

Indagine sulla presenza di scopoletina nelle acqueviti invecchiate del commercio

Study on the presence of scopoletin in commercial wood-aged brandies

F. Mattivi (*), G. Versini (*), S. Sarti ().**

(*) Istituto Agrario Provinciale - S. Michele a/A, Trento

(**) Distilleria di Villa Zarri S.p.A. - Castelmaggiore, Bologna

(ricevuto il 20.4.89, accettato il 24.5.89)

Riassunto

Nell'ambito degli studi relativi alla proposta di un disciplinare per il Brandy Italiano d'Origine, si è voluto indagare la possibilità di impiego del contenuto in scopoletina come fattore capace di fornire utili indicazioni sulle modalità dell'invecchiamento. In questa nota si discutono i risultati analitici su circa 90 acqueviti del commercio, fra le quali Distillati di Vino italiani ed esteri, Whisky e Grappa. E' stata sondata la capacità di tale cumarina nel distinguere tra i diversi prodotti, e si sono notate diverse distribuzioni all'interno dei gruppi in funzione della concentrazione.

Summary

The possibility of using scopoletin contents in distillates as index factors for ageing was sought as a result of studies aimed at establishing the control guide-lines for Italian D.O.C. Brandy. Results derived from 90 commercial brandies among these Italian and Foreign wine distillates, Whiskies, and Grappa are discussed in this paper. The use of this coumarin for product differentiation was tested, and diverse distributions within groups according to its concentration were observed.

Parole chiave: distillati, invecchiamento, Scopoletina.

Key words: *distillates, ageing, Scopoletin.*

Introduzione

Il procedimento di affinamento del Brandy Italiano d'Origine¹ prevede un periodo di permanenza in fusti nuovi di piccole dimensioni, e una maturazione in fusti usati. La determinazione analitica di parametri correlati al tipo di invecchiamento può essere utile per capire in quale fascia vada a collocarsi il Brandy prodotto secondo questo disciplinare, nei confronti degli altri distillati invecchiati, ed eventualmente per proporre dei tenori minimi quali indici di un invecchiamento conforme.

La cessione di scopoletina da parte dei fusti di rovere utilizzati per l'invecchiamento dei distillati ha suggerito di considerare la possibilità di utilizzare la sua concentrazione come indice delle modalità di invecchiamento (Otsuka e Zenibayashy⁴, Tricard et al.⁶, Puech e Moutounet⁵). Si tratta in effetti di una sostanza su cui tutti gli studi effettuati sono concordi nel rilevare un accrescimento nel tempo. Da questi lavori si ricava che il

tenore di scopoletina è legato intimamente con la durata dell'invecchiamento, e che dipende in maniera forse ancora più marcata dall'età della botte. Non è trascurabile secondo Tricard et al.⁶ un possibile apporto dovuto ad aggiunte di estratti di rovere. In una nota precedente degli autori³ si è posto l'accento sul rapido esaurimento delle botti, e si sono stabiliti alcuni valori di riferimento che potranno utilmente servire come base per la discussione dei campioni commerciali.

Materiali e metodi

Si sono presi in esame ed analizzati circa 90 campioni di distillati invecchiati in rovere, prelevati dal commercio, e divisi in sei gruppi descritti in tab. 1.

I distillati vengono filtrati su membrana da 0.2 µm ed iniettati direttamente nel cromatografo. La scopoletina viene dosata con il metodo dello standard esterno, secondo una procedura discussa nella prima parte del lavoro³.

La strumentazione è composta da un Cromatografo Liquido Hewlett Packard 1090 M fornito di campionatore automatico e autoiniettore, con Detector a Fluorescenza Hewlett Packard 1046A. La Colonna è una fase inversa C18 Hypersil ODS 5 µm, di dimensioni 200x2.1 mm, con precolonna di eguale fase, 20x2.1 mm.

Tabella 1: Classificazione dei campioni analizzati

Table 1: Classification of analyzed samples

Denominazione del gruppo	Numero dei campioni	Nazioni di provenienza
<i>Product denomination</i>	<i>Number of samples</i>	<i>Nation of origin</i>
Brandy Italiano	15	Italia
Brandy Estero	10	Albania (2), California (1), Germania (1), Grecia (2), Spagna (4)
Cognac	19	Francia
Armagnac	11	Francia
Whisky	21	Brasile (1), Inghilterra (18), Kentucky (1), Tennessee (1)
Grappa	13	Italia

Risultati e conclusioni

I risultati delle analisi sono stati rappresentati in una serie di diagrammi. Nelle prime due figure compaiono sei istogrammi orizzontali in cui accanto ad ogni campione sono riportate le concentrazioni rilevate di scopoletina. Sull'asse delle concentrazioni sono indicate cinque righe di riferimento, i cui valori sono desunti dalle tabelle 2 e 3, e relative all'analisi di Brandy prodotto secondo il protocollo del Brandy Italiano d'Origine e invecchiato in botti di rovere europeo da 350 litri. In ordine crescente le prime tre linee riportano le concentrazioni medie di scopoletina che si misurano nel distillato dopo una permanenza di 10 mesi in Botte francese al secondo impiego, Botte francese nuova e Botte slavonia nuova, mentre la quarta e quinta riga riguardano l'uso per 20 mesi di Botte fran-

Tabella 2: Tenore medio di scopoletina ($\mu\text{g}/\text{mlAA}$) nel Brandy a pieno grado, in funzione del tempo di permanenza in fusto da 350 litri

Table 2: Scopoletin mean contents ($\mu\text{g}/\text{mlAA}$) in full proof Brandies in relation to ageing time in 350 l casks

Mesi di invecchiamento	Numero e tipo delle botti	Concentrazione media
Months	Type and number of casks	Mean concentrations
10	11 Botti francesi al secondo utilizzo 11 Second use French casks	04.7
10	9 Botti slavonia al secondo utilizzo 9 Second use Slavonian casks	07.4
10	4 Botti francesi nuove 4 New French casks	07.7
10	12 Botti slavonia nuove 12 New Slavonian casks	12.2
20	11 Botti francesi nuove 11 New French casks	14.5
20	17 Botti slavonia nuove 17 New Slavonian casks	20.6

Tabella 3: Analisi di Distillati posti per 9 mesi in botte nuova, e successivamente 12 mesi in botte usata. Le concentrazioni di scopoletina son in $\mu\text{g}/\text{mlAA}$

Table 3: Analysis of distillates aged for 9 months in new casks following 12 months in used casks. Given scopoletin concentrations are in $\mu\text{g}/\text{mlAA}$

Partita di Brandy	Numero di botti	Conc. media iniziale	Conc. media finale	Incremento medio annuale in botte usata oltre 5 anni
Brandy Batch	Number of casks	Mean initial conc.	Mean end conc.	Mean annual increase in casks used over 5 years
I	16	12.6	13.1	0.5
II	06	10.6	11.8	1.2

cese nuova e Botte Slavonia nuova. E' necessario sottolineare come queste linee siano solo indicative, rappresentando uno dei possibili modi con cui si può raggiungere tale concentrazione.

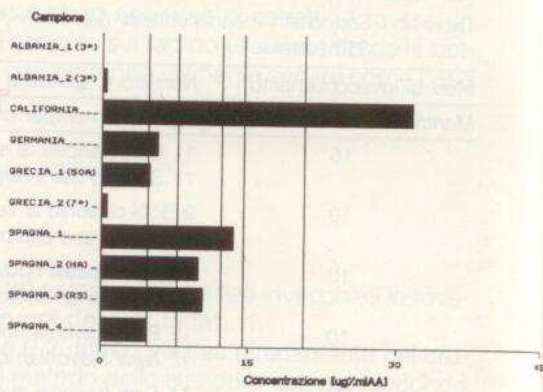
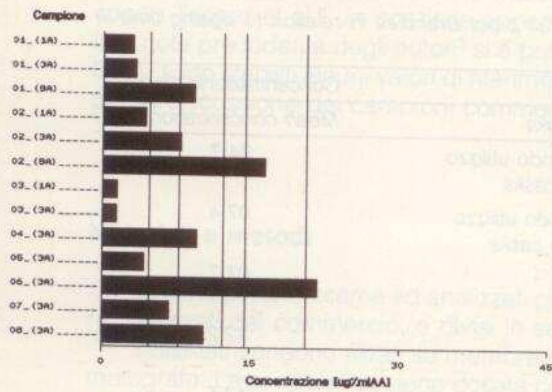
Si discutono per primi i distillati di vino, riportati in fig. 1.

I Brandy italiani sono estremamente differenziati. I campioni della stessa ditta (numero eguale) mostrano un contenuto crescente con l'età (numero tra parentesi, in anni), non confrontabile tuttavia tra ditte diverse; in particolare si nota come il campione a contenuto più alto sia un Brandy di tre anni, probabilmente affinato in piccoli fusti nuovi. Sei dei quindici campioni studiati superano la concentrazione ottenibile con 10 mesi di invecchiamento in fusto francese nuovo, mentre solo 2 superano la linea dei 20 mesi.

Nell'istogramma dei Brandy esteri balza all'occhio il basso contenuto di tre prodotti, che evidentemente non hanno avuto un tempo di permanenza significativo in botti di rovere. In un quarto prodotto si evidenzia la sproporzione tra l'età dichiarata (50 anni) ed il basso tenore. Il Brandy californiano al contrario ha una concentrazione molto alta, che potrebbe essere ricondotta all'uso di rovere americano (*Quercus alba*), che è molto

BRANDY ITALIANO

BRANDY ESTERO



COGNAC

ARMAGNAC

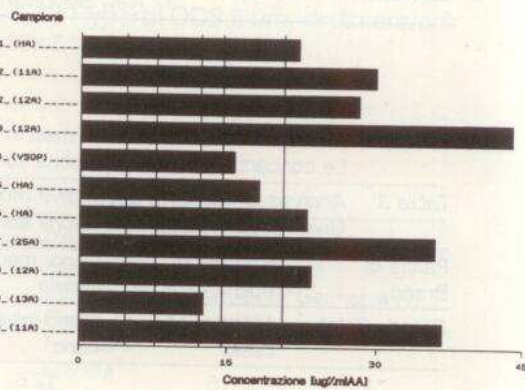
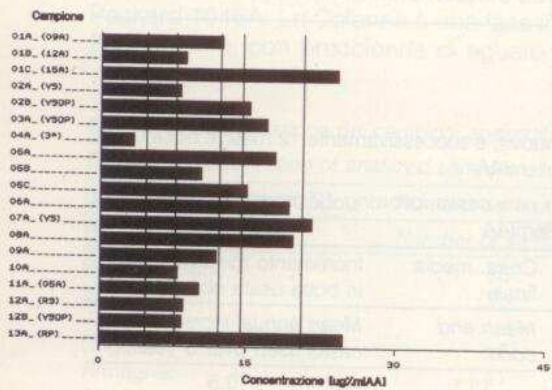


Fig. 1: Contenuto di scopoletina in campioni di distillati di vino invecchiati.

Fig. 1: Scopoletin contents in samples of aged wine distillates.

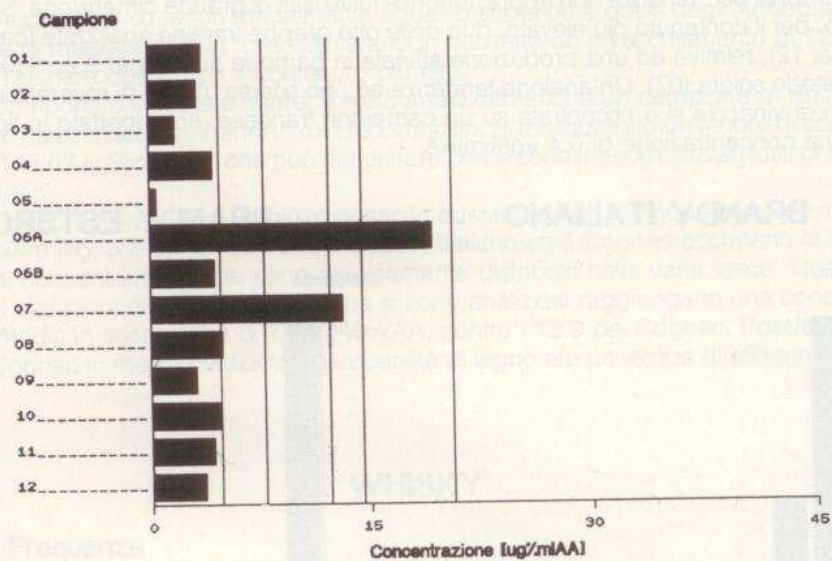
più ricco di scopoletina rispetto ai roveri europei (vedere Puech e Moutounet⁵). Tre dei quattro spagnoli si collocano su valori intermedi e molto vicini tra di loro.

I Cognac sono su contenuti medio-alti: 18 sui 19 studiati superano la concentrazione ottenibile con 10 mesi di barrique francese nuova, mentre ancora 9 superano la linea dei 20 mesi.

Gli Armagnac, hanno tenori mediamente ancora più elevati: 10 degli 11 analizzati superano la concentrazione ottenibile con 20 mesi di botte francese nuova da 350 litri. Questo è in accordo con la consuetudine di effettuare l'invecchiamento con una lunga permanenza nella stessa botte nuova e con la forte nota di legno di questi prodotti. Praticamente tutti i campioni analizzati superano la soglia dei 50 µg/l, oltre la quale secondo Bertrand e Segur² si inizierebbe a percepire l'astringenza dovuta ai tannini del legno.

Anche per questi distillati si notano contenuti non direttamente correlabili in assoluto all'invecchiamento dichiarato. Si dimostra quindi l'importanza delle cessioni da permanenza in botte nuova nel determinare il contenuto finale.

GRAPPA



WHISKY

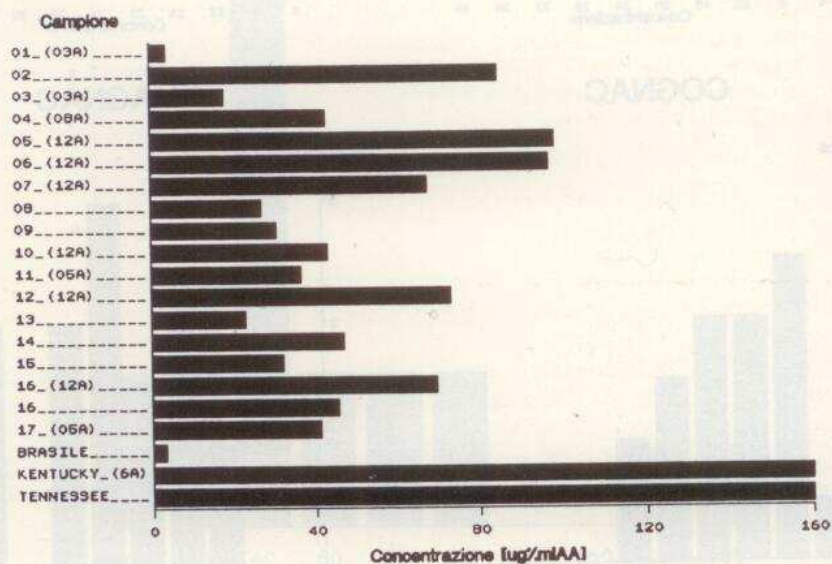
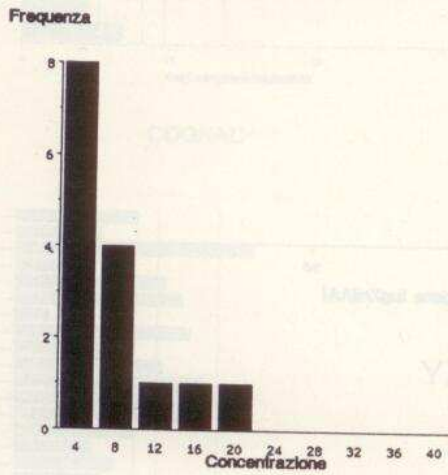


Fig. 2: Contenuto di scopoletina in campioni di Grappa e di Whisky (I due Bourbon sono fuori scala).
 Fig. 2: Scopoletin contents in samples of Grappa and Whisky (both of the 2 Bourbons are out of scaling).

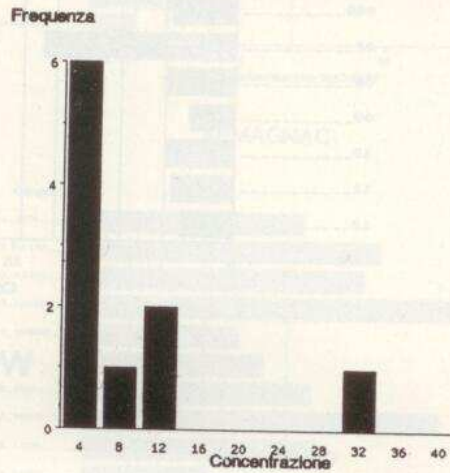
Passiamo ora alle altre acqueviti, riportate in fig. 2.

Per le Grappe studiate si è riscontrata la tendenza a situarsi nella zona di contenuto inferiore dei precedenti distillati: questo è del resto in linea col fatto che sono spesso preferiti tempi di permanenza non troppo lunghi e fusti usati di grande dimensione. Si distinguono, per il contenuto più elevato, due delle otto grappe trentine analizzate (campioni dal 6 al 12), relative ad una produzione affinata in barrique nuova per 2 anni (06 A), e col metodo solera (07). Un'analoga tendenza ad uno scarso utilizzo di rovere per le acqueviti di vinaccia si è riscontrata su un campione francese, non riportato in figura, e con una concentrazione di $0.4 \mu\text{g}/\text{mlAA}$.

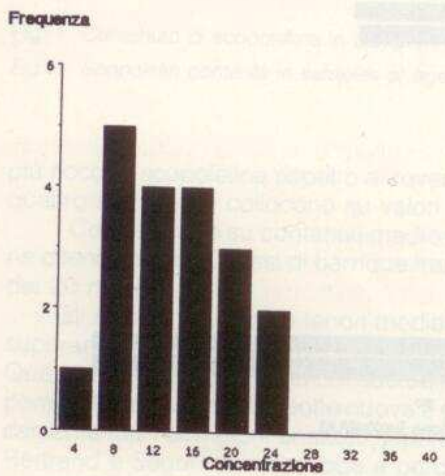
BRANDY ITALIANO



BRANDY ESTERO



COGNAC



ARMAGNAC

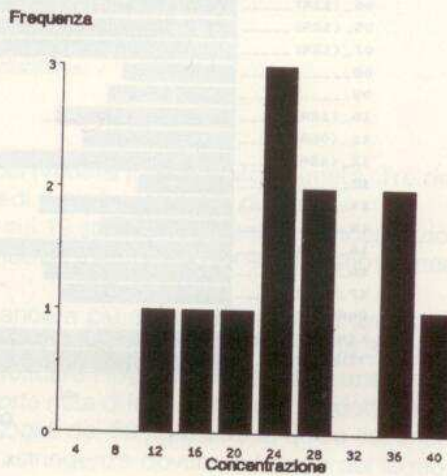


Fig. 3: Distribuzioni di frequenza comparate dei distillati di vino.

Fig. 3: Distribution of compared frequencies of wine distillates.

Infine i Whisky (fig. 2) mostrano tenori elevatissimi, per il fatto di essere affinati in fusti di Rovere americano. I due Bourbon, prodotti con fusti nuovi, vanno fuori scala (280 e 217 $\mu\text{g}\%/\text{mlAA}$). Il brasiliano denota uno scarso uso di rovere. Gli altri sono tutti Scotch Whiskies, e sono su tenori mediamente eguali o superiori a quelli degli Armagnac. Le bottiglie di maggior pregio, che dichiarano in etichetta un invecchiamento di 12 anni, sono in genere quelle con il contenuto più alto.

Non riportato in queste figure, è stato analizzato anche un campione di Rhum, dichiarato invecchiato per 7 anni in rovere Limousin. Si è riscontrato un tenore di scopoletina di 113.07 $\mu\text{g}\%/\text{mlAA}$, il che può dimostrare che si sono invece utilizzati fusti di rovere americano.

E' opportuno visualizzare più in dettaglio questi concetti in cinque diagrammi di distribuzione (fig. 3 e 4): si vede che il Brandy italiano ed il Cognac occupano la stessa zona di concentrazione, ma sono diversamente distribuiti nelle varie fasce. Questo fa sì che i campioni di Brandy italiano che si sono analizzati raggiungano una concentrazione media in scopoletina di 7.1 $\mu\text{g}\%/\text{mlAA}$, contro i 13.9 dei Cognac. Possiamo dire che i Cognac in media utilizzano una quantità di legno e/o un tempo di affinamento su-

WHISKY

Frequenza

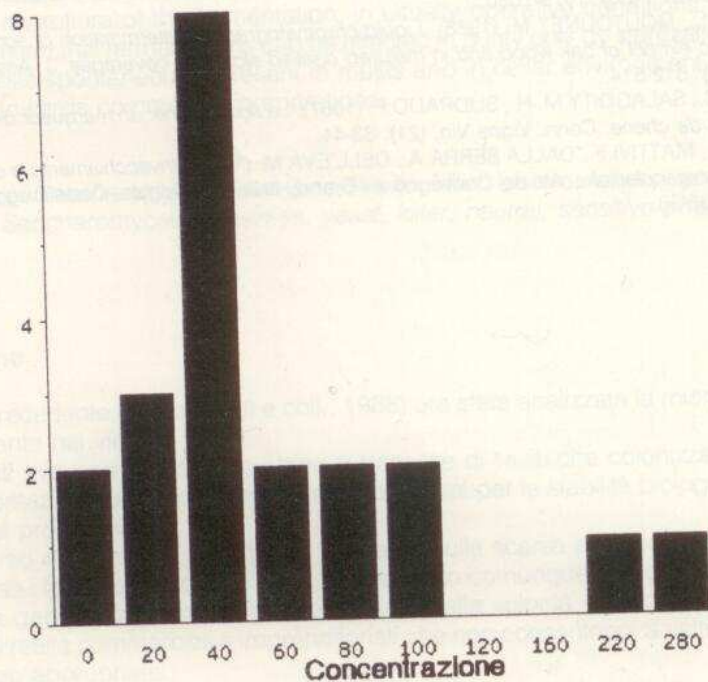


Fig. 4: Distribuzioni di frequenza dei Whisky.

Fig. 4: Distribution of Whisky frequencies.

periore alla media dei prodotti italiani. Gli Armagnac si collocano in una fascia ancora più elevata di utilizzo di rovere, sia rispetto al Cognac che al Brandy italiano, come è testimoniato da una concentrazione media di 26.3 $\mu\text{g}/\text{mlAA}$. I due campioni di Bourbon, con un tenore medio di 248.5 $\mu\text{g}/\text{mlAA}$, si collocano fuori scala rispetto agli Scotch Whisky, che a loro volta raggiungono con una media di 49.1 $\mu\text{g}/\text{mlAA}$ un valore medio superiore ai distillati di vino europei e dovuto con tutta probabilità all'uso di fusti di rovere americano. La scala di concentrazione utilizzabile per studiare la distribuzione dei Whisky deve essere diversa (più elevata) rispetto a quella dei distillati invecchiati in fusti di rovere europeo.

Ringraziamenti: si ringrazia la Sig.na Carla Sanchez dell'Istituto Agrario Prov. di S. Michele per il contributo alla parte analitica.

Bibliografia

1. ANONIMO (1987). *Bozza di Disciplinare di produzione dei Brandy a Denominazione di Origine Controllata*. Atti del Convegno sul Brandy Italiano d'Origine, Castelmaggiore (BO), 11 Dicembre; 61-63.
2. BERTRAND A., SEGUR M.-C. (1988). *Une approche de la degustation analytique des eaux-de-vie d'Armagnac*. Conn. Vigne Vin, (22); 233-235.
3. MATTIVI F., VERSINI G., SARTI S. (1989). *La presenza di scopoletina come indicatore della modalità di invecchiamento dei distillati*. Rivista di Viticoltura ed Enologia di Conegliano, (2).
4. OTSUKA K., ZENIBAYASHI Y. (1974). *On the determination of scopoletin in aged distilled liquors*. Agr. Biol. Chem., (38): 1079-1080.
5. PUECH J.-L., MOUTOUNET M. (1988). *Liquid chromatographic determination of scopoletin in hydroalcoholic extract of oak wood and in matured distilled alcoholic beverages*. J. Assoc. Off. Anal. Chem., (71): 512-514.
6. TRICARD C., SALAGOITY M.-H., SUDRAUD P. (1987). *La scopoletine: un marqueur de la conservation en futs de chene*. Conn. Vigne Vin, (21): 33-41.
7. VERSINI G., MATTIVI F., DALLA SERRA A., DELL' EVA M. (1987). *Invecchiamento e caratteristiche chimiche e organolettiche*. Atti del Convegno sul Brandy Italiano d'Origine, Castelmaggiore (BO), 11 Dicembre: 33-38.

