CARATTERIZZAZIONE ANALITICA DI FRAMMENTI LEGNOSI AD USO ENOLOGICO: LA COMPONENTE VOLATILE E LA SICUREZZA D'USO

Fabio CHINNICI*, Nadia NATALI, Francesca SONNI, Claudio RIPONI
Dipartimento di Scienze degli Alimenti, Alma Mater Studiorum - Università di Bologna,
Viale Fanin, 40 – 40127 Bologna (Italy) *Autore corrispondente: fabio.chinnici@unibo.it

Poster presentato ad Enoforum 2007, 13-15 marzo, Piacenza

Obiettivo della ricerca

1) Caratterizzare la frazione volatile estratta da frammenti legnosi ad uso enologico e valutare le variabili tecnologiche in grado di influenzarne la composizione.
2) Indagare sulla presenza di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) negli estratti e fornire un giudizio di sicurezza d'uso dei frammenti legnosi, anche in considerazione della legislazione in vigore per matrici alimentari e processi tecnologici simili.

Materiali e metodi

Campioni: 16 frammenti legnosi del commercio (tabella 1); *Estrazione:* mediante estrazione accelerata con solvente (ASE) per la frazione volatile e mediante Soxhlet per la determinazione degli IPA; *Analisi componente volatile:* GC-MS con colonna WAX; *Analisi IPA:* RP-HPLC-FLD; *Elaborazione Statistica:* ANOVA ad una ed a due vie, analisi discriminante.

Fattore	Livello	Descrizione
Origine	Francese (11) Americana (5)	Da *Q. robur* o *Q. sessilis* Da *Q. alba*
Tostatura	Alta Media Nessuna	210°C (per una durata variabile) 180°C (per una durata variabile) Non tostato

Tabella1: *Criteri di classificazione dei frammenti legnosi utilizzati nelle prove (tra parentesi il numero dei campioni per ogni origine)*

Discussione dei risultati

Caratterizzazione della frazione volatile

I dati ottenuti dimostrano l'idoneità dell'estrazione ASE accoppiata all'analisi GC-MS per la caratterizzazione quali-quantitativa dei frammenti legnosi. Sono stati identificati e quantificati più di 80 composti volatili, per la maggiorparte derivanti dalla degradazione termica di lignina e cellulosa.

La composizione dei frammenti legnosi non si è rivelata essere troppo diversa dalla composizione del legno di botte così come riportata da altri autori (tabella 2, nella quale sono riportati solo alcuni degli 80 composti quantificati). Un furanone (il solerone) e due norisoprenoidi (il 3-oxo-α-ionolo ed un 3-oxoretro- α -ionolo isomero) sono stati identificati per la prima volta nel legno tostato. Quest'ultimo composto è apparso significativamente più alto nei legni americani e potrebbero essere necessari ulteriori studi per proporre il suo utilizzo come indicatore della specie del legno utilizzata.

	AM (1)	AH (4)	FM (3)	FH (7)	FN (1)	Effetto		
						O	T	O x T
guaiacolo	0.19	1.21	0.18	0.75	0.17		*	
eugenolo	0.64	2.32	1.40	1.86	1.70		*	
4-vinil guaiacolo	0.50	7.76	2.52	6.53	1.59		*	
trans-isoeugenolo	1.70	23.6	22.1	19.3	7.59			*
vanillina	15.3	137	51.5	119	12.0		*	
siringolo	0.54	6.08	4.06	4.17	0.10			
siringaldeide	28.5	386	75.5	320	46.8		*	
butirosiringone	2.14	53.2	14.5	39.6	21.8		*	
sinapil derivativo	0.01	54.6	144	99.0	N.D.	*		
2-furfurale	114	261	226	240	90.7			
5-metilfurfurale	13.4	37.5	31.9	32.6	16.5			
ciclotene	0.06	0.21	0.02	0.14	0.01		*	
solerone	0.11	0.75	0.14	0.56	0.61		*	
maltolo	0.21	3.32	0.58	2.14	0.07		*	
5-HMF	43.7	53.1	87.2	56.1	98.6			
t-whiskey-lattone	4.05	5.16	8.84	5.30	3.76			
c-whiskey-lattone	37.1	33.3	16.1	20.5	14.7			
acido acetico	437	502	446	488	1559			
3-oxo-α-ionolo	0.18	0.00	0.34	0.04	0.58		*	
3-oxo-retro-α-ionolo	0.30	0.16	0.06	0.07	n.d.	*		

Tabella 2*: Analisi statistica ANOVA e contenuto medio (mg/g) di alcuni volatili nei trucioli raggruppati in funzione dell'origine e del grado di tostatura (A = americano, F = francese, M = media tostatura, H = alta tostatura N = non tostato). Effetto: O = origine, T = tostatura, OxT = interazione. Tra parentesi, è indicato il numero dei campioni di trucioli per ogni gruppo.*

Nonostante la grande variabilità tra i singoli campioni, i dati hanno permesso di chiarire come la composizione della frazione volatile dei frammenti legnosi sia stata influenzata soprattutto dall'intensità di tostatura.
I composti volatili maggiormente influenzati da quest'ultima sono risultati i fenilchetoni, i fenoli volatili ed alcuni composti derivati dalla reazione di Maillard. D'altro canto, l'influenza dell'origine del legno si è dimostrata assai scarsa. I frammenti legnosi da noi testati sono rappresentativi di ciò che è possibile acquistare sul mercato dei prodotti ad uso enologico. Da questo punto di vista, il presente lavoro fornisce utili indicazioni su quali differenze è lecito attendersi dalle diverse tipologie di prodotto reperibile sul mercato.

Composto	Abbreviazione	LOD[b] (ng/g di legno)	BP (°C)[c]	Carcinogenicità[d]
Naphtalene	NAP	0.30	218	n.e.[e]
Acenaphtylene	ACL	0.34[f]	270	n.e.
Acenaphtene	ACN	0.14	279	n.e.
Fluorene	FLU	0.10	295	n.e.
Phenantrene	PHE	0.09	338	3
Anthracene	ANT	0.01	340	3
Fluoranthene	FLA	0.20	383	3
Pyrene	PYR	0.14	393	3
Benz[*a*]anthracene	B[a]A	0.06	435	2A
Chrysene	CHR	0.08	441	3
Benzo[*b*]fluoranthene	B[*b*]F	0.08	481	2B
Benzo[k]fluoranthene	B[*k*]F	0.02	481	2B
Benzo[*a*]pyrene	B[*a*]P	0.05	496	2A
Dibenz[*a,h*]anthracene	D[*a,h*]A	0.07	524	2A
Benzo[*ghi*]perylene	B[*ghi*]P	0.80	536	3
Indeno([1,2,3]-cd)pyrene	I[1,2,3]P	0.65	536	2B

***Tabella 3**: IPA quantificati: punto di ebollizione e cancerogenicità. LOD: Limite di determinazione; Carcinogenicità (1: carcinogenico; 2A: probabilmente carcinogenico; 2B: potenzialmente carcinogenico; 3: inclassificabile come carcinogenico; 4: probabilmente non carcinogenico), n.e.: non valutato.*

Presenza di idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Gli IPA oggetto di indagine sono mostrati nella tabella 3, assieme alla classificazione di carcinogenicità, attribuita ad ognuno di essi dallo IARC (International Agency on Research on Cancer). I trucioli in esame hanno rivelato la presenza di IPA a valori molto bassi (tabella 4). Erano principalmente presenti i composti con basso e medio peso molecolare, compresi i cancerogeni B[*a*]P e B[*a*]A,. Le loro concentrazioni erano sotto i livelli massimi ammessi dalla legislazione europea per le preparazioni aromatiche e le acque potabili (matrici prese come termine di paragone, stante l'assenza di limiti massimi previsti per i frammenti legnosi nel vino).

Le variabili tecnologiche o biologiche come l'origine del legno, la dimensione dei trucioli e la tostatura sembra non abbiano influenzato la quantità totale di IPA mentre i fenomeni che accadono durante la stagionatura all'aperto, potrebbero essere degni di attenzione. Valori più alti di IPA, d'altra parte, possono essere ipotizzati per il legno di botte o da doghe di quercia sottoposti alla pratica di tostatura tradizionale.

#	Campione Orig.[a]	Tost.[b]	Dim.[c]	NAP	ACN	PHE	ANT	FLA	PYR	B[*a*]A	CHR	B[*b*]F	B[*k*]F	B[*a*]P	D[*a,h*]A	B[*ghi*]P	I[*1,2,3*]P
1	Fr	Md	Lg	n.d.[d]	n.d.	2.32	0.32	0.80	<LOQ	0.32	0.28	0.17	0.16	0.17	0.17	<LOQ[e]	<LOQ
2	Fr	Hg	Lg	1.12	n.d.	5.88	1.08	2.16	1.44	0.72	0.76	0.56	0.48	0.44	0.48	<LOQ	<LOQ
3	Fr	Hg	Md	<LOQ	n.d.	1.76	0.24	0.60	0.68	0.28	0.24	<LOQ	0.07	0.13	<LOQ	n.d.	n.d.
4	Fr	Hg	Sm	<LOQ	n.d.	1.96	0.21	0.52	0.44	0.32	0.32	0.18	0.16	0.15	0.17	<LOQ	n.d.
5	Am	Md	Lg	<LOQ	n.d.	1.00	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.28	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	n.d.	n.d.
6	Am	Hg	Lg	<LOQ	n.d.	1.24	0.12	0.72	0.56	<LOQ	0.28	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	n.d.	n.d.
7	Am	Hg	Sm	1.16	n.d.	1.40	0.08	0.75	0.84	0.28	n.d.	<LOQ	0.07	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.
8	Fr	Nt	Lg	<LOQ	<LOQ	1.84	0.08	0.60	0.42	<LOQ	0.20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	n.d.	n.d.
9	Fr	Md	Lg	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	0.96	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	n.d.	n.d.
10	Fr	Hg	Lg	<LOQ	0.50	2.48	0.20	0.60	<LOQ	<LOQ	0.21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
11	Fr	Hg	Lg	1.16	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	0.88	0.16	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	n.d.	n.d.
12	Fr	Md	Md	<LOQ	<LOQ	2.40	0.20	0.57	0.52	<LOQ	0.36	<LOQ	<LOQ	0.13	<LOQ	n.d.	n.d.
13	Fr	Hg	Md	<LOQ	n.d.	0.56	n.d.	<LOQ	2.60	<LOQ	<LOQ	n.d.	<LOQ	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.
14	Fr	Md	Sm	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	2.08	<LOQ	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
15	Am	Hg	Md	1.60	n.d.	0.52	n.d.	n.d.	1.36	0.16	0.28	<LOQ	0.08	0.14	<LOQ	n.d.	n.d.

***Tabella 4**: Contenuto di IPA (ng/g di legno) nei campioni di chips legnosi (media di due determinazioni). a= Origine (Fr: francese; Am: americana); b= Livello di Tostatura (Nt: Non tostato; Md: media; Hg: alta; c= Dimensione del truciolo (Sm: piccola; Md: media; Lg: grande); d=n.d.: non presente e= <LOQ: minore del Limit of*

A causa dell'alta idrofobicità degli IPA, durante il tempo del contatto di questi nelle bevande idroalcoliche, è prevedibile vi sia un tasso di trasferimento molto basso. Tuttavia, avendo pochi dati sperimentali a disposizione, saranno intrapresi prossimamente ulteriori studi per i diversi tipi di bevande.

Bibliografia

Nadia Natali, Fabio Chinnici, Claudio Riponi. Characterization of Volatiles in Extracts from Oak Chips Obtained by Accelerated Solvent Extraction (ASE) (2006). J. Agric. Food Chem., 54, 8190-8198.

Fabio Chinnici, Nadia Natali, Umberto Spinabelli, Claudio Riponi. Presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in woody chips used as adjuvant in wines, vinegars and distillates (2007). LWT Food Science Technology, pubblicato on line.