

Aspetti compositivi di mosti e vini Müller-Thurgau del Trentino *Composition analysis of Trentino Müller-Thurgau musts and wines*

G. Nicolini*, G. Versini*, A. Dalla Serra*, A. Seppi**, E. Amadei***, M. Falcetti*

* Istituto Agrario - Centro Sperimentale - Via E. Mach, 1 - 38010 S. Michele all'Adige (TN) - Italia

** Laboratorio chimico-fisico - Dipartimento Sanità - Provincia Autonoma di Trento - Via Plave, 5 - 38100 Trento - Italia

*** DISTAM - Sezione Industrie Agrarie - Università degli Studi - Via Galvina, 2 - 20133 Milano - Italia (ricevuto il 27.12.94, accettato il 19.01.95)

Riassunto

Mosti (n. = 27) e vini (n. = 32) Müller-Thurgau - prodotti su scala semi-industriale da uve di differenti zone del Trentino (Italia) nella vendemmia 1993 - sono stati analizzati rispettivamente per il contenuto aminoacidico, quello in sostanze volatili ed in alcuni precursori glicosidici.

I mosti sono risultati piuttosto poveri di aminoacidi liberi (\bar{x} = 1135,4 \pm 415,3 mg/L) ed a netta prevalenza di arginina (352,2 \pm 186,5 mg/L) e prolina (304,3 \pm 123,9 mg/L).

I vini hanno mostrato un profilo terpenico delle forme libere caratterizzato dalla dominance di ho-diendiolio (I) (648,5 \pm 238,5 μ g/L), linalolo (52,9 \pm 18,5 μ g/L), ho-trenolo (40,5 \pm 28,4 μ g/L) ed ossido di linalolo piranico *trans* (24,6 \pm 14,8 μ g/L); molto limitati i tenori di geraniolo ed ho-diendiolio (II). Il profilo dei terpeni liberi sostanzialmente conferma precedenti risultati. Rilevanza sensoriale contribuitiva all'aroma floreale dei vini possono avere i contenuti medi di linalolo ed ho-trenolo liberi, l'alcool- β -feniletico (45,6 \pm 13,5 mg/L) ed il 4-vinilfenolo (460 \pm 339 μ g/L), quest'ultimo sempre prevalente sul 4-vinilguaiacolo. Una presenza tendenzialmente elevata è stata registrata per il n-esanolo (271 \pm 568 μ g/L) ed il *trans*-3-esen-1-olo (220 \pm 88 μ g/L). Alcool β -feniletico (r = -0,6971; $\text{prob} > |r|$ = 0,0002) ed acetato di isoamile (r = 0,8008; $\text{prob} > |r|$ = 0,0001) hanno evidenziato correlazioni altamente significative, ma di segno opposto, con gli aminoacidi totali dei mosti.

Il profilo dei terpeni in forma glicosidica - di non significativo apporto potenziale al di là di quello del linalolo - sembrerebbe aprire la via alla possibilità di discriminazione di vini Müller-Thurgau da vini Riesling renano principalmente per l'elevato rapporto, nei primi, dell'ossido di linalolo furanico *trans* sul *cis* nonché per il basso tenore di α -terpineolo e delle sue forme idrossilate, 2-*exo*-idrossicicneolo e 1-p-menten-7,8-diolo. Dal confronto con vini di differente annata prodotti su scala industriale - al di là dei minori contenuti di diversi composti di origine fermentativa nei vini sperimentali - sono emerse rilevanti differenze nel rapporto *trans*-3-/*cis*-3-esen-1-olo.

Summary

Musts (n. = 27) and wines (n. = 32) - produced in experimental scale - of the cv. Müller-Thurgau grown in different areas of Trentino (Italy) in the vintage 1993 were analysed respectively for the free aminoacids and for the volatiles and heterosides content. As for the former, the musts showed a rather low level of them (\bar{x} = 1135 \pm 415,3 mg/L), with arginine (352,2 \pm 186,5 mg/L) and proline (304,3 \pm 123,9 mg/L) in an outstanding position.

In confirmation of previously reported data, free *ho*-diendiol (I) ($648.5 \pm 238.5 \mu\text{g/L}$), linalool ($52.9 \pm 18.5 \mu\text{g/L}$), *ho*-trieneol ($40.5 \pm 28.4 \mu\text{g/L}$) and *trans* p-ryan linalool oxide ($24.6 \pm 14.8 \mu\text{g/L}$) are present in considerable contents, on the contrary geraniol and *ho*-diendiol (II) are at low levels.

Linalool, *ho*-trieneol, 2-phenylethanol ($45.6 \pm 13.5 \text{ mg/L}$) and 4-vinyl-phenol ($460 \pm 339 \mu\text{g/L}$) showed levels at which they prove important for a contribution to the typical floral scent of the Müller-Thurgau wines. High contents of 1-hexanol ($2711 \pm 568 \mu\text{g/L}$), *trans* 3-hexen-1-ol ($220 \pm 88 \mu\text{g/L}$) and a significant, negative correlation ($r = -0.6871$; $\text{prob} > |r| = 0.0002$) between 2-phenylethanol in wines and total aminoacids level in musts were observed; on the contrary, a significant but positive correlation for isoamyl acetate ($r = 0.8008$; $\text{prob.} > |r| = 0.0001$) was observed.

A discrimination between Müller-Thurgau and Riesling wines based on the bound terpenes seems viable observing, for the former, the high ratio of *trans* to *cis* p-ryan linalool oxide and the low contents of α -terpineol and its derivatives, 2-*exo*-hydroxy-1,8-cineol and p-menth-1-ene-7,8-diol. Compared to commercial wines of a different vintage – besides the lower contents of ethyl esters, acetates and 2-phenylethanol – the experimental wines showed interesting differences in the ratio *trans* 3- to *cis* 3-hexen-1-ol.

Parole chiave: Müller-Thurgau, profilo aromatico, terpeni glicosidati, aminoacidi.
Key words: Müller-Thurgau, aroma profile, bound terpenes, aminoacids.

Introduzione

La varietà Müller-Thurgau – normalmente considerata come risultato di un incrocio di Riesling renano con Silvaner, o comunque derivata dal primo (Büschler et al., 1994) – è tipica dell'area viticola centro europea di lingua tedesca. Qualora allocata in ambienti climaticamente contaccanti, essa consente di ottenere vini fini caratterizzati da un gradevole e non stucchevole aromaticità floreale, simile a quella del Riesling renano e talora associata a piacevoli sensazioni olfattive "verdi" (Falcetti et al., 1990).

In Italia tale varietà ha trovato condizioni ambientali atte a consentire l'espressione delle sue caratteristiche qualitative principalmente nel Trentino-Alto Adige: in Trentino in particolare è andata diffondendosi negli ultimi vent'anni, interessando pressoché esclusivamente le zone collinari al di sopra dei 300 m s.l.m. e sino al limite estremo della viticoltura, anche in considerazione della sua epoca di maturazione piuttosto precoce. La superficie vitata, raddoppiata nell'ultimo decennio, attualmente si aggira attorno ai 400 ettari – localizzati soprattutto nelle valli di Cembra, nell'area collinare a nord-est di Trento, sul conoide di Faedo e, più a sud, in Vallagarina sulle colline circosanti Rovereto – che forniscono 45-50000 quintali di uva di buona remunerazione per i viticoltori e che rappresentano circa il 4% della produzione provinciale. Per alcune delle zone sopra citate sono stati completati o sono attualmente in corso progetti di valorizzazione dei vini attuati attraverso studi di vocazionalità zonale (Falcetti et al., 1994) affrontati su base principalmente viticolo-agronomica.

L'interesse verso un approfondimento chimico-enologico che contribuisca a spiegare le peculiarità e la variabilità aromatica dei vini, congiuntamente alla possibilità che, sinergicamente, si possano aumentare le ricadute applicative degli studi di zonazione sul territorio, sono le motivazioni alla base di questo lavoro sul Müller-Thurgau trentino. In esso si presentano i risultati relativi al quadro compositivo analitico dei composti terpenici sia in forma libera che glicosidica, nonché di quelli fermentativi e fermentativi dei vini della vendemmia 1993, confrontandoli con casistiche relative ad annate prece-

dent (Versini et al., 1985a; Versini et al., 1985b). Alcuni dei composti di origine fermentativa, inoltre, vengono messi in relazione al contenuto degli aminoacidi presenti nei mosti.

Materiali e metodi

Tecnica enologica

32 partite di uve – ciascuna di 80-100 kg, in ottimo stato sanitario e provenienti da diverse zone della Val di Cembra, del conoide di Faedo, delle colline di Meano e di Telve Valsugana – sono state raccolte a maturazione tecnologica nel corso della vendemmia 1993. Dopo alcune ore di sosta in cella frigo a 10-12 °C, sono state lavorate in condizioni rigorosamente standardizzate presso la Cantina di Microvinificazione dell'Istituto Agrario di San Michele all'Adige. I mosti sono stati ottenuti per pigiadiripatura, pressatura (2,5 bar), sofitazione e decantazione statica a freddo senza uso di coadiuvanti, mostrando alla fine di quest'ultima operazione livelli di solidi sospesi inferiori all'1% (3 min. x 5000 rpm), standard questo utilizzato da una delle principali cantine di produzione di vini Trentino Müller-Thurgau. Otto campioni sono derivati da brevi fasi macerative in prefermentazione; in nessun caso comunque sono state superate rese in mosto (L/kg) del 70%.

I mosti sono stati inoculati con lieviti selezionati alla dose di 20 g/hL ed i vini, appena giunti a seccochezza, sono stati travasati e conservati a 5 °C fino all'imbottigliamento sterile, al fine di evitare la fermentazione malolattica.

Analisi degli aminoacidi liberi nei mosti sfecciati

Si è utilizzato un sistema modulare HPLC, Waters, composto di un campionatore automatico WSP 712 (flusso 0,4 mL/min), due fornetti – uno per la colonna di separazione mod. P/N 80002 (temperatura: 62 °C) e l'altro per la spirale di reazione (temperatura: 105 °C) – una pompa per nitrina mod. Heldex (flusso 0,2 mL/min), un detector nel visibile a lunghezza d'onda variabile con letture a 570 nm ed a 500 nm in contemporanea, un programmatore di gradiente ed un integratore MOD 740. Il campione viene diluito 5-10 volte con tampone acetato a pH 4,0. Il gradiente di eluzione si ottiene per miscelazione automatica di tamponi litio a pH 2,2 e pH 10,2.

Estrazione ed analisi GC dei composti volatili

I vini – nella misura di 100 mL, aggiunti di 250 $\mu\text{g/L}$ di 2-ottanolo come standard interno – sono percolati su resina XAD-2 allo scopo di separare i composti in forma libera da quelli in forma glicosidica, secondo il metodo proposto da Gunata et al. (1985) modificato impiegando come eluente per i primi la miscela pentano/cloruro di metilene, 2:1, v/v, (90 mL), per i secondi acetato di etile/metanolo, 9:1, v/v, (80 mL) (Versini et al., 1992a). La frazione legata, concentrata a seccochezza, è posta a reagire per 12 ore a 40 °C con enzima Rohapect C (Röhm, Darmstadt) in 3 mL di tampone citrato a pH 5, aggiunta dello standard interno succitato e quindi estratta per 3 volte con 3 mL di pentano/cloruro di metilene. Tutti i composti vengono valutati come 2-ottanolo, eccetto i dioli quantificati come 2,6-dimelil-3,7-octadien-2,6-diolo (*ho*-diendiol I).

Il metanolo, gli alcoli superiori, l'acetaldeide e l'acetato di etile sono determinati tramite iniezione diretta su colonna impaccata del distillato 1:1, v/v, del vino a pH 7 (Gabri et Salvagiotto, 1980).

Per ulteriori dettagli sulle condizioni analitiche e sulla conferma identificativa e dosaggio di alcuni composti in GC-MS – in particolare dell'ossido di linalolo furanico *trans* in forma libera – si rimanda a precedenti lavori (Versini et al., 1987). Le analisi dei composti volatili sono state effettuate entro l'inverno successivo alla vendemmia, su campioni di vino conservati a 5 °C dalla fine della fermentazione alcolica.

Risultati e discussione

Profilo aminoacidico dei mosti

Dall'analisi dei mosti disponibili per l'annata 1993, campionati alla sfociatura, è emerso un contenuto medio di aminoacidi liberi ($n = 27$) pari a 1135 mg/L con una deviazione standard di 415 mg/L ed un tenore in azoto ammonico ($n = 20$) di 26.2 ± 12.9 mg/L. Tali valori – da confermare con i dati delle prossime vendemmie al fine di pesare la variabilità annuale – sembrano comunque abbastanza bassi e ben lontani sia da quelli di Rapp et Reuther (1971) sia da quelli rispettivamente di 2089 ± 452.2 e di 81 ± 33.3

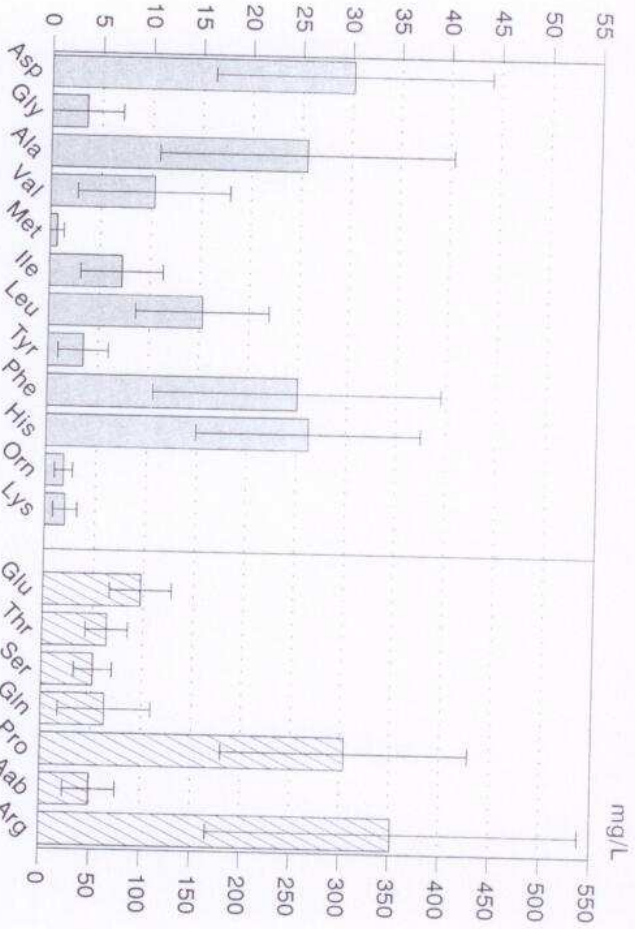


Fig. 1. Profilo aminoacidico di mosti della varietà Müller-Thurgau del Trentino, vendemmia 1993; media ($n = 27$) e deviazione standard.

(Legenda: **Asp** = acido aspartico/aspartic acid; **Gly** = glicina/glycine; **Ala** = alanina/alanine; **Val** = valina/valine; **Met** = metionina/methionine; **Ile** = isoleucina/isoleucine; **Leu** = leucina/leucine; **Tyr** = tirosina/tyrosine; **Phe** = fenilalanina/phenylalanine; **His** = istidina/histidine; **Orn** = ornitina/ornithine; **Lys** = lisina/lysine; **Glu** = acido glutammico/glutamic acid; **Thr** = treonina/threonine; **Ser** = serina/serine; **Gln** = glutammico/glutamine; **Pro** = prolina/proline; **Aab** = acido γ -aminobutirico/ γ -aminobutyric acid; **Arg** = arginina/arginine).

mg/L registrati da alcuni di noi per 76 mosti *Chardonnay* base spumante del Trentino (Seeber et al., 1991), equamente ripartiti nel triennio 1986-88 ed il cui livello di maturazione, espresso attraverso il contenuto zuccherino, era sostanzialmente comparabile con quello dei *Müller-Thurgau* 1993.

Il profilo aminoacidico dei *Müller-Thurgau* (fig. 1) ha fatto registrare la netta prevalenza di arginina e prolina sugli altri aminoacidi, con la prima in quantità media di poco superiore alla seconda, ma con maggiore deviazione standard. In base a quanto a tutt'oggi disponibile nella nostra banca dati, tale profilo sembrerebbe simile a quello dei *Riesling* (fig. 2), ma con alcune diversità rispetto a quanto riportato da Rapp (1989). Dal confronto con i succitati dati relativi agli *Chardonnay* (fig. 3) – e con tutte le precauzioni che un siffatto confronto richiede in conseguenza delle differenze tra annate e zone – emerge per quest'ultima varietà, al di là di un fatto quantitativo in particolare a carico della prolina che incrementa con la maturazione (Lunelli, 1993), l'elevato contenuto di alanina (ca. nove volte quello dei *Müller*) e di glutammina, quest'ultima in rapporto inverso con l'acido glutammico rispetto a quanto avviene per il *Müller*. Il rapporto prolina/arginina – proposto a fini discriminativi all'interno delle varietà di *Vitis vinifera* da Kliewer (1969, 1970) e recentemente utilizzato come parametro di una certa utilità distintiva su mosti commerciali monovarietali americani (Huang et Ough, 1991) – è risultato uguale a 2.73 per lo *Chardonnay* ed uguale a 0.86 per il *Müller*; in questo il vitigno tedesco appare più simile ai mosti della varietà *Sauvignon blanc*, almeno in base a quanto ripor-

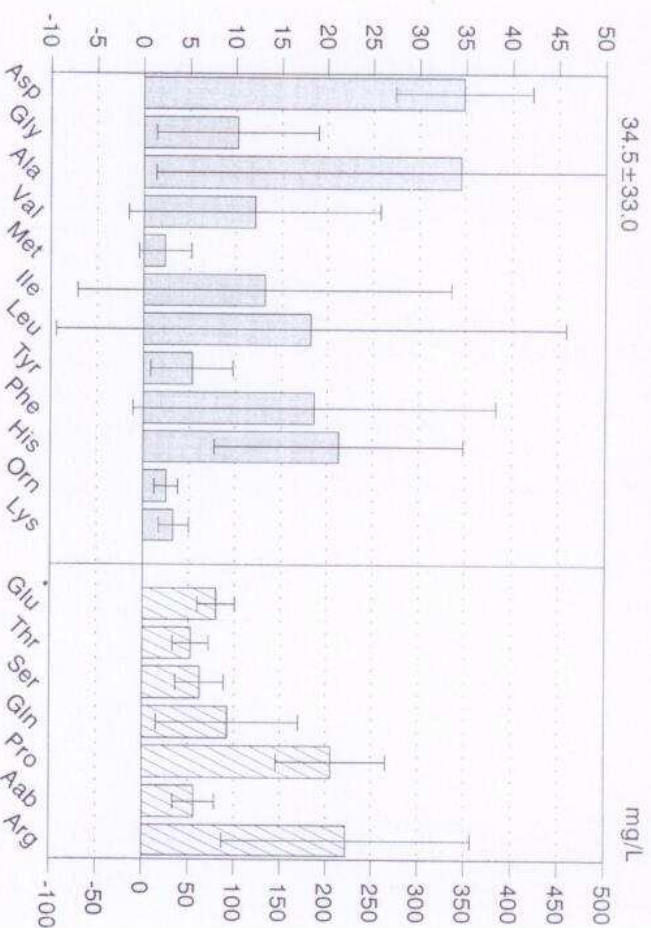


Fig. 2. Profilo aminoacidico di mosti della varietà Riesling renano del Trentino; media ($n = 8$) e deviazione standard.

Fig. 2. Amino acids profile of musts of the cv. Rhine Riesling grown in Trentino (Italy); mean ($n = 8$) and standard deviation.

(Legenda: vedi Fig. 1/see Fig. 1)

tato nell'appena citato studio americano le cui diverse casistiche riportate su *Chardonnay* concordano, di volta in volta, con quanto anche da noi osservato e con il valore di 4,19 ricavabile dai dati di Lunelli (1993). Tale parametro – così come avviene peraltro anche per la glutammina – risulta comunque influenzato in modo notevole anche dal livello di concimazione azotata (Rapp, 1989).

Il profilo dei mosti di *Müller-Thurgau* – espresso per "famiglie di aminoacidi" raggruppate per comunanza delle vie biosintetiche (Lehringer, 1975; Cantagrel et al., 1982) – evidenzia in particolare la sostanziale equivalenza quantitativa delle famiglie della serina e dell'aspartico (fig. 4).

Composti varietali in forma libera e glicosidica

Il profilo terpenico medio delle forme libere (fig. 5) presenta tutte le caratteristiche già riportate da Rapp et al. (1981) e Rapp et Güntert (1985) relativamente al gruppo di varietà a "tipologia *Riesling renano*". Si può rilevare in particolare la marcata dominanza del *ho-diendiolo* (I) su tutti i composti e secondariamente la rilevanza del *linalolo*, dell'*ho-trienolo* e dell'*ossido di linalolo piranico trans*, con tenori medi in sintonia con quelli riscontrati sia su una limitata casistica di *Müller-Thurgau* tedeschi delle annate 1979-1980 (Versini et Dalla Serra, 1985) che su 7 vini *Müller-Thurgau* trentini, prodotti su scala industriale nel corso della vendemmia 1984 ed originati dalla stessa zona viticola qui consi-

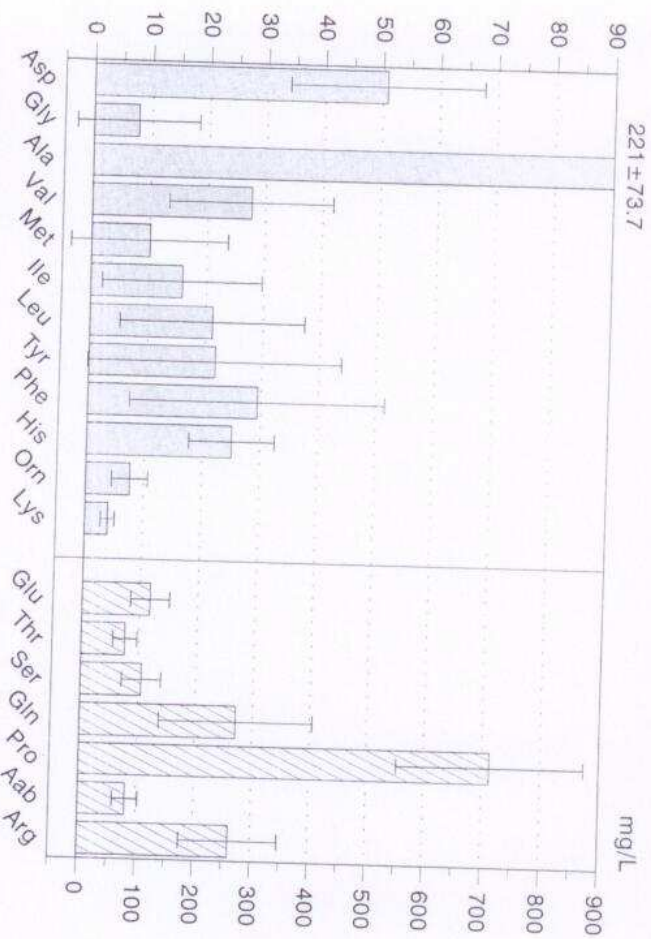


Fig. 3: Profilo aminoacidico di mosti della varietà *Chardonnay* del Trentino; media ($n = 76$) e deviazione standard.

Fig. 3: Amino acids profile of musts of the cv. *Chardonnay* grown in Trentino (Italy); mean ($n = 76$) and standard deviation.

(Legenda: vedi Fig. 1/see Fig. 1)

derata (tab. 1). Si conferma inoltre assai limitata la presenza di geraniolo e di *ho-diendiolo* (II), quest'ultimo a ca. 1/25-1/50 dell'isomero (I) (fig. 5 - tab. 1). Per quanto attiene la possibilità di contributi all'aroma floreale, si può osservare come i livelli di *linalolo* e *ho-trienolo* – rispettivamente a nota floreale-moscato e di tiglio, percettibili a concentrazioni di ca. 100 $\mu\text{g/L}$ (Terrier et al., 1972; Simpson, 1979) – siano mediamente pari a circa la metà di detto valore nei vini 1993 e leggermente più elevati nei vini 1984. E quindi ragionevole ritenere che il loro apporto alla nota floreale complessiva sia realmente fittivo, in quanto presenti ben al di sopra di 1/5 del valore di soglia olfattiva (Meilgaard, 1975). Paragoni con il profilo terpenico libero di vini *Riesling renano*, anche se di altre annate, evidenziano una marcata somiglianza fra le due varietà, come pure con la varietà spagnola *Albariño* (Versini et al., 1982a; Versini et al., 1984b).

Fra le forme legate (fig. 6) si rilevano dominanti l'*ho-diendiolo* (I) (anche se in misura minore che nelle forme libere), l'*ossido furanico trans* (sempre maggiore dell'isomero *cis*), il *linalolo*, il *trans* ed il *cis*-8-idrossilinalolo, ed infine il geraniolo. Queste caratteristiche mostrano ancor più l'affinità di profilo aromatico del vino *Müller-Thurgau* con l'*Albariño* galiziano, ma sembrerebbero consentire – fatto questo di rilevante interesse anche applicativo nella verifica della corrispondenza varietale – la netta discriminazione dal *Riesling renano*, caratterizzati in tal senso sono la dominanza dell'*ossido di linalolo furanico trans* sul *cis*, quella limitata del 8-idrossilinalolo *cis* sul *trans*, ma soprattutto l'esiguità dell' α -terpinolo e delle sue forme idrossilate, 2-*exo*-idrossicimolo (presente in tracce) e 1-*p*-menten-7,8-diole.

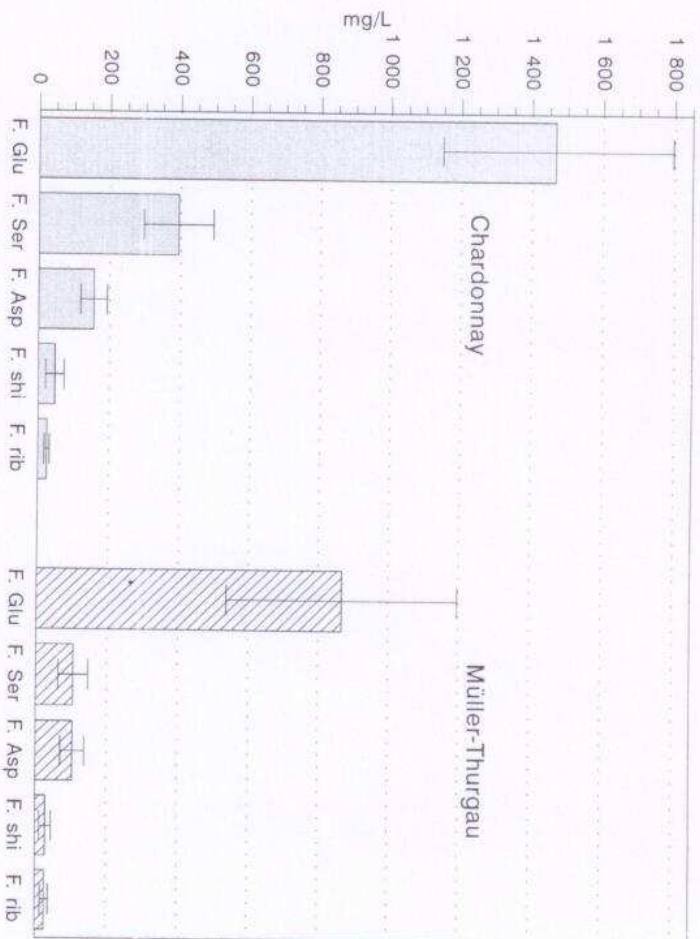


Fig. 4: Aminoacidi dei mosti della varietà *Müller-Thurgau* ripartiti per "famiglie" biosintetiche; media ($n = 27$) e deviazione standard.

Fig. 4: Repartition of the amino acids of *Müller-Thurgau* musts based on their biosynthetic pathways; mean ($n = 27$) and standard deviation.

Composti prefermentativi

In tale classe di sostanze merita particolare attenzione il tenore piuttosto elevato di 1-esanolo in forma libera (tab. 2), fatto questo non imputabile ai pochi vini ottenuti con una qualche macerazione del mosto con le vinacce né alle rese di pressatura che si sono collocate entro intervalli del tutto normali, semmai tendenzialmente più basse rispetto a quelle usuali presso le cantine industriali. I dati riportati in tab. 1 – desunti da un lavoro non pubblicato di Versini et al. (1985b) – nonché quanto riportato da Rapp et al. (1993) e da Versini et al. (1994c), quest'ultimo su grappe monovarietali di Müller-Thurgau, sono in accordo con quanto anche da noi osservato. Si ritiene quindi di poter avanzare motivatamente l'ipotesi che tale fatto si configuri come carattere di specificità per la varietà in oggetto.

È risultata essere sensibilmente elevata anche la concentrazione media del trans-3-esen-1-olo in forma libera (tab. 2), pari a ca. 220 µg/L e di gran lunga superiore a quella del cis-3-esen-1-olo (ca. 64 µg/L). L'elevato tenore di trans-3-esen-1-olo – per

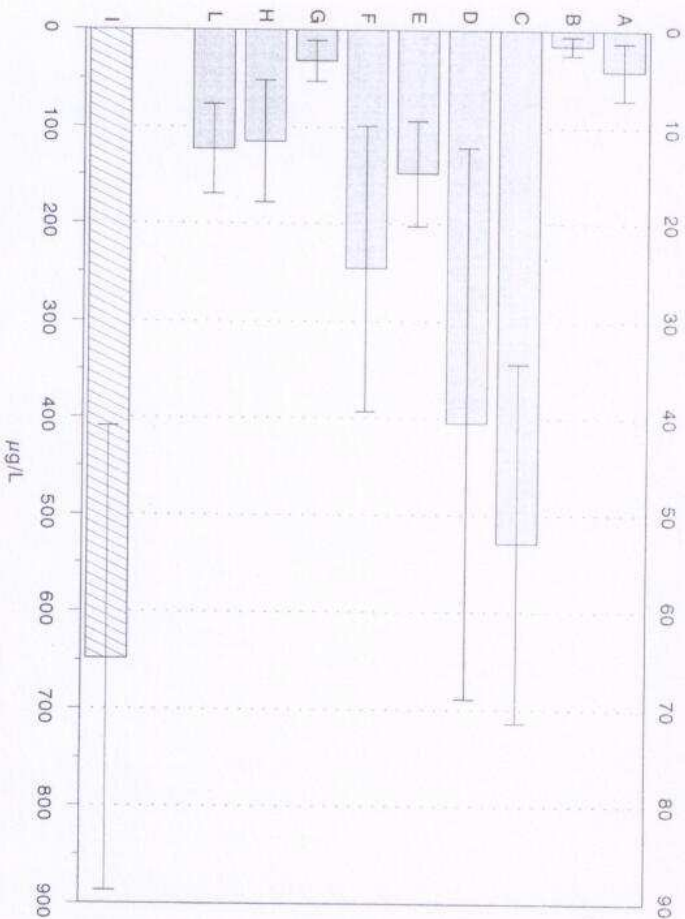


Fig. 5. Terpeni in forma libera (µg/L) nei vini Müller-Thurgau del Trentino, vendemmia 1993; media (n. = 32) e deviazione standard.

Fig. 5. Free terpenes (µg/L) in Müller-Thurgau wines produced in Trentino (Italy) in the vintage 1993; mean (n. = 32) and standard deviation.

(Legenda: **A** = ossido di linalolo turanico trans/trans turan linalool oxide; **B** = ossido di linalolo turanico cis/cis turan linalool oxide; **C** = linaliolilinalcol; **D** = ho-tienolo/ho-tienol; **E** = α-terpineolo/α-terpineol; **F** = ossido di linalolo piranico trans/trans piran linalool oxide; **G** = ossido di linalolo piranico cis/cis piran linalool oxide; **H** = geraniolo/geraniol; **I** = ho-diendiol (I)/ho-diendiol (I); **L** = ho-diendiol (II)/ho-diendiol (II); **M** = 8-OH-linalolo trans/trans 8-OH linalool; **N** = 8-OH-linalolo cis/cis 8-OH linalool; **O** = 1-p-menthen-7,8-diolol-p-menth-1-ene-7,8-diolol).

quanto normalmente ritenuto un alcool a nota olfattiva "verde" – non sembra giustificare, sulla base di test di aggiunta di tale sostanza in dosi crescenti a vini "aromaticamente neutri", la nota "vegetale-leggermente da ridotto" riscontrata in vini Müller. Il ruolo sensoriale del cis-3-esen-1-olo, seppur maggiormente caratterizzato dalle note "verde-speziale-dolce" rispetto all'isomero trans (Hatanaka et al., 1992 in Hatanaka, 1993), non è stato da noi indagato, anche perché si situa su livelli riscontrati per diversi altri vini bianchi monovarietali, Charconnay in primo luogo (Seeber et al., 1991).

I dati relativi al trans-3-esen-1-olo, in forma libera, dei vini di produzione industriale della vendemmia 1984 (tab. 1) non sono in accordo con quelli dei vini della vendemmia 1993 ottenuti su scala semi-industriale (tab. 2). Nei primi infatti il tenore del suddetto composto si situa su valori nettamente più bassi e sostanzialmente dello stesso ordine di grandezza, semmai lievemente minore, di quello del corrispondente isomero cis. Quest'ultimo è invece presente in concentrazioni all'incirca doppie nei vini '84 rispetto a quelli '93.

È noto che il contenuto di tali composti – originatisi in fase ossidativa a partire principalmente dai galattosidilgliceridi delle bucce (Bayonove et al., 1987) – è legato fortemente ai tempi ed alle modalità di lavorazione delle uve e di trattamento dei mosti (Cordonnier et Bayonove, 1981; Joslin et Ough, 1978). Poiché però i dati del melanolo (tab. 1), così come quelli dell'esanolo, sembrerebbero indicare – in quanto mediamente un

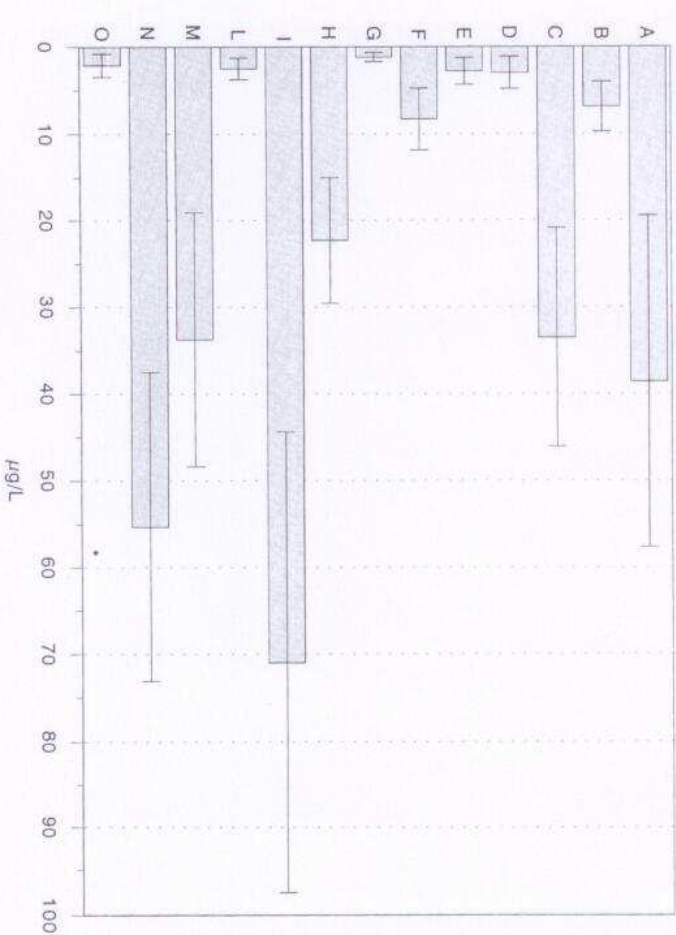


Fig. 6. Terpeni in forma glicosidata (µg/L) nei vini Müller-Thurgau del Trentino, vendemmia 1993; media (n. = 32) e deviazione standard.

Fig. 6. Bound terpenes (µg/L) in 32 Müller-Thurgau wines produced in Trentino (Italy) in the vintage 1993; mean and standard deviation.

(Legenda: vedi Fig. 5/see Fig. 5)

pò più elevati — una equivalenza o semmai una più energica azione meccanica e di pressatura sui mosti da cui si sono ottenuti i vini '84, si è propensi a ritenere che le differenze riscontrate tra i prodotti su scala industriale e semi-industriale potrebbero essere ascritte ai tempi degli interventi tecnologici ed alle temperature alle quali tali interventi

Tabella 1. Composti volatili in vini Müller-Thurgau (n = 7) prodotti su scala industriale nella vendemmia 1994.

Composti volatili/volatile compounds (µg/L)	Media/mean	Dev. st./std. dev.	MAX	MIN
metanolo/methanol (mg/L)	55.1	6.3	65.7	47.5
1-propanolo/1-propanol (mg/L)	32.1	3.5	36.5	26.5
2-metil-1-propanolo/2-methyl-1-propanol (mg/L)	126.4	14.3	152.0	109.5
2-metil-1-butanol/2-methyl-1-butanol (mg/L)	40.2	6.6	55.0	32.0
3-metil-1-butanol/3-methyl-1-butanol (mg/L)	161.3	31.6	235.0	132.0
alcooli superiori/higher alcohols (mg/L)	350.0	47.7	468.0	306.0
acetaldeide/acetalddehyde (mg/L)	41.6	9.0	58.1	28.0
acetato di etile/ethyl acetate (mg/L)	45.6	5.3	51.5	36.0
acetato di isobutile/isobutyl acetate	511	73	610	432
acetato di isoamile/isoamyl acetate	6220	920	782	515
acetato di etil/ethyl acetate	899	145	1130	787
acetato di 2-feniltile/2-phenylethyl acetate	3910	578	4930	3120
esteri acetici/acetates	11545	1165	13969	10492
butirrato di etile/ethyl butyrate	356	54	414	294
essanoato di etile/ethyl hexanoate	598	60	640	473
ottanoato di etile/ethyl octanoate	1347	194	1500	1060
decanoato di etile/ethyl decanoate	530	106	662	380
esteri etilici/ethyl esters	2826	319	3134	2263
acido esanoico/hexanoic acid (mg/L)	4.07	1.00	5.91	2.81
acido ottanoico/octanoic acid (mg/L)	11.80	1.93	14.79	8.30
acido decanoico/decanoic acid (mg/L)	5.29	0.98	7.00	4.03
acidi grassi/fatty acids (mg/L)	21.16	3.82	27.70	15.14
1-esanolo/1-hexanol	3050	360	3480	2615
trans 3-essen-1-ol/trans 3-hexen-1-ol	96.7	25.2	116.0	56.0
cis 3-essen-1-ol/cis 3-hexen-1-ol	119.9	18.8	158.0	103.0
alcol benzilico/benzyl alcohol	85.0	11.7	108.0	70.0
2-feniltanolo/2-phenylethanol (mg/L)	111.9	32.4	175.6	83.0
4-viniltanolo/4-vinylphenol	346	76	478	259
4-vinilguaiacolo/4-vinylguaiacol	120	22	156	88
ossido di linatolo fur. cis/cis fur. linatol oxide	3.0	1.2	4.3	2.7
linatolo/linatol	60.5	17.2	82	40.5
ho-trienolo/ho-trienol	52.3	11.1	70	33.5
α-terpeneolo/α-terpeneol	14.7	4.8	20	7.6
ossido di linatolo pir. trans/trans pyr. linatol oxide	14.7	2.7	19.5	11.5
ossido di linatolo pir. cis/cis pyr. linatol oxide	1.6	0.6	2.5	0.9
geraniolo/geraniol	8.1	0.45	9.0	7.5
ho-diendiol (I)/ho-diendiol (I)	598	228	940	380
ho-diendiol (II)/ho-diendiol (II)	24.0	10.8	31.5	14.5

vengono effettuati. In particolare, il tempo intercorrente tra l'ottenimento del mosto in seguito alla pressatura ed il momento dell'addizione dell'anidride solforosa potrebbe giocare un ruolo non indifferente sull'attività del pool enzimatico che presiede alla degradazione ossidativa degli acidi polinsaturi a C₁₈. Tale intervallo è infatti particolarmente ri-

Tabella 2. Composti prefermentativi e fermentativi dei vini Müller-Thurgau (n = 32) della vendemmia 1993, sono riportati anche alcuni alcoli in forma legata.

Table 2. Prefermentative and fermentative compounds and bound forms of some alcohols in Müller-Thurgau wines (n = 32) of the vintage 1993.

Composti/Compounds (µg/L)	Media/mean	Dev. st./std. dev.	MAX	MIN
metanolo/methanol (mg/L)	30.2	16.5	76.4	15.9
1-propanolo/1-propanol (mg/L)	21.9	9.3	43.0	7.8
2-metil-1-propanolo/2-methyl-1-propanol (mg/L)	44.0	20.9	97.5	24.0
2-metil-1-butanol/2-methyl-1-butanol (mg/L)	34.3	7.8	52.7	18.5
3-metil-1-butanol/3-methyl-1-butanol (mg/L)	183.2	31.8	280.3	104.0
alcooli superiori/higher alcohols (mg/L)	283.4	50.4	426.4	168.5
acetaldeide/acetalddehyde (mg/L)	32.9	6.4	45.0	23.0
acetato di Etil/ethyl acetate (mg/L)	29.4	7.8	64.0	19.5
acetato di isobutile/isobutyl acetate	57	34	146	10
acetato di isoamile/isoamyl acetate	1713	723	3696	400
acetato di etil/ethyl acetate	345	119	593	125
acetato di 2-feniltile/2-phenylethyl acetate	428	167	909	220
esteri acetici/acetates	2544	956	4940	822
butirrato di etile/ethyl butyrate	138	42	228	24
essanoato di etile/ethyl hexanoate	579	135	884	378
ottanoato di etile/ethyl octanoate	638	152	1036	408
decanoato di etile/ethyl decanoate	131	47	252	45
esteri etilici/ethyl esters	1487	343	2341	981
acido esanoico/hexanoic acid (mg/L)	2.79	0.68	4.75	1.85
acido ottanoico/octanoic acid (mg/L)	5.77	1.53	10.05	3.56
acido decanoico/decanoic acid (mg/L)	2.04	0.64	3.72	1.09
acidi grassi/fatty acids (mg/L)	10.60	2.82	18.52	6.81
1-esanolo/1-hexanol (f)	2711	568	4003	2022
1-esanolo/1-hexanol (b)	74.1	32.3	140.0	23.9
trans 3-essen-1-ol/trans 3-hexen-1-ol (f)	220.1	88.3	404.4	72.2
trans 3-essen-1-ol/trans 3-hexen-1-ol (b)	1.9	1.1	5.1	0.2
cis 3-essen-1-ol/cis 3-hexen-1-ol (f)	63.9	22.0	105.3	25.8
cis 3-essen-1-ol/cis 3-hexen-1-ol (b)	11.6	6.4	27.2	3.7
trans 2-essen-1-ol/trans 2-hexen-1-ol (b)	31.3	19.4	68.1	9.4
alcol benzilico/benzyl alcohol (f)	48.7	22.8	104.5	17.7
alcol benzilico/benzyl alcohol (b)	168.1	40.1	237.4	101.7
2-feniltanolo/2-phenylethanol (f)	4565.1	13475	73292	20800
2-feniltanolo/2-phenylethanol (b)	247.3	98.8	463.9	94.2
4-viniltanolo/4-vinylphenol	460	339	1225	60
4-vinilguaiacolo/4-vinylguaiacol	62	38	191	9

f = forma libera/free form b = forma legata/bound form

doto nelle prove su scala semi-industriale e decore in una fase in cui il mosto è già a ca. 10-12 °C (nelle trafilie da noi prescelte viene condizionata la temperatura delle uve), mentre su scala industriale si è soliti refrigerare successivamente il mosto. L'andamento relativo degli esenoli — riscontrato anche in Chardonnay (Lunelli, 1993) — è meritevole di ulteriori approfondimenti, anche al fine di oggettivare le differenze tra "macro" e "micro" vinificazioni che i tecnici talora imputano semplicisticamente alla dimensione dei serbatoi.

Tra gli alcoli insaturi a C₆ in forma legata (tab. 2) prevale il *trans* 2-esen-1-olo ed il rapporto *trans* 3-esen-1-olo/cis-3-esen-1-olo, pari a 0,16, risulta sostanzialmente invertito rispetto a quello delle corrispondenti forme libere e derivato da concentrazioni originarie decisamente inferiori.

Composti fermentativi

In tab. 2 sono riportati tra gli altri — e raggruppati per analogia biosintetica — anche composti fermentativi potenzialmente influenzanti la nota fruttata o floreale del prodotto. Si può notare un valore medio per l'alcool β -fenilettilico costantemente in prossimità o al di sopra della sua soglia di contributo olfattivo (Melgaard, 1975): tale sostanza — caratterizzata da un sentore "di rosa" — può indiscutibilmente contribuire alla nota floreale generale dei vini Müller-Thurgau, sinergizzando con una parte della componente terpenica libera già citata. Queste affermazioni sono ulteriormente avvalorate dai dati di tab. 1 relativi all'annata 1984, nella quale si osservano — a fianco di contenuti di linalolo sostanzialmente comparabili tra le due annate (fig. 5) — tenori in alcool β -fenilettilico addirittura doppi rispetto a quelli dell'annata 1993. Il livello di acetati di alcoli superiori (tab. 2) è risultato essere non particolarmente elevato, fatto questo non in sintonia con i dati analitici ottenuti su scala industriale e riportati in tab. 1. L'utilizzo, su buona parte dei mosti 1993, di un lievito *Saccharomyces cerevisiae* r.1. bayanus potrebbe aver parzialmente limitato la sintesi di tali composti fermentativi; tuttavia tale fatto da solo non giustifica sufficientemente i bassi contenuti registrati, anche perché i pochi campioni derivanti da inoculi con un diverso ceppo di *Sacch. cerevisiae* non hanno dato risultati migliori.

Così come già osservato per il 2-feniletanolo e per gli acetati, anche per gli esteri e per gli acidi grassi il contenuto nei vini della vendemmia '93, ottenuti su scala industriale (tab. 2), è inferiore rispetto a quello medio registrato per i vini in scala industriale (tab. 1).

Messi ognuno singolarmente in relazione con il contenuto totale in aminoacidi dei mosti — così com'era già emerso in uno studio su vini Chardonnay base spumante del Trentino di tre annate (Versini et al., 1992b) — sia l'acetato di isoamile dei vini Müller-Thurgau del '93 che l'alcool β -fenilettilico sono risultati correlati in modo altamente significativo, ma con segno positivo il primo ($r = 0,8008$; prob. $> |r| = 0,0001$) e negativo il secondo ($r = -0,6871$; prob. $> |r| = 0,0002$); anche il *n*-propanolo è risultato correlato positivamente con il tenore aminoacidico ($r = 0,7748$; prob. $> |r| = 0,0002$).

Queste osservazioni — di per sé non del tutto nuove e recentemente discusse in una review (Rapp et Versini, 1991) — sono meritevoli di ulteriori approfondimenti e riportato ad aspetti varietali: si ritiene comunque che il livello di produzione degli acetati potrebbe essere modificato in senso più simile allo Chardonnay apportando ai mosti dell'acido in forma ammoniacale ed aggiungendo ad essi anche della tiamina. Quest'ultima in particolare può contribuire anche a mantenere più elevato il tenore aminoacidico dei vini (Versini et al., 1982; Margheri et al., 1984; Margheri et al., 1986; Versini et al., 1994a). Fra i composti fermentativi — anche se non propriamente derivanti da glicolisi — va evidenziata una frequente ed elevata presenza di 4-vinilfenolo, mediamente superio-

re alla sua soglia olfattiva (Chatonnet, 1993) riportata attorno ai 400 $\mu\text{g/L}$, ed in concentrazione dominante su quella del 4-vinilguaiacolo. Benché i contenuti del 4-vinilfenolo siano destinati a diminuire entro un lasso di tempo relativamente breve, essi potrebbero comunque contribuire alla nota floreale-speziata-da-ginestra già osservata, ed imputata allo stesso composto, in Chardonnay da raccolta tardiva (Versini et al., 1989). Sia interventi marcatamente ossidativi sui mosti (Nicolini et al., 1990) sia trattamenti degli stessi con PVP o con nuovi polimeri vinilimidazolici ad attività demetalizzante (Mattioli et al., 1994), così come anche l'uso di lieviti Pdf-1 (Grando et al., 1992), possono limitare la produzione di tali fenoli volatili.

Conclusioni

Questa prima consistente indagine su vini Müller-Thurgau italiani prodotti in Trentino su scala semi-industriale, se da un lato ha evidenziato similitudini nel profilo dei composti terpenici liberi con quello di produzioni extrazonali sia della stessa che di altre varietà, Riesling in primo luogo, dall'altro ha permesso di osservare alcuni aspetti compositivi peculiari legati in particolare al profilo degli agliconi da eterosidi terpenici. Sono stati riscontrati inoltre elevati tenori di 1-esanolo — ai quali si ritiene di poter attribuire un certo carattere di specificità varietale — e di *trans* 3-esen-1-olo, questi ultimi meritevoli di ulteriori approfondimenti.

A fronte, inoltre, di un livello piuttosto ridotto di aminoacidi nei mosti, si è osservato un limitato contenuto in acetati nei vini, accanto ad un livello, viceversa, importante di alcool β -fenilettilico. La concentrazione di quest'ultima sostanza è tale da contribuire alla nota floreale determinata principalmente dai contenuti di linalolo ed ho-trenolo in forma libera: i rilevanti tenori di 4-vinilfenolo potrebbero sinergizzare con detti composti esaltando la componente olfattiva citata.

Il quadro aminoacidico dei mosti è risultato caratterizzato dalla netta prevalenza di arginina e prolina.

Un eventuale conferma degli aspetti compositivi osservati apre la strada a possibilità di discriminazione tra vini Riesling renano e Müller-Thurgau e lascia ipotizzare interventi di tecnica enologica varietalmente mirati ed atti ad una miglior gestione della sintesi di alcuni composti volatili.

Riferimenti bibliografici

1. BAYONOVE C., ROUFET M., CORDONNIER R. (1987). Données sur les précurseurs d'arôme pré-fermentaire: cas des acides gras insaturés du raisin. Proc. Int. Symp. "The aromatic substances in grapes and wines", S. Michele a/A (Italy), June 25-27, 1987. A. Scienza & G. Versini eds, pp. 93-112.
2. BUSCHER N., ZYPRIAN E., BACHMANN O., BLAICH R. (1994). On the origin of the grapevine variety Müller-Thurgau as investigated by the inheritance of random amplified polymorphic DNA (RAPD). Vitis, (33, 1): 15-17.
3. CANTAGHEL R., SYMONDS P., CARLES J., LABLANQUE O., PROTOCH C. (1982). Composition en acides aminés au motif en fonction du cépage et de la technologie et son influence sur la qualité du vin. Sci. Aliments, (2), n. Hors série, 1: 109-142.
4. CHATONNET P. (1993). Analyse des phénols volatils et des composés soufrés des vins par chromatographie en phase gazeuse. In: Les acquisitions récentes en chromatographie du vin, B. Doney ed., Tec&Doc, Paris, pp. 121-149.
5. CORDONNIER R., BAYONOVE C. (1981). Etude de la phase préfermentaire de la vinification: extraction et formation de certains composés de l'arôme: cas des terpénols, des aldéhydes et des alcools en C₆. Comiss. Vigne Vin, (15, 4): 269-286.

6. FALCETTI M., IACONO F., SCIENZA A., PINZAUTI S. (1990). Un exemple du zonage en Italie du nord: influence sur les vins. *Bull. O.I.V.*, (715-716): 741-759.
7. FALCETTI M., COSTANTINI E.A.C., PORRO D., SCIENZA A. (1994). La zonazione del vigneto trentino. *Considerazioni sull'attuale stato delle indagini e prospettive future*. Relaz. tornata S. Michele alA, Acc. Il. Vite Vino, 6 nov. 1994 (in stampa).
8. GABRI G., SALVAGIOTTO R. (1980). Dosamento gas-cromatografico simultaneo della acetaldide, del metanolo, dell'acetalato e del lattato di etile, e degli alcoli superiori nei distillati alcolici. *Vini d'Italia*, (XXII, 124): 37-43.
9. GRANDO M.S., VERSINI G., NICOLINI G. (1992). Use of *S. cerevisiae* strains producing different volatile phenols content in Gewürztraminer wine. *Att. Symp. L'allemand - Sensory contribution of yeasts to wine*. Wissenschaften/Wachau, Austria, 21-24 maggio 1992.
10. GUNATA Y.Z., BAYANOVE C., BAUMES R., CORDONNIER R. (1985). The aroma of grapes. *J. Chromatography*, (331): 83-90.
11. HATANAKA A., KAJIWARA T., HORINO H., NOKUCHI K. (1992). Z. Naturforsch., (47C): 183.
12. HATANAKA A. (1993). The biogeneration of green odour by green leaves. *Phytochemistry*, (34, 5): 1201-1218.
13. HUANG Z., OUGH C.S. (1991). Amino acid profiles of commercial grape juices and wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, (42, 3): 261-267.
14. JOSLIN W.S., OUGH C.S. (1978). Cause and fate of certain C6 compounds formed enzymatically in macerated grape leaves during harvest and wine fermentation. *Am. J. Enol. Vitic.*, (29, 1): 11-17.
15. KLEWER W.R. (1969). Free amino acids and other nitrogenous substances of table grape varieties. *J. Food Sci.*, (34, 166-174).
16. KLEWER W.R. (1970). Free amino acids and other nitrogenous fractions in wine grape. *J. Food Sci.*, (35): 17-21.
17. LEHNINGER A.L. (1975). *Biochimica*. Ed. Zanichelli, 2^a ed., Bologna.
18. LUNELLI M. (1993). Studio sull'aroma dei vini spumanti "classici": approfondimento di alcuni aspetti contribuitivi varietali, ambientali e tecnologici. Tesi Laurea Scienze Agrarie, Univ. degli Studi, Milano.
19. MARGHERI G., VERSINI G., GIANOTTI L., PELLEGRINI R. (1984). Fattori di qualità dei vini bianchi giovani: influenza dell'azoto assimilabile dei mosti e dei componenti aromatici dei vini. *Riv. Soc. It. Sci. Alimentar.*, (13, 5): 401-412.
20. MARGHERI G., VERSINI G., PELLEGRINI R., TONON D. (1986). L'azoto assimilabile e la tiamina in fermentazione, loro importanza quali fattori di qualità dei vini. *Vini d'Italia*, (28, 3): 71-86.
21. MATTIVI F., NICOLINI G., VERSINI G. (1994). Un nuovo polimero ad azione demetalizzante: risultati di alcune prove applicative sperimentali. *L'Enotecnico*, (30, 10): 75-84.
22. MELGAARD M.C. (1975). Aroma volatiles in beer: purification, flavour, threshold and interaction. In: *Geruch- und Geschmacksstoffe*, F. Drawert ed., H. Carl, Nürnberg, 1975, pp. 211-254.
23. NICOLINI G., MATTIVI F., DALLA SERRA A., AGOSTINI W. (1990). Effetti dell'iperoxigenazione su mosti e vini della vendemmia 1989. *Att. Acc. Il. Vite Vino*, (42): 241-253.
24. RAPP A., REUTHER K.H. (1971). Der Gehalt an freien Aminosäuren in Traubenmosten von gesunden und edelfaulen Beeren verschiedener Rebsorten. *Vitis*, (10, 1): 51-58.
25. RAPP A., KNIPSER W., ENGEL L., HASTRICH H. (1981). Neure Ergebnisse über die Aromastoffe verschiedener Weine. In: *Proc. 6th Int. Oenol. Symp.*, E. Lempfle ed., Intern. Assoc. Winery Technol. Management, Breisach, April 28-30, Mainz, 1981, pp. 137-147.
26. RAPP A., GUNTER M. (1985). Beitrag zur Charakterisierung des Weines der Rebsorte Weißer Riesling. II. Untersuchung der Aromastoffzusammensetzung deutscher Weißweine der Rebsorten Weißer Riesling, Müller-Thurgau und Silvaner. *Vitis*, (24, 3): 138-150.
27. RAPP A. (1989). In: *Chemie des Weines*, Würdig G. & Weller R. eds., Trier, Ulmer, Stuttgart, pp. 76-118.
28. RAPP A., VERSINI G. (1991). Influence of nitrogen compounds in grape on aroma compounds of Ranz ed., *Am. Soc. Enol. Vitic.*, Davis, 1991, pp. 156-164.
29. RAPP A., VOLKMANN C., NIEBERGALL H. (1993). Untersuchung flüchtiger Inhaltsstoffe des Weinaromas: Beitrag zur Sortencharakterisierung von Riesling und Neuzüchtungen mit Riesling-Abstammung. *Vitis*, (32, 3): 171-178.
30. SEEBER R., SFERLAZZO G., LEARDI R., DALLA SERRA A., VERSINI G. (1991). Multivariate data analysis in classification of musts and wines of the same variety according to vintage year. *J. Agric. Food Chem.*, (39, 10): 1764-1769.
31. SIMPSON R.F. (1979). Some important aroma components of white wines. *Food Technol. Austral.*, (31): 516-522.
32. TERRIER A., BODRON J.N., RIBEREAU-GAYON P. (1972). Teneur en composés terpéniques des raisins de Vitis vinifera. *C.R. Acad. Sc., Paris, Paris Sér. D 275*, pp. 941-944.
33. VERSINI G., MARGHERI G., ZAMBONELLI C. (1982). Osservazioni sulle produzioni di componenti volatili per opera di ceppi di lieviti isolati nel Trentino, in prove di fermentazione su mosti di diversa provenienza, trattati in modo differente, anche con aggiunta di tiamina. *Giornata di studio sulla selezione dei lieviti*, C.C.I.A.A., Mostra dei vini, Trento, 14 aprile 1982.
34. VERSINI G., DALLA SERRA A. (1985a). L'influenza della produzione di una per ettaro sulla variazione compositiva in prodotti volatili e fissi del vino: studio analitico sui vini Müller-Thurgau e Riesling renano prodotti presso l'Istituto di Viticoltura ed Enologia di Gelsenheim. *L'Enotecnico*, (21, 2): 127-133.
35. VERSINI G., INAMA S., PERATONER F. (1985b). Risultati dell'applicazione, in vinificazione di uve Müller-Thurgau e Traminer aromatico, di una breve macerazione su vinaccia e, nel caso del Traminer, anche di variazioni del pH del mosto: modificazioni nella componente aromatica e nell'esito organolettrico dei vini. *Giornata di studio S.R.E.A., S. Michele all'Adige*, 23 aprile 1985.
36. VERSINI G., RAPP A., SCIENZA A., DALLA SERRA A., DELL'EUVA M. (1987). Evidence of some glycosidically bound new monoterpenes and nonisoprenoids in grapes. In: "Biolaivor '87: analysis, biochemistry, biotechnology". *Proc. Int. Conf., Würzburg, Germany, Sept. 29-30, 1987*, P. Schreier ed., Berlin, W. de Gruyter, New York, 1988, pp. 161-170.
37. VERSINI G., SCIENZA A., DALLA SERRA A., DELL'EUVA M., MARTIN C. (1989). Rôle du clone et de l'époque de récolte sur l'arome du Chardonnay: aspects analytiques et sensoriels. In: "Actualités oenologiques '89". *C.R. IV Symp. Int. Oenol., Bordeaux*, 15-17 juin 1989, P. Ribèreau-Gayon & A. Lanvaud eds., Dunod, Paris, 1990, pp. 69-74.
38. VERSINI G., RAPP A., DALLA SERRA A. (1992a). Consideration about the presence of free and bound p-menth-1-enediols in grape products. In: "Progress in flavour precursor studies. Analysis, generation and biotechnology". *Proc. Int. Conf., Würzburg, Germany, Sept. 30 - Oct. 2, P. Schreier & P. Winterhalter eds., Allured Publ. Corp., Carol Stream, USA, 1993*, pp. 243-249.
39. VERSINI G., DALLA SERRA A., FALCETTI M., SFERLAZZO G. (1992b). Rôle du clone, du millésime et de l'époque de récolte sur le potentiel aromatique du raisin de Chardonnay. *Revue des Oenologues*, (65, 11): 19-23.
40. VERSINI G., LUNELLI M., SEPIA A., DALLA SERRA A., VOLONTIERO G. (1994a). Produzione di vini base spumante da Chardonnay e Pinot nero. I. Evoluzione degli amino acidi durante la maturazione delle uve e loro variazione in fermentazione in funzione di alcune varianti tecnologiche. *L'Enotecnico*, (in stampa).
41. VERSINI G., ORRIOLS I., DALLA SERRA A. (1994b). Aroma components of Galician Albariño. *Loureira and Godello wines*. *Vitis*, (33, 3): 165-170.
42. VERSINI G., RAPP A., DALLA SERRA A., PICHLER U., RAMPONI M. (1994c). Methyl trans geranate and farnesolate as markers for Gewürztraminer grape skins and related distillates. *Vitis*, (33, 3): 139-142.