

DOCUMENTO
TECNICO**Silvia Astorino
Rocco Di Stefano***Istituto Sperimentale per
l'Enologia, Asti**R. Di Stefano*

COMPOSIZIONE DI UVE PASSE ZIBIBBO OTTENUTE CON PROCESSI DI DISIDRATAZIONE DIVERSI

Le uve passe della cultivar Zibibbo disidratate con trattamenti naturali o artificiali, presentano evidenti differenze nei composti fissi e negli aromi liberi e sotto forma eterosidica. In tutte le uve passe si è riscontrato, per effetto della disidratazione, perdita di composti terpenici e incremento dell'estratto non riduttore e dell'acidità volatile.

Introduzione

Una delle più antiche tecniche di disidratazione della frutta (fichi), di certi vegetali (pomodori) e di appassimento dell'uva consiste, secondo la tradizione dei paesi mediterranei, nell'esposizione di questi prodotti al sole, su stuoie. Nel caso dell'uva, considerati i lunghi tempi necessari all'ottenimento del grado di appassimento richiesto, a causa della notevole dimensione degli acini di qualche cultivar, sono stati

messi a punto trattamenti per rendere più rapido il processo. Ad es., i grappoli dell'uva Zibibbo vengono immersi per tempi molto brevi, determinati dall'esperienza dell'operatore, in soluzioni di soda o potassa bollenti. Si ipotizza che, per effetto di tale trattamento, venga favorita la traspirazione sia in quanto viene asportato lo strato ceroso (la pruina) che ricopre gli acini, sia in quanto si formerebbero microfessure a livello di buccia (Ciolfi et al., 2002). Altri sistemi per la di-

sidratazione degli acini dell'uva sono stati sperimentati nel tentativo di abbattere i costi di produzione e di diminuire gli attacchi da muffe (disidratazione a temperatura inferiore a 30°C in cella termoigrocondizionata (Corte et al., 2001).

In questo lavoro verranno esposti i risultati della determinazione dei composti terpenici e dei parametri legati all'acidità e all'estratto di uve Zibibbo disidratate al sole tal quali, al sole dopo trattamento con soluzioni di soda e in



impianti di disidratazione a caldo con ventilazione forzata (a temperatura non superiore a 50-60°C).

In precedenza era stata valutata l'influenza dell'appassimento a 30°C (Corte et al., 2001) e al sole (Di Stefano et al., 1995) sull'evoluzione degli aromi delle uve di questa stessa cultivar.

Materiali e metodi

L'appassimento delle uve Zibibbo per la produzione della "Malaga" (uva sottoposta ad appassimento, senza alcun trattamento) e della "Bionda" (uva sottoposta ad appassimento, dopo rimozione della pruina) è stato effettuato secondo il metodo tradizionale dell'isola di Pantelleria per esposizione al sole su graticci, con copertura durante la notte. Le uve delle altre tesi sono state sottoposte ad appassimento artificiale in impianto munito di dispositivo per il riscaldamento e di ventilazione forzata. Per la tesi 1 si è raggiunta una temperatura massima di 60°C, per le tesi "2" e "3" di 50°C.

Le uve della tesi 2 provenivano, a differenza delle altre, da raccolta precoce.

Preparazione del campione per la determinazione dei composti terpenici, degli zuccheri, dell'acidità titolabile, dell'acidità volatile e del pH. 20 acini di ciascuna uva passa sono stati pesati, privati dei semi, posti in 50 mL di acqua distillata ed omogeneizzati con mixer. Al termine si è centrifugato e recuperato la fase liquida che è stata posta in matraccio tarato da 200 mL. La fase solida è stata risospesa in 50 mL di acqua distillata e ricentrifugata. Questa operazione è stata ripetuta 2 volte. Le fasi liquide riunite sono state portate al volume di 200 mL con acqua distillata; la fase solida, invece, è stata scartata. Per illimpidire la fase liquida si è impiegato un enzima pectolitico commerciale dotato di scarsa attività glicosidica

secondaria. Dopo centrifugazione, sulla fase liquida limpida sono stati determinati il pH, l'acidità totale, gli zuccheri riduttori, l'estratto dedotti gli zuccheri e l'acidità volatile secondo i metodi CEE, i composti terpenici come riportato da Di Stefano et al. (1995).

Risultati e discussione

Zuccheri, estratto, acidità totale, pH e acidità volatile. In tab. 1 sono riportati i risultati delle determinazioni del pH, dell'acidità titolabile, degli zuccheri riduttori, dell'estratto non riduttore e dell'acidità volatile. Si osserva che il pH della soluzione acquosa (vedi preparazione del campione) raggiunge e supera il valore di 4 unità; l'acidità titolabile risulta, inoltre, particolarmente bassa probabilmente in quanto, durante il processo di appassimento, si è avuto un consumo di acidi e il potassio, che è rimasto costante, ha potuto salificare una maggior percentuale di acidi rispetto all'acino fresco. Interessante appare il contenuto in zuccheri espresso in g/Kg di uva che varia da circa 568 g nell'uva appassita al sole tal quale a circa 667 g in quella disidratata a 60°C.

Si realizza, pertanto, con la disidratazione spinta, la produzione di una materia zuccherina assimilabile ad un mosto concentrato che potrebbe essere utilizzata, come peraltro avviene nella pratica corrente, per la dolcificazione con il vantaggio di un apporto supplementare in estratto e in aromi.

L'apporto in estratto, infatti, varia da 13,3 a 28,5 g/100 acini aggiunti ad 1 L di mosto. I valori più alti di zuccheri si realizzano con la disidratazione a caldo, quelli più bassi con l'appassimento al sole che, tuttavia, porta ad un estratto più alto. Si constata, inoltre, che è stata prodotta acidità volatile durante l'appassimento o la disidratazione e che il valore più elevato di questo parametro si

riscontra nelle uve appassite al sole tal quali (malaga). Tenuto conto che le uve appassite, utilizzate in questa esperienza, erano perfettamente sane, si può ipotizzare che in condizioni non ottimali il contenuto in acidi volatili delle uve appassite potrebbe raggiungere valori più elevati. Questo fenomeno certamente rappresenta un problema nella preparazione dei vini passiti (sarà opportuno verificare se è caratteristico degli ambienti del sud o avviene anche più a nord). L'apporto in acidi volatili risulta sensibile anche nella disidratazione a caldo e raggiunge il minimo valore nella cosiddetta "bionda".

La presenza di batteri acetici (a cui si deve, probabilmente, la produzione di acidità volatile) nell'uva passa di Zibibbo era stata già segnalata da Ciolfi et al. (2002). I risultati ottenuti da questi stessi Autori, che avevano anche notato una forte diminuzione della carica batterica nella "bionda", rispetto alla "malaga", giustificano quanto è stato sopra riportato sull'acidità volatile delle uve sottoposte a diverse tecniche di appassimento.

Composti terpenici liberi. Come osservato in un precedente lavoro (Di Stefano et al. 1995), durante il processo di appassimento si registra un forte abbattimento degli alcoli terpenici monoidrossilati liberi (tab. 2). Il linalolo si riduce infatti a valori di 129-150 mg/Kg nelle uve appassite al sole e varia da circa 55 a circa 290 mg/Kg in quelle disidratate a caldo; anche il geraniolo mostra la stessa evoluzione, mentre il nerolo si ritrova in quantità apprezzabile solo nella bionda e nell'uva disidratata a caldo a temperatura più alta (campione n° 1).

In tutti i campioni è presente ho trienolo che raggiunge un valore elevato nel campione n° 3. Quest'ultimo, invece, fa registrare il più basso tenore di α -terpineolo che, invece, è sensibilmente rappresentato nella bionda. Interessante notare che in



Tab. 1 - Parametri relativi all'acidità, all'estratto ed agli zuccheri di uve Zibibbo disidratate con tecniche diverse

	Peso 100 acini, g	numero acini/kg	pH	Acidità g/100 acini	titolabile g/Kg di uva	Zuccheri totali g/100 acini	g/Kg di uva	Estratto - g/100 acini	zuccheri g/Kg di uva	Acidità volatile g/100 acini	g/Kg di uva
Bionda Appass. nat. al sole	181,5	551	3,97	1,95	11,08	99,9	567,9	23,1	131,3	0,090	0,51
Malaga Appass. nat. al sole	200,2	499,5	4,07	2,10	10,86	113,6	587,4	28,5	147,4	0,165	0,85
Appass. artif. 1	175,2	570,8	4,10	1,35	9,23	97,6	666,9	20,2	120,2	0,090	0,61
Appass. art. 2 Prima raccolta	160,3	623,8	4,05	1,46	10,15	85,2	592,5	15,1	84,4	0,105	0,73
Appass. art. 3 Seconda raccolta	144,1	694	3,90	1,50	12,55	74,0	619,3	13,3	111,3	0,090	0,75

quest'ultimo prodotto il rapporto fra gli isomeri 1 e 2 degli ossidi piranici del linalolo si inverte e diventa minore di uno, mentre resta maggiore di uno nelle altre uve. L'appassimento e la disidratazione sembra che abbiano influito in misura minore, rispetto agli altri composti, sul tenore in diolo 1 che risulta sempre il diolo più rappresentato. Gli altri dioli e l'acido geranico, praticamente assenti nelle uve fresche allo stato libero, sono sensibilmente rappresentati.

La presenza di furfurale e di idrossimetil furfurale in tutti i campioni (valori non riportati in tabella) indica che durante l'appassimento avvengono reazioni di trasformazione a carico degli zuccheri.

Composti terpenici sotto forma glicosilata. Malgrado il livello di appassimento spinto di tutte le uve esaminate, si riscontra negli acini ancora un contenuto importante di composti terpenici sotto forma glicosilata. L'uva appassita alla temperatura di circa 50°C, da raccolta più tardiva (campione n° 3), possiede il maggior livello di glicosidi terpenici. L'uva passa ottenuta con lo stesso processo ma impiegando grappoli da raccolta precoce, si rivela molto meno dotata di glicosidi degli alcoli terpenici monoidrossilati. Ap-

pare evidente che, in quest'ultima, la sintesi terpenica non era stata ancora completata. Fra le due uve appassite al sole si riscontrano differenze a favore della "malaga" che tuttavia potrebbero essere imputate, oltre che alle diverse tecniche di disidratazione utilizzate, alla variabilità campionaria e al diverso grado di maturazione dell'uva utilizzata. L'appassimento al sole, rispetto a quello in impianto di disidratazione a caldo, a parte i risultati particolari dell'uva da raccolta precoce, sembra aver influito più sui tenori in alcoli terpenici monoidrossilati che sui diidrossilati. Interessante risulta l'abbattimento del 3-OH- β -damascone rispetto agli altri norisoprenoidi che, peraltro, risultano poco rappresentati.

Considerazioni conclusive

Il confronto fra alcuni sistemi di disidratazione dell'uva della varietà Zibibbo, per l'ottenimento di uva passa, ha evidenziato che, indipendentemente dal sistema usato, si ha una forte diminuzione dell'acidità titolabile, l'ottenimento di un prodotto ad alto contenuto di zuccheri, la formazione di sostanze che fanno parte dell'estratto e di acidi volatili. Il maggior tenore in solidi solubili diversi dagli zuccheri

riduttori si riscontra nei sistemi di appassimento al sole, il maggior livello di zuccheri (espressi in g/kg di acini) nell'appassimento a caldo con ventilazione forzata. Riguardo agli altri parametri, considerata la variabilità del prelievo, non si notano differenze rilevanti fra i diversi campioni. In particolare la cosiddetta "bionda" non sembra differire sensibilmente dalla "malaga", entrambe appassite al sole.

Confrontando i dati dei composti terpenici delle uve fresche, ottenuti in un precedente lavoro (Di Stefano et al., 1995), con quelli delle uve passate qui riportati, si rileva in questi ultimi, riguardo alle forme libere, una diminuzione più rilevante degli alcoli terpenici monoidrossilati rispetto all'acido geranico e ai dioli, alcuni dei quali, contenuti sotto forma di glicosidi nelle uve, si ritrovano in quantità importanti nei campioni in questione.

Il sistema di disidratazione delle uve ha condizionato sensibilmente la composizione in alcoli terpenici liberi e sotto forma eterosidica. Infine, i tenori più elevati di questi composti del campione n° 2 potrebbero essere imputati al maggior livello di maturità dell'uva; all'aumentare del grado di maturazione si ha, infatti, un incremento del contenuto terpenico.



Tab. 2 - Composti liberi rilevati in uve Zibibbo disidratate con tecniche diverse ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Bionda	Malaga	App. art. 1	App. art. 2 I racc.	App. art. 2 II racc.
Esanolo	n.d.	n.d.	n.d.	32,8	41,3
Furan linalol ox isomero 1	n.d.	28,6	25,2	43,9	43,7
Furfurale	n.d.	321,6	133,3	187,9	1049,5
Furan linalol ox isomero 2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzaldeide	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	87,6
Linalolo	151,0	129,2	159,1	54,8	291,1
Ho trienolo	113,6	246,2	108,7	161,7	523,1
α -terpineolo	239,3	35,1	92,5	53,7	n.d.
Piran linalol ox isomero 1	82,9	75,9	130,3	122,0	360,5
Piran linalol ox isomero 2	107,4	n.d.	57,7	77,5	n.d.
Nerolo	46,7	n.d.	206,6	n.d.	n.d.
Citronello	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Geraniolo	88,0	61,7	72,2	50,0	172,1
Alcol benzilico	n.d.	n.d.	128,7	184,4	n.d.
Feniletanolo	n.d.	n.d.	102,2	160,2	n.d.
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diolo	1455,5	718,9	1224,6	774,2	2046,0
2,6-dimetil-7-octen-2,6-diolo	104,2	106,2	232,3	362,2	421,4
3,7-dimetil-1,7-octadien-3,6-diolo	178,0	146,0	243,1	161,3	n.d.
4-vinil guaiacolo	n.d.	n.d.	n.d.	107,5	n.d.
OH-citronello	37,2	21,2	32,7	48,3	30,9
8-OH-diidrolinalolo	28,9	37,4	99,5	67,8	138,9
trans-8-OH-linalolo	114,7	86,4	180,9	144,8	418,2
OH-geraniolo	192,8	297,8	438,1	585,2	250,0
cis-8-OH-linalolo	139,9	75,2	117,3	73,2	381,0
Ac. geranico	215,9	259,7	156,0	164,0	420,8
Isoeugenolo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	204,6
p-OH-benzaldeide	n.d.	n.d.	n.d.	107,5	n.d.
5-OH- metilfurfurale	564,9	2471,2	864,4	483,0	6019,9
3-OH- β -damascone	n.d.	n.d.	n.d.	118,3	93,0
Vanillina	356,1	157,2	1818,9	419,4	632,4
Acetovanillone	n.d.	n.d.	n.d.	129,0	74,4
Alcol omovanillico	n.d.	n.d.	233,8	369,8	297,6

Riassunto

Sono stati determinati gli zuccheri, il pH, l'acidità titolabile, l'acidità volatile e i composti terpenici liberi e sotto forma eterosidica di uve Zibibbo appassite naturalmente al sole o disidratate alle temperature di 50-60°C con ventilazione forzata. I risultati ottenuti confermano che l'appassimento al sole induce un maggior contenuto in zuccheri (espresso in g/100 acini) e un estratto più elevato, ma il livello degli zuccheri espresso in g/kg è più alto nelle uve appassite artificialmente. Su tutte le uve passe è presente un sensibile tenore di acidi volatili con prevalen-

za in quelle al sole. Le uve passe possiedono ancora quantità importanti di composti terpenici soprattutto sotto forma eterosidica, il cui livello dipende dal sistema di disidratazione utilizzato. ■

Bibliografia

1. Borsa D., Di Stefano R. - (2000) - Evoluzione dei polifenoli durante l'appassimento di uve a frutto colorato. Riv. Vitic. Enol., 53, (4), 25-35.
2. Ciolfi G., Catanzaro P. M., D'Agostino S. - (2002) Caratteristiche microbiologiche e disidratazione - reidratazione dell'uva passa Zibib-

bo per l'elaborazione dei Pas-siti DOC. Industria delle Bevande, 21, (9), 325-331.

3. Corte V., Oliva D., Ragusa M., Genna G., Strano M., Di Stefano R. - (2001) - Aspetti termici, microbiologici e chimici, connessi con i sistemi di appassimento delle uve. L'Enologo, 37, (12), 87-97.

4. Di Stefano R., Maggiorotto G. - (1994) - Evoluzione dei composti terpenici durante il processo di appassimento dell'uva Moscato bianco. Riv. Vitic. Enol., 47, (2), 25-38.

5. Di Stefano R., Maggiorotto G., Melia V., Di Bernardi D., Sparacio A., Fina B., Sparla S. - (1995) - Evo-

luzione dei composti terpenici durante il processo di appassimento dell'uva Zibibbo di Pantelleria. L'Enotecnico, 31, (10), 73-84.

6. Di Stefano R., Borsa D., Melia V., Di Bernardi D., Sparacio A., Fina B., Sparla S. - (1995) - Evoluzione dei composti fenolici durante il processo di appassimento dell'uva Zibibbo di Pantelleria. Annali Ist. Sper. Enol., 26.

7. Di Stefano R., Borsa D., Gentilini N., Corino L., Tronfi S. - (1997) - Evoluzione degli zuccheri, degli acidi fissi e dei composti fenolici dell'uva durante l'appassimento in fruttai. Riv. Vitic. Enol., 50, (1), 33-42.



Tab. 3 - Composti liberati per idrolisi enzimatica da precursori glicosilati estratti da uve Zibibbo disidratate con tecniche diverse ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Bionda	Malaga	App. art. 1	App. art. 2 I racc.	App. art. 2 II racc.
Esanolo	172,2	153,2	94,8	147,5	85,9
cis-3-esenolo	n.d.	29,1	43,4	64,1	37,4
Furan linalol ox isomero 1	269,3	449,3	591,1	361,7	734,3
Furan linalol ox isomero 2	81,2	85,7	160,4	147,9	155,7
Benzaldeide	n.d.	24,3	n.d.	63,4	n.d.
Linalolo	1154,8	1450,6	2445,6	465,6	2600,9
Ho trienolo	40,9	45,6	27,1	n.d.	38,9
Nerale	85,9	95,6	143,9	166,4	114,3
α -terpineolo	115,9	216,4	526,5	286,7	366,3
Geraniale	69,5	75,6	148,3	153,6	127,0
Piran linalol ox isomero 1	216,8	293,6	327,9	189,9	318,7
Salicilato di metile	42,7	129,6	103,3	161,4	163,2
Piran linalol ox isomero 2	268,2	224,0	546,3	379,4	463,5
Citronellolo	40,6	n.d.	43,0	51,1	52,4
Nerolo	544,0	579,8	1114,8	1224,5	1072,9
Geraniolo	701,2	839,3	1199,9	1067,8	1427,1
Alcol benzilico	793,2	1608,4	1603,2	2535,2	1637,3
2-feniletanolo	564,5	805,8	617,6	801,8	755,9
2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diolo	727,6	697,7	566,3	154,2	833,1
2,6-dimetil-7-octen-2,6-diolo	131,3	252,0	420,6	283,1	477,5
Terpina 1	n.d.	n.d.	54,3	87,9	31,8
3,7-dimetil-1,7-octadien-3,6-diolo	352,0	430,0	447,0	150,3	468,9
Eugenolo	38,3	63,8	61,1	79,5	47,3
4-vinil guaiacolo	112,0	77,1	80,0	115,1	66,3
OH-citronellolo	69,9	74,2	91,1	98,3	135,3
8-OH-diidrolinalolo	96,7	154,6	191,9	124,1	194,4
OH-nerolo	n.d.	307,6	380,8	458,9	490,2
Trans-8-OH linalolo	431,2	634,3	980,9	361,8	1144,8
OH-geraniolo+cis-8-OH-linalolo	1246,6	1808,5	1527,0	1833,7	2420,9
Ac.geranico	1053,2	1110,2	1716,6	1737,9	1658,1
Isoeugenolo	n.d.	n.d.	33,6	n.d.	109,6
4-vinilfenolo	n.d.	n.d.	44,9	75,1	70,4
Ac. Benzoico	62,9	46,2	n.d.	109,8	164,4
p-ment-1-ene-7,8-diolo	71,1	72,0	84,1	80,9	86,1
3-OH- β -damascone	n.d.	tracce	tracce	115,6	tracce
Metossieugenolo	n.d.	117,3	100,9	202,2	125,3
8-OH-geraniolo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	250,5
3-oxo- α -ionolo	101,2	215,0	95,3	190,6	156,6
3,9-diOH-megastigma-5-ene	n.d.	n.d.	50,5	n.d.	n.d.
3-OH- β -ionone	62,9	n.d.	n.d.	144,4	125,3
Zingerone	49,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Butirrovanillone	n.d.	92,8	n.d.	144,4	78,3
Alcol omovanillico	27,3	154,3	162,6	288,8	250,5
Ac.2,6-dimetil-6-OH-2,7-octadienoico	123,1	77,1	185,1	132,9	234,8
Alcol diidroconiferilico	n.d.	66,9	n.d.	92,4	109,6
Vomifoliolo	180,6	252,0	330,9	509,8	508,8

8. Di Stefano R., Gentilini N., Bottero S., Garcia Moruno E., Borsa D., Trinco S. – (2001) – Alcuni metaboliti primari e secondari dell'uva Verduzzo a diversi gradi di

appassimento. Riv. Vitic. Enol., 54, (1), 17-35.

9. Di Stefano R., Ummarino I., Asproudi A., Gentilini N., Garcia Moruno E., Borsa D. – (2002) – Il Bianco di

Custoza passito. Composizione chimica e profilo aromatico. L'Enologo, 38, (), 101-112.

10. Mazza G., Ummarino I., Di Stefano R. – (2001) –

Studio degli aromi del Vin-santo toscano con tecniche innovative. Relaz. Presentata a Bertinoro (Romagna), 13-14 luglio. Atti Acc. Vite Vino, in corso di stampa.

