati interessanti riguardanti soprattutto il ruolo che fattori varietali-evolutivi, in parte già oggetto di precedenti lavori, possono assumere nel contribuire a determinare alcune caratteristiche compositive ed olfattive peculiari innanzitutto nei vini base-spumante prodotti dalle varietà Chardonnay e Pinot Nero.

Lo studio ha confermato la scarsità di prodotti aromatici nei mosti, in particolar modo di quelli monoterpenici, più abbondanti come dioli o nelle forme libere o legate, pur evidenziando delle differenze fra le due varietà citate. Differenze intervarietali ed interannuali risultano in modo precipuo per l'alcool benzilico in entrambe le forme, fatto che potrebbe giustificare, in presenza di enzimi ossidanti della Botrytis un maggior tenore in benzaldeide, anche fino a valori di contributo organolettico nei vini da Pinot Nero.

Di particolare interesse per la diversità di alcune note olfattive, fra cui alcune riconducibili a specificità varietali già conosciute, si è rivelato essere l'idrolizzato dei glicosidi in soluzione similvino sottoposta ad invecchiamento artificiale tramite riscaldamento.

Citiamo la dominanza della nota di legno di quercia segato, tipo barrique che si accompagna nel caso dello Chardonnay a quella fruttata tipo albicocca-pesca-agrumi ed in quello del Pinot Nero a quelle di lampone, carne cruda-piccante e tipo letame-maturo. Se l'apporto di esse all'aroma complessivo del prodotto invecchiato può ritenersi, nel caso del vino base, pressochè trascurabile, potrebbe essere molto più incisivo nel caso di vini da maturazione più avanzata, quali sono i prodotti utilizzati da ricercatori australiani. D'altronde la maggior parte dei composti identificati sono riferiti al gruppo dei norisoprenoidi, di cui citiamo fra i maggiori gli actinidioli- a nota fragrante, da legno -, un derivato di trasposizione da stesso precursore ed i 3-idrossiedulani, che nel riferimento ad altri composti simili ed agli stessi monoterpeni in forma legata, sono noti incrementare nella fase finale della maturazione. Sensibili diversità di contenuto sono state inoltre osservate fra Pinot Nero e Chardonnay con dominanza nel primo, mentre alcuni nuovi composti terpenici sono stati individuati nel Pinot Nero. Anche composti contenenti eteroatomi, in primo luogo lo zolfo, sono stati tentativamente identificati e verificati maggiormente presenti in detta varietà, potendo forse rendere ragione del sentore da carne cruda e letame. Da tali esiti si possono aprire interessanti prospettive d'indagine e di valutazione qualitativa potenziale in entrambe le varietà.

Un'analogia simulazione di invecchiamento accelerato dei vini si è rivelata assai interessante

non tanto per un riscontro delle note sopracommentate - rilevate solo per il sentore di legno-, quanto per l'ottenimento di un valido prodotto evoluto, che presenta una spiccata nota da brodo-formaggio arrostito nella direzione del feccino-lisato tipica di uno spumante a lungo invecchiamento.

Questa è stata identificata nell'aldeide metionale ed è stato messo a punto un metodo di dosaggio particolare per esso.

Il possibile interessante apporto organolettico del metionale a diversi prodotti fra cui il vino-base ed in particolare lo spumante a lungo invecchiamento, valutato sulla base delle concentrazioni così individuate, trova dei limiti nelle caratteristiche proprie delle diverse matrici, i prodotti "giovani" o "vecchi". Il metionale si mostra comunque essere un composto di rilievo per la nota da "brodo-formaggio arrostito" dei vini sottoposti a prolungato riscaldamento - interessanti, a nostro avviso, anche come "liquer d'expédition"-, tecnica recentemente proposta da noti ricercatori australiani (Leino et al., 1993) per favorire positivamente lo sviluppo dei caratteri varietali in vini Chardonnay e Semillon.

Le osservazioni emerse circa l'andamento evolutivo del metionale durante tale processo, indicano alcune ipotesi circa i possibili precursori.

La nota di feccino rimane quindi ancora non riconducibile ad uno specifico composto.

Bibliografia.

- Albagnac G., 1975. Ann. Technol. Agric., 24, 133-141.
- Bell A.A., Ough C.S., Kliever W.M., 1979. Am.J.Enol.Vitic., 30/2, 124-129.
- Bidan P., 1975. Bull. O.I.V., 48, 842-867.
- Brander C.F., Kepner R.E., Wepp A.D., 1980. Am.J.Enol.Vitic., 31/1, 69-75.
- Chatonnet P. et al., In "New progress in chromatography - application to the sensory evaluation of wines", COMETT: University-enterprise joint projects in enology, Porto, 31.3/3.4.1992, in stampa;
- Chatonnet P., Lavigne V., Boidron J.N., Dourou D., Sci.Alim., 1991, 11/3, 75-88;
- Cordonnier P., Bayonove C., 1974. C.R.Acad.Sc., Paris, 278, D 3387.
- De Rosa T., 1979. Ed. AEB, Brescia.
- Dimitriadis E., Strauss C.R., Wilson B., Williams P.J., 1985. Phytochemistry, 24/4, 767-770.
- Dubois P., Dekimpe J., Rigaud J., 1976. Chem. Mikrobiol.Technol. Lebensm., 9/6, 366-368.
- Dubourdiou D., Darriet P., Chatonnet P., Boidron J.N., 1989. Intervention de systemes enzymatiques de *Saccharomyces cerevisiae* sur certains precurseurs d'aromes du raisin. In "Actualites oenologiques 89", 4° Symp. Intern. Oenol., Bordeaux, 15-17 Juin '89, Dunod, Paris, 1990, 151-159.
- Feuillat M., 1981. L'autolyse des levures dans le vin de Champagne. Atti Simposio internazionale vini spumanti, Salice Terme, 10-11 giugno, Istituto di Enologia, Chirotti ed., Piacenza, 113-125.
- Feuillat M., 1985. L'Enotecnico, 21/5, 475-484.
- Goetghebeur M., Nicolas M., Blaise A., Galzy P., Brun S., 1992. Bull. O.I.V., 735-736, 345-360.
- Guadagni D.G., Buttery R.G., Turnbaugh J.G., J.Food Sci.Agric., 1972, 2, 1435-1444;
- Gunata Y.Z., 1984. Recherches sur la fraction liée de nature glycosidique de l'arome du raisin: importance des terpenyl glycosides; action des glycosidases. Docteur Ingenieur

- Thèse, Univ. des Sciences et Techniques de Languedoc, Montpellier.
- Iacono F., Bertamini M., Dalla Serra A., Falcetti M., Porro D., Versini G., 1990. Riv. Vitic. Enol., XLIII/4, 3-14.
 - Iacono F., Romano F., Nicolini G., Porro D., Versini G., 1990. Vignevini, XVII/10, 45-48.
 - Leino M., Francis I.L., Kallio H., Williams P.J., Z.Lebensm.Unters.Forsch., 1993, 197, 29-33;
 - Loyaux D., Roger S., Adda J., 1981. J. Food Sci. Agr., 32, 1254-1258.
 - Markl K.S., Iverson W., Nauert S.M., MBBA Techn.Quarterly, 1987, 24, 9-13;
 - Margheri G., Versini G., Giannotti L., 1984. Vini d'Italia, XXVI/1, 51-59.
 - Meilgaard M.C., Aroma volatiles in beer. In "Geruch- u. Geschmackstoffe", H.Carl, 1975, Norimberga, 211-254;
 - Merwe van der C.A., Wyk van C.J., 1981. Am.J.Enol.Vitic., 32/1, 41-46.
 - Meunier J.M., Bott E.W., 1979. Chem.Mikrobiol.Technol.Lebensm., 6, 92-95.
 - Millary A., Duteurtre B., Buodaille J.P., Maujean A., 1986. Rev.Franc.Oenol., 103, 32-50.
 - Miranda-Lopez R., Libbey L.M., Watson B.T., McDaniel M.R., 1992. J. Food Sci., 57/4, 985-993.
 - Misselhorn K., 1975. Ann.Technol.Agric., 24/(3-4), 371-381.
 - Molnar I., Oura E., Suomalainen H., 1981. Acta Alimentaria, 10, 27-36.
 - Ough C.S., Bell A.A., 1980. Am.J.Enol.Vitic., 31/2, 122-123.
 - Ough C.S., Lee T.H., 1981. Am.J.Enol.Vitic., 32/2, 125-127.
 - Peppard T.L., J.Inst.Brew., 1981, 87, 376-385;
 - Piton F., Charpentier M., Troton D., 1988. Am.J.Enol.Vitic., 39/3, 221-226.
 - Postel W., Ziegler L., 1991. Vitic.Enol.Sci., 46, 21-25.
 - Postel W., Ziegler L., 1991. Vitic.Enol.Sci., 46, 26-32.
 - Rapp A., Versini G., 1991. Influence of nitrogen compounds in grape on aroma compounds of wines. Atti "Internat. Symposium on Nitrogen Grapes and Wine", 18-19 June, Seattle, Washington, J.M. Rantz ed., Am.Soc.Enol.Vitic., Davis, CA, 156-164.
 - Romano F.A., Versini G., Bertamini M., Dalla Serra A., Dell'Eva M., Falcetti M., Poletti V., 1987. Approccio psicofisico all'analisi sensoriale dei vini. Determinazioni di una scala psicofisica intervallata per l'aroma di fruttato tipo mela/caramella/acetone correlato agli acetati e tipo banana/ananas correlato agli esteri. Atti I° Simp.Intern. "Le sostanze aromatiche dell'uva e del vino", 25-27 giugno, San Michele all'Adige, Manfrini, Calliano (TN), 1989, 427-440.
 - Seeber R., Sferlazzo G., Leardi R., Dalla Serra A., Versini G., 1991. J. Agric. Food Chem., 39/10, 1764-1769.
 - Sefton M.A., Skouroumounis K., Massy-Westropp R.A., Williams P.J., 1989. Aust.J. Chem., 42, 2071-2084.
 - Sefton M.A., Francis I.L., Williams P.J., 1993. Am.J.Enol.Vitic., in stampa.
 - Schreier P., Schwefelhaltige Aromastoffe. In "Geruch- u. Geschmackstoffe", H.Carl, 1975 Norimberga, 113-131;
 - Scienza A., Versini G., Romano F.A., 1987. Aspetti genetici ambientali nelle sintesi degli aromi dell'uva, con particolare riferimento allo Chardonnay. Atti I° Simp.Intern. "Le sostanze aromatiche dell'uva e del vino", 25-27 giugno, San Michele all'Adige, Manfrini, Calliano (TN), 1989, 9-53.
 - Silva A., Fumi M.D., Montesissa G., Colombi M.G., Colagrande O., 1987. Conn.Vigne Vin., 21/3, 141-162.

- Simpson R.F., *Vitis*, 1978, 17, 274-287;
- Sinton T.H., Ough C.S., Kissler J.J., Kasimatis A.N., 1978. *Am.J.Enol.Vitic.*, 29/4, 267-271.
- Strauss C.R., Dimitriadis E., Wilson B., Williams P.J., 1986. *J.Agric.Food Chem.*, 34, 145-149.
- Strauss C.R., Wilson B., Williams P.J., 1986. Flavour in non-muscat varieties. *Proceed. 6th Austral.Wine Ind.Technic.Confer.*, Adelaide, S.A., 14-17 July, T.Lee ed., Austral. Industrial Publ., Adelaide, 1987, 117-120.
- Strauss C.R., Wilson B., Anderson R., Williams P.J., 1987. *Am.J.Enol.Vitic.*, 38, 23-37.
- Usseglio-Tomasset L., Bosia P.D., Di Stefano R., Castino M., 1983. *Vini d'Italia*, XXV/3, 18-31.
- Usseglio-Tomasset L., Castino M., 1985. *Vini d'Italia*, XXVII/3, 29-34.
- Usseglio-Tomasset L., Ubigli M., 1989. *Riv.Vitic.Enol.*, XLII/3, 19-22.
- Versini G., Margheri G., 1981. Evoluzione di componenti volatili nel corso della elaborazione dei vini spumanti del Trentino. *Atti Simp.Intern. sui vini spumanti*, Salice Terme, 10-11 giugno, Istit.Enol.Piacenza, 148-156; *Ind.Bevande*, 1982, 57/11, 101-109.
- Versini G., Rapp A., Scienza A., Dalla Serra A., Dell'Eva M., 1987. Evidence of some glycosidically bound new monoterpenes and norisoprenoids in grapes. *Proceed. Bioflavour '87*, P.Schreier ed., W.de Gruyter, Berlino, 161-170.
- Versini G., Dalla Serra A., Monetti A., Falcetti M., Tonon A., Bertamini M., 1989. Considerazioni sulla variabilità compositiva di mosti e vini base-spumante Chardonnay del Trentino in funzione della zona e dell'annata. *Atti IV Mostra Naz.Spumante Classico*, Trento, 10-14 maggio, *Suppl. Boll.ISMA*, 34-44.
- Versini G., Scienza A., Dalla Serra A., Dell'Eva M., Martin C., 1989. Role du clone et de l'époque de recolte sur l'arome du Chardonnay: aspects analytiques et sensoriel. *IV Symp.Intern.Oenol. "Actualites oenologiques '89"*, 15-17 giugno, Bordeaux, Dunod, Paris, 1990, 69-74.
- Versini G., Dalla Serra A., Romano F.A., Dell'Eva M., Scienza A., 1989. *Vignevini*, 3,51-55.
- Versini G., Rapp A., Volkmann C., Scienza A., 1989. Flavour compounds of clones from different grape varieties. *Proc. 5th Intern. Symp. on Grape Breeding*, St. Martin, 12-16 September, *Vitis*, Special Issue, 1990, 513-524.
- Versini G., 1991. Utilizzazione degli aromi nel riconoscimento varietale. *Corso Internaz. di Ampelografia*, S.Michele all'Adige, 1-5 luglio.
- Versini G., Dalla Serra A., Falcetti M., Sferlazzo G., 1992. *Revue des Oenologues*, 65/11, 19-23.
- Vos P.J.A., 1981. Assimilable nitrogen - a factor influencing quality of wines. *Proc. 6th Intern.Oenol.Symp.*, 28-30 aprile, Mainz, *Intern.Ass.Modern Win.Technol.Manag.*, Freiburg, 163-181.
- Williams P.J., Strauss C.R., Aryan A.P., Wilson B., 1986. Grape flavor - a review of some pre- and postharvest influences. *Proceed. 6th Austral.Wine Ind.Technic.Confer.*, Adelaide, S.A., 14-17 July, T.Lee ed., Austral.Industrial Publ.,Adelaide, 1987, 111-116.
- Williams P.J., Sefton M.A., Wilson B., 1989. Non-volatile conjugates of secondary metabolites as precursors of varietal grape flavor components, *ACS Symp.Series N° 388*, R.Teranishi, R.G. Buttery & R. Shahidi eds., *Am.Chem.Soc.*, Washington D.C., 1990, 35-48.
- Wilson B., Strauss C.R., Williams P.J., 1984. *J.Agric.Food Chem.*, 32, 919-924.
- Winterhalter P., 1991. *J.Agric.Food Chem.*, 39, 1825-1829.

- Young A., 1988. Chardonnay - the world's most popular grape - the definitive guide, Singwick & Jackson Ld., London.

Fig.1. Correlazione tra il contenuto di amminoacidi liberi totali di mosti delle annate 1986, 1987 e 1988 e il contenuto di acetato di isoamile nei vini.

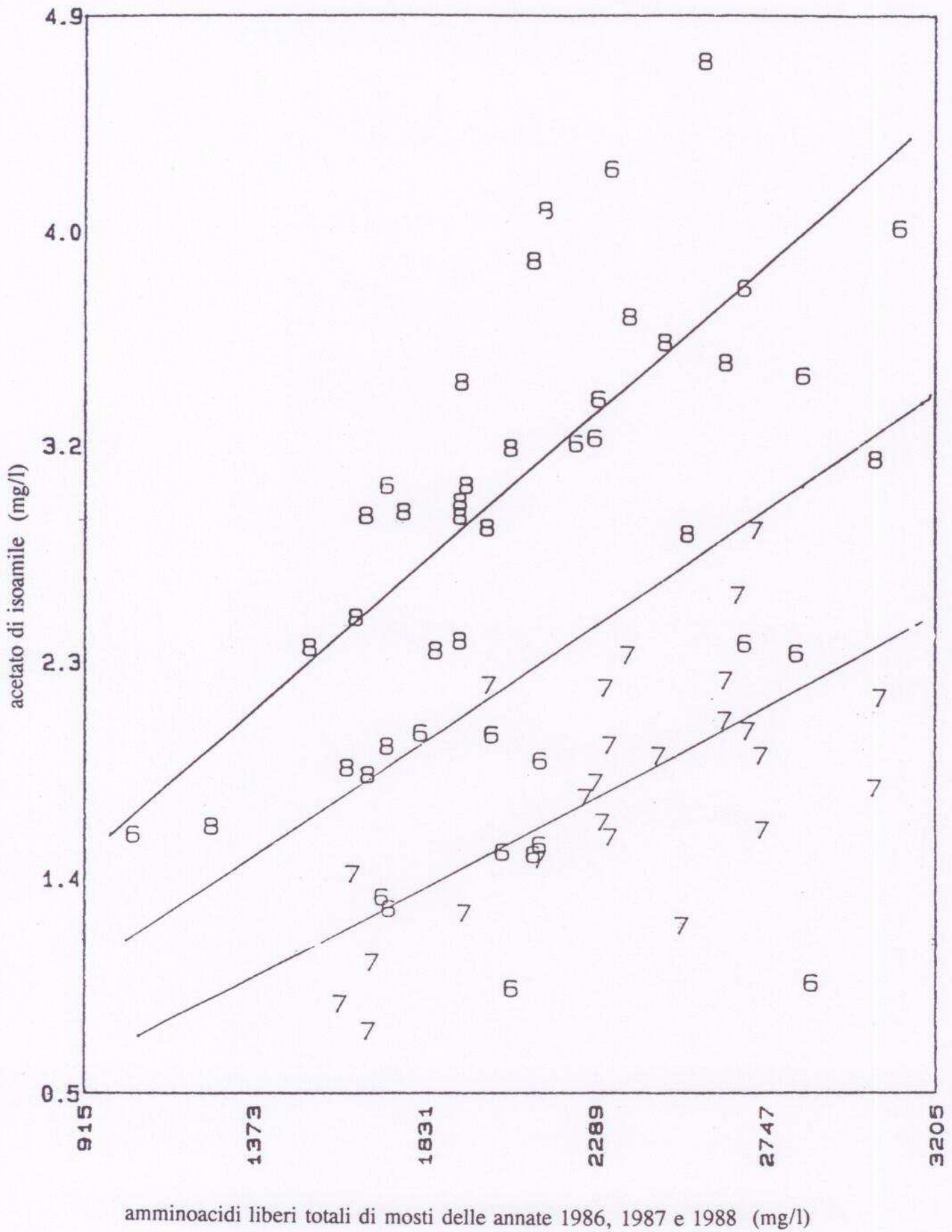
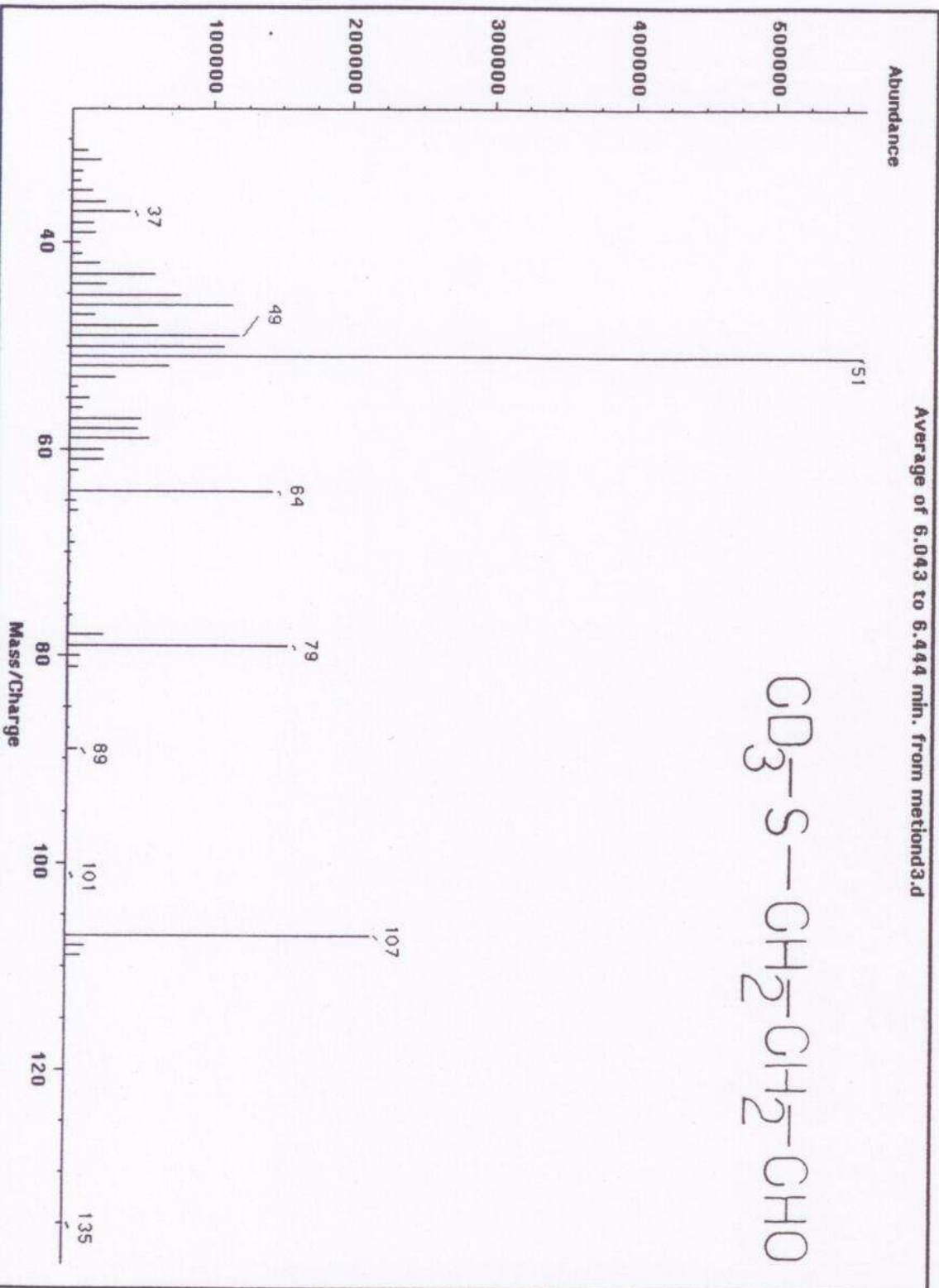


Fig. 2



terpeni	PN 1990	CH 1990
ossidi furanici di linalolo	4.51	2.46
p-cimen-8-olo	1.08	-
norisoprenoidi		
actinidiolo 1	18.97	7.40
actinidiolo 2	0.91	0.49
actinidiolo 3	2.21	2.35
actinidiolo 4	osc.	0.24
3-OH-edulani	1.76	-
2-(3-OH-1-butenil)-2,6,6-trimetil-3-cicloesen-1-one	17.04	6.96
TOTALE GRUPPO	40.89	17.44
β -damascenone	1.13	0.84
3-cheto- α -ionolo	1.19	0.86
vitispirano	1.13	0.40
altri norisopreni	3.56	2.05
derivati acido shikimico		
alcool benzilico	0.93	n.r.
acetofenone	0.16	n.r.
2-fenossietanolo	n.r.	0.69
benzaldeide	0.14	0.27
vanillina	n.r.	0.47
2-metossi-4-metilfenolo	0.16	n.r.
1,3-benzendicarbossilato di dimetile	n.r.	0.59
acido cinnamico	0.52	0.58
m-idrossicinnammato di etile	1.22	n.r.
TOTALE	3.13	2.60

Tab.1. Composti di rilevanza varietale prodotti da glicosidi da vini Chardonnay e Pinot nero dopo riscaldamento (1 mese, 40 °C), espressi in % del TIC.

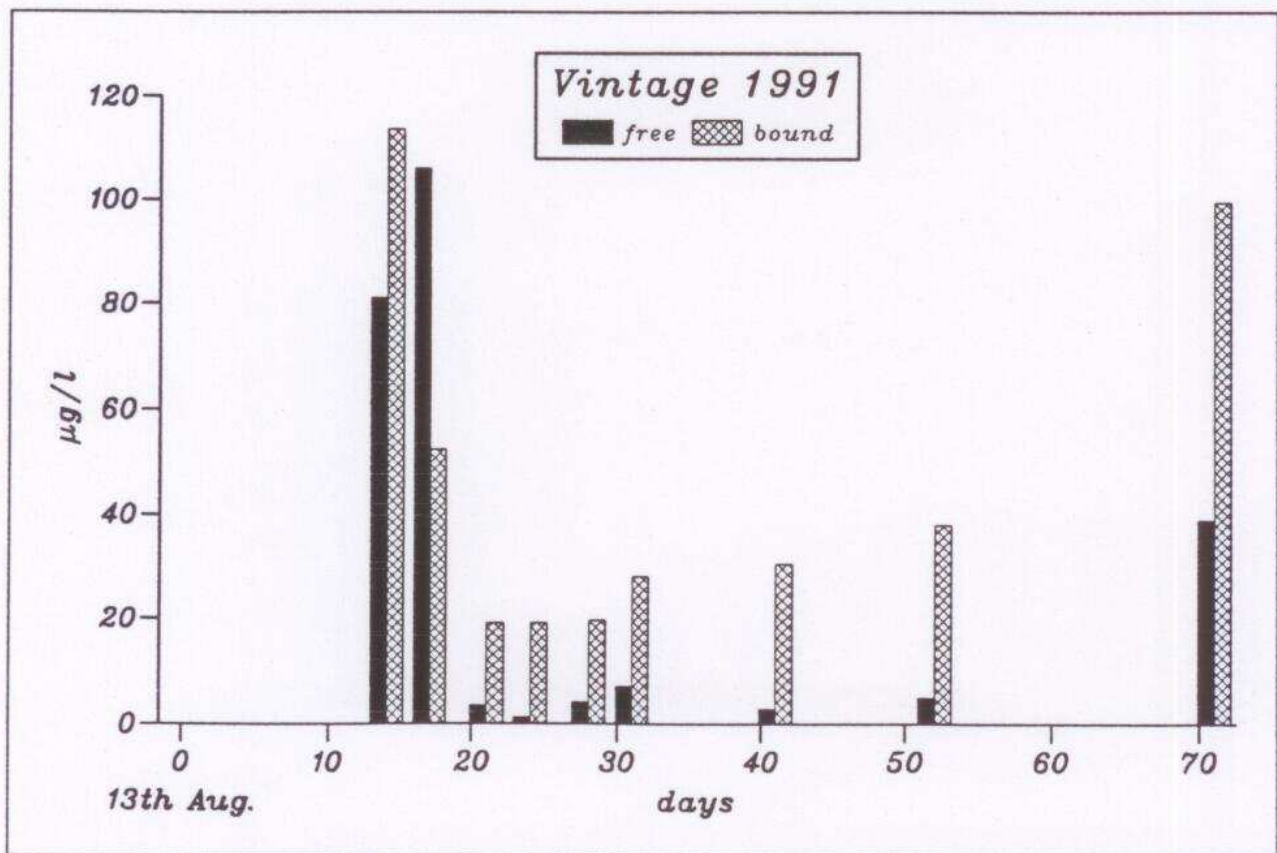
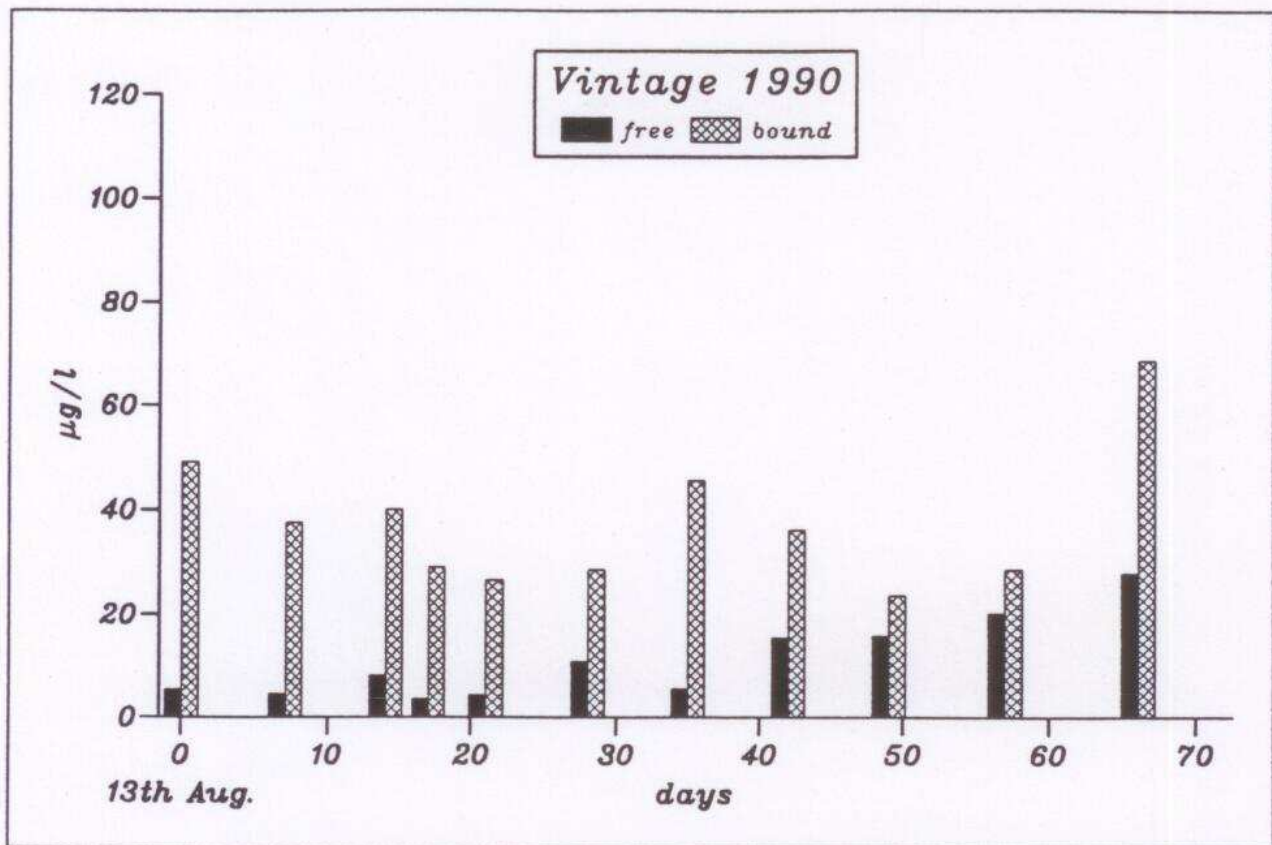


Fig.3. Andamento dell'alcool benzilico libero e complessato in mosti da uve Chardonnay dallo stesso vigneto e per due annate (1990 e 1991).

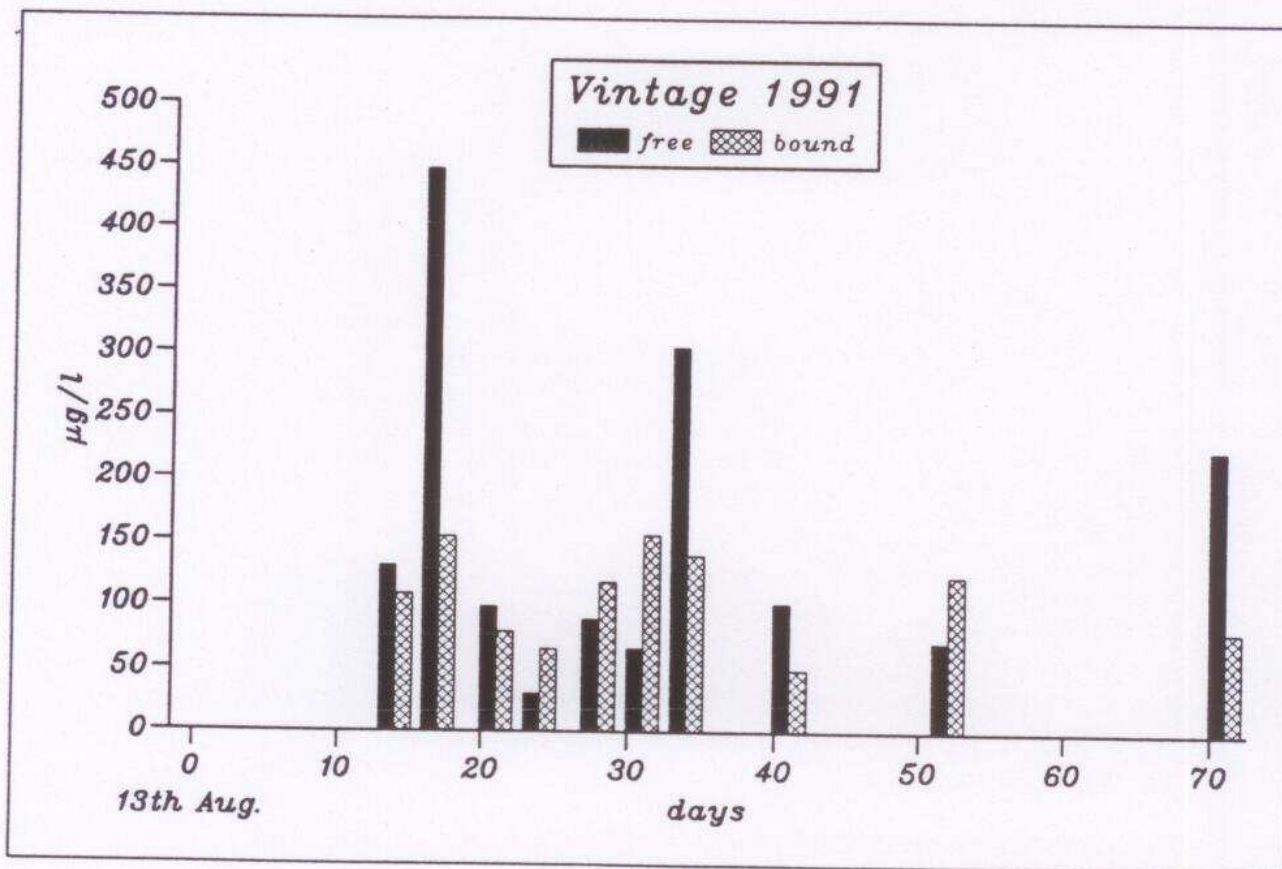
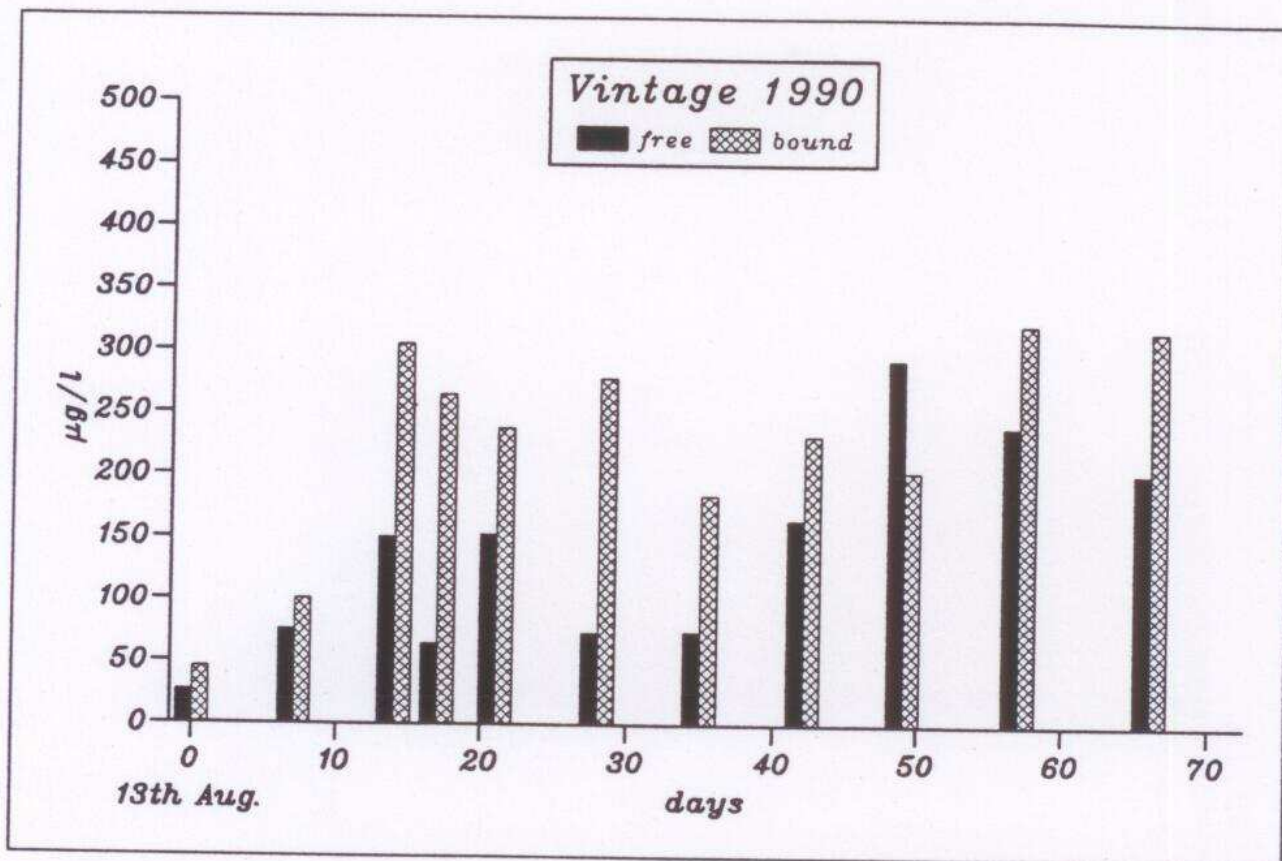


Fig.3a. Andamento dell'alcool benzilico libero e complessato in mosti da uve Pinot Nero dallo stesso vigneto e per due annate (1990 e 1991).

Fig. 4. Evoluzione dell'8-drossillnaloio cis e trans ($\mu\text{g/l}$) in forma complessata e degli zuccheri (g/l:10) nelle uve Chardonnay CI 130 SMA, Novalline 1990

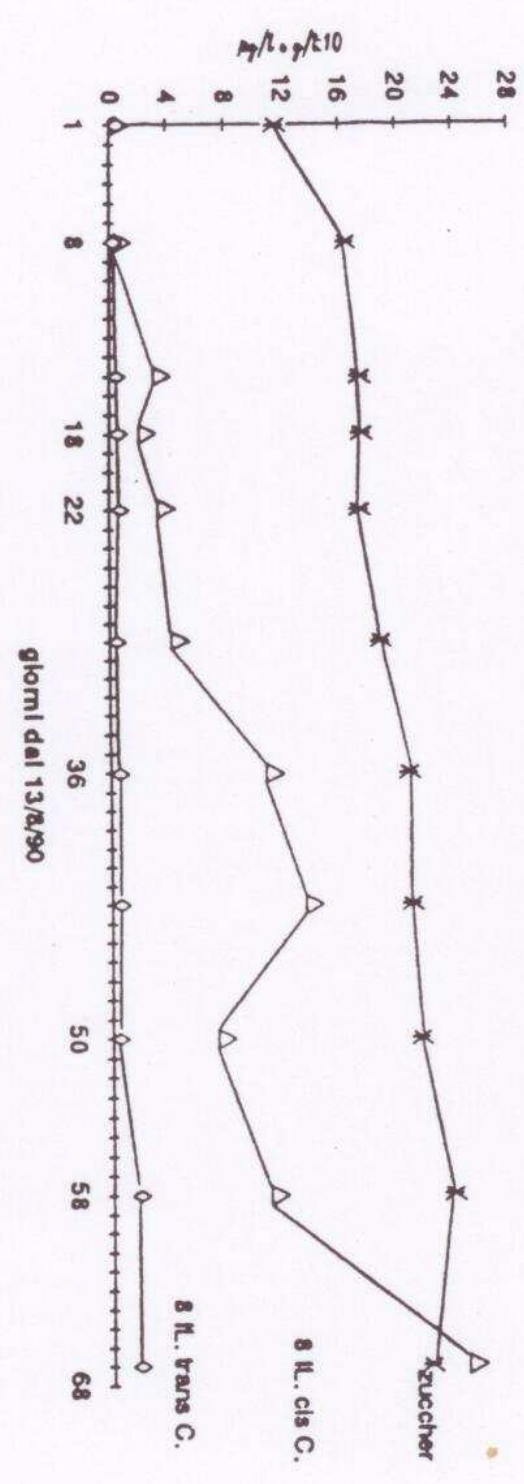
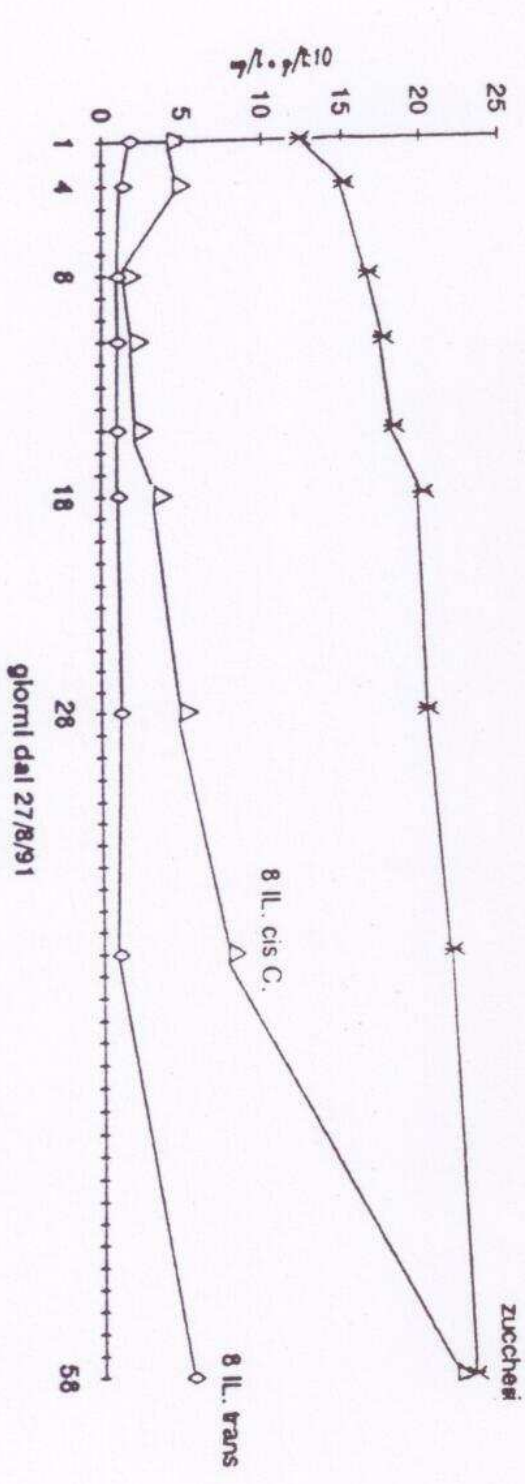
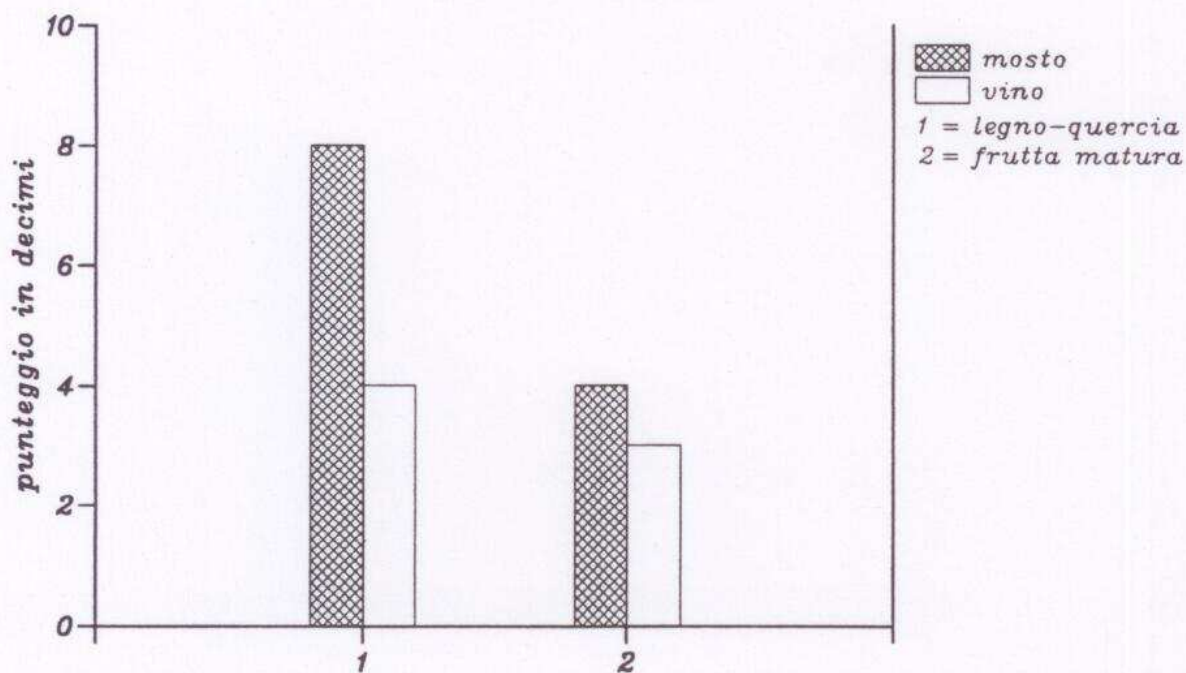


Fig. 4a. Evoluzione dell'8-drossillnaloio cis e trans ($\mu\text{g/l}$) in forma complessata e degli zuccheri (g/l:10) nelle uve di Chardonnay CI 130 SMA, Novalline 1991



Chardonnay – Novaline



Pinot Nero

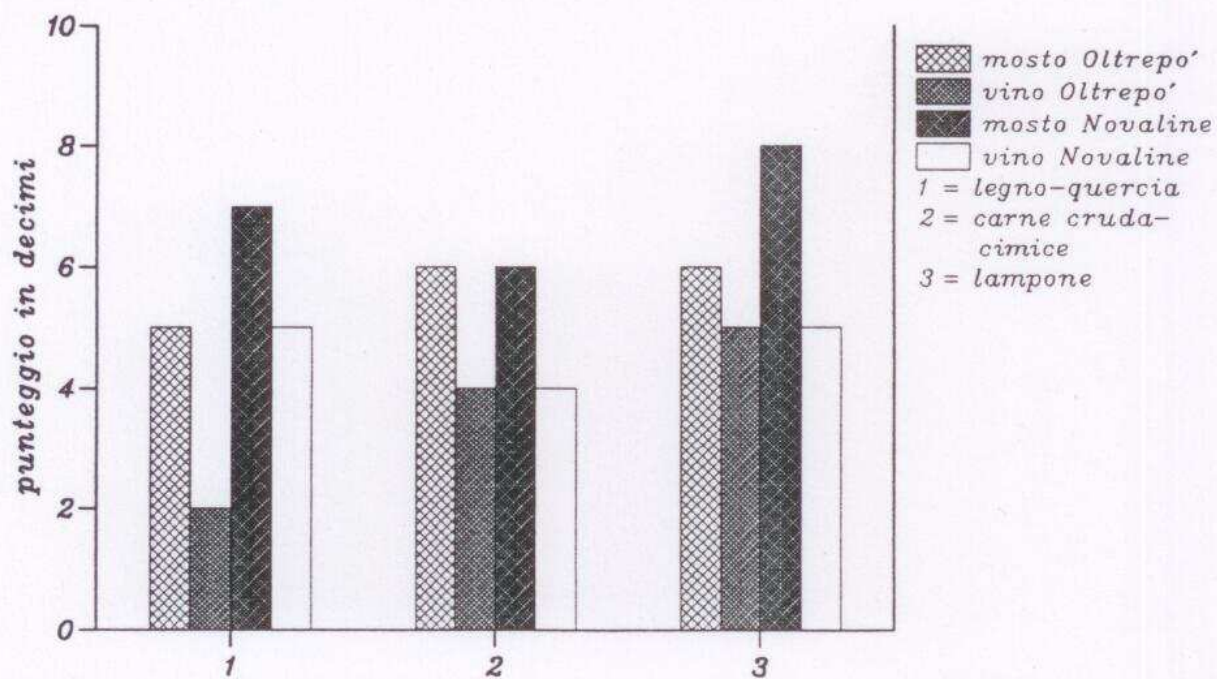


Fig.5. Descrizione e quantificazione delle note olfattive da glicosidi riscaldati (1 mese, 40°C) in soluzioni similvino.

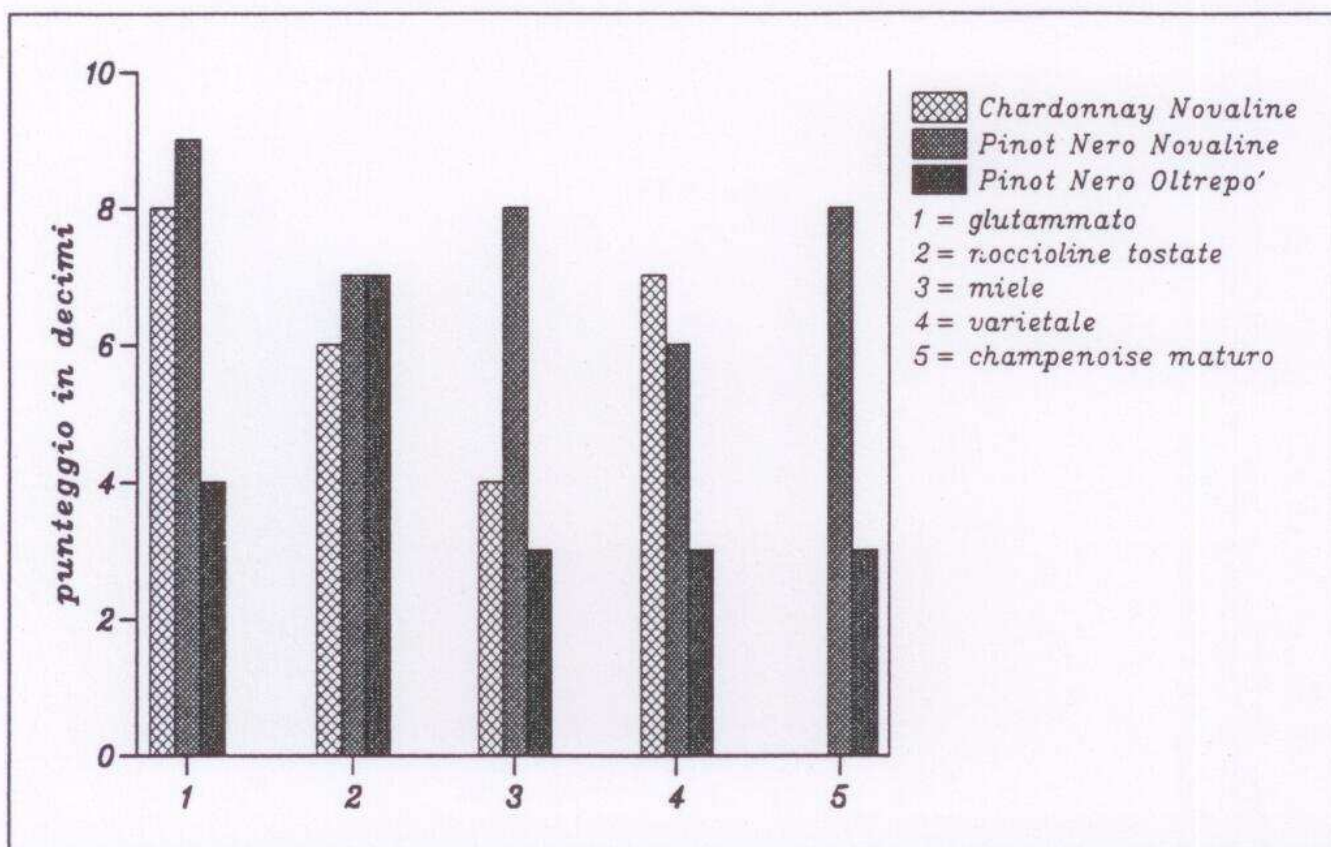


Fig. 5a. Descrizione e quantificazione delle note olfattive di vini riscaldati (1 mese, 40°C, 40 mg SO₂lib.).

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. 2. Contenuto di metionale in spumanti "classici" a diverso invecchiamento.

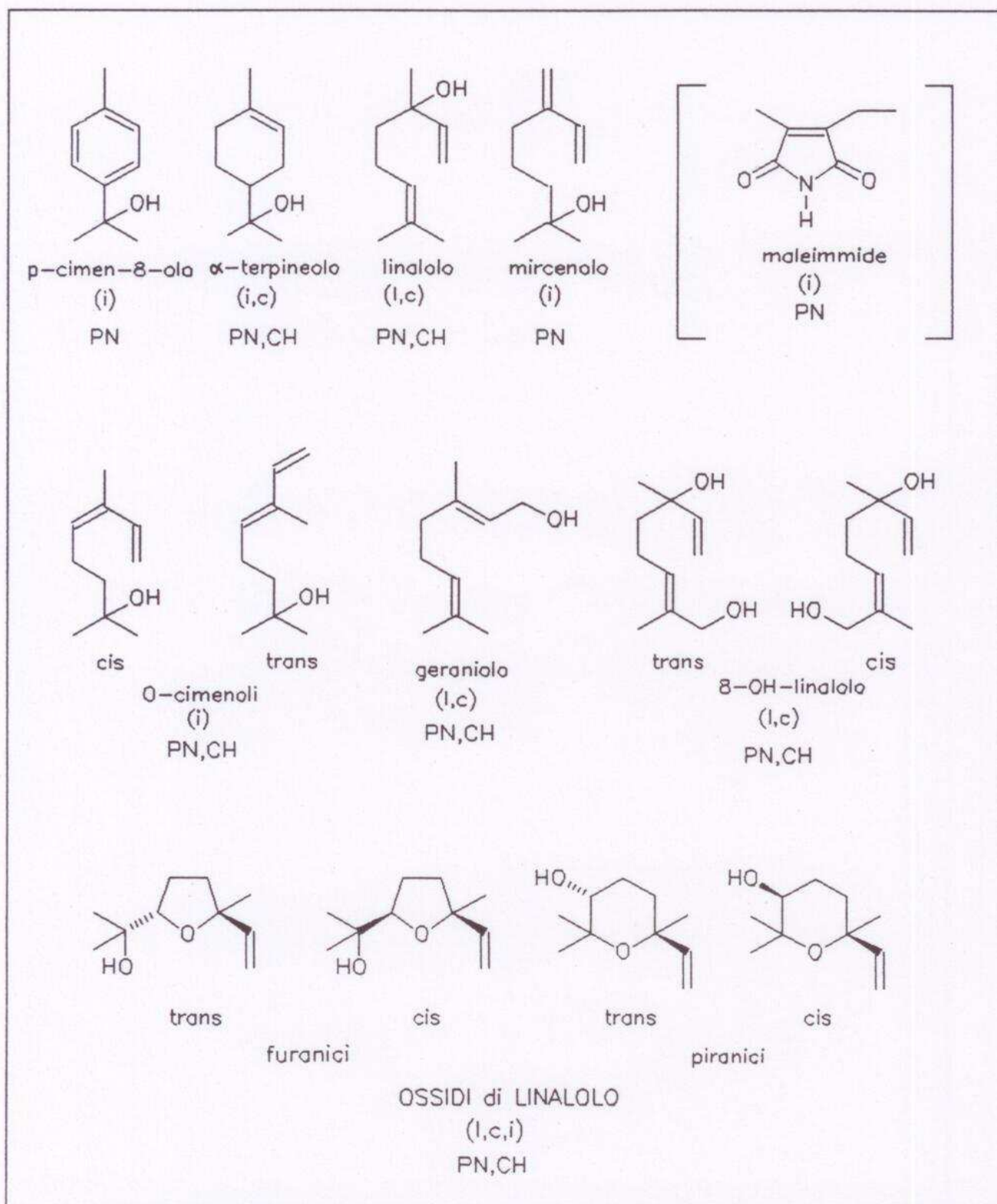


Fig.6. Alcoli monoterpenici presenti in forma libera (l) o da eterosidi (dopo idrolisi enzimatica (c) o chimica (i) in mosti e vini-base di Chardonnay (CH) e Pinot Nero (PN).