

CORRELAZIONE TRA LE CARATTERISTICHE ORGANOLETTICHE E LE RISPOSTE ANALITICO-STRUMENTALI DI LIQUORI DI LIMONI

GIORGIO NOTA - DANIELE NAVIGLIO - RAFFAELE ROMANO - VALENTINA SABIA
GERARDINA ATTANASIO - SALVATORE SPAGNA MUSSO

Dipartimento di Scienza degli Alimenti - Università degli Studi "Federico II" - Via Università 100 - 80055 Portici (Na) - Italia

NICOLA PILONE

Dipartimento di Arboricoltura, Botanica e Patologia Vegetale - Università degli Studi "Federico II" - Via Università 100 - 80055 Portici (Na) - Italia

CORRELATION BETWEEN THE ORGANOLEPTIC FEATURES AND THE ANALYTICAL-INSTRUMENTAL RESPONSES OF LEMON LIQUORS

SUMMARY

The slow period in the preparation of the lemon liquor is represented by the phase of maceration in ethyl alcohol 95% (v/v) of the flavedo lemon fruit; during this phase the extraction process of the essential oils occurs. This process can be analytically monitored by constructing the kinetic curves of the extraction. They can be used to foresee the organoleptic features of lemon liquors, prepared from extracts at different times of maceration: the trends of kinetic curves are correlated with the sensory analysis results. Only the major components of the essential oils affect the aroma of the lemon liquor, whereas the influence of the minor components is negligible. The employment of kinetic curves allows to reduce to minimum the time required for the maceration of peels.

RIASSUNTO

Lo stadio lento della preparazione del liquore di limone è rappresentato dalla fase di macerazione in alcool etilico al 95% (v/v) del flavedo del limone; durante questa fase avviene il processo di estrazione degli oli essenziali. Tale processo può essere monitorato analiticamente costruendo delle curve cinetiche di estrazione. Esse possono servire a predire le caratteristiche organolettiche dei liquori di

limone, preparati con estratti a diversi tempi di macerazione: l'andamento delle curve cinetiche è correlabile con l'analisi sensoriale. All'aroma del liquore di limone contribuiscono solamente i componenti maggiori degli oli essenziali, mentre risulta trascurabile il contributo di quelli minori. L'impiego delle curve cinetiche permette di ridurre al minimo il tempo necessario per la macerazione delle bucce.

INTRODUZIONE

In Campania viene preparata una tipica bevanda dal gusto di limone denominata comunemente "limoncello", la cui ricetta per il dosaggio degli ingredienti viene tramandata di padre in figlio e le cui origini si perdono nella notte dei tempi. La produzione di questo liquore è in continua espansione tanto che una parte sempre più consistente della produzione di limoni della costiera amalfitana e sorrentina viene assorbita da numerose imprese di varie dimensioni per

la sua preparazione (1). Per far fronte alla crescente richiesta da parte dell'industria, a partire dal 1993, nella penisola sorrentina e nell'amalfitano, è stata significativamente aumentata la superficie coltivata con selezionate varietà di limoni (2); nel corso del 1997, circa il 75% della produzione di limoni è stata trasformata in liquore; in aggiunta, nell'annata agraria 1998, nelle zone suddette e nell'isola di Capri, alcuni consorzi hanno incontrato notevoli difficoltà, in alcuni periodi, nel reperire frutti da conferire alle locali industrie per la produzione di liquore di limone (3).

Le fasi salienti del ciclo di produzione prevedono la pelatura dei limoni freschi, la macerazione delle bucce in alcool etilico al 95% (v/v) e, infine, la diluizione dell'estratto alcolico con un'opportuna quantità di acqua zuccherata in modo tale da portare la gradazione alcolica finale della bevanda intorno al 30% (v/v). Lo stadio lento del ciclo produttivo è rappresentato dalla fase di macerazione: le indicazioni che si ricavano dalla ricetta tradizionale vogliono che le bucce di limone siano tenute immerse nell'alcool etilico per un periodo di tempo che va dai sette ai dieci giorni. Durante questo periodo non è prevista alcuna prova o saggio miranti ad accertare in quale momento possa ritenersi completa l'estrazione degli oli essenziali per opera dell'etanolo.

In un precedente lavoro sono state messe a punto una procedura analitica

spettrofotometrica ed una gascromatografica che permettono insieme di seguire l'estrazione degli oli essenziali a temperatura ambiente in funzione del tempo (4). L'impiego di queste procedure consente di interrompere la fase di macerazione non appena può ritenersi completata l'estrazione degli oli essenziali contenuti nel flavedo del limone.

È stato osservato sperimentalmente che i composti presenti negli oli essenziali in alte concentrazioni, come il limonene, il β -pinene ed il γ -terpinene vengono estratti quantitativamente in appena un giorno; sono invece necessari tra i tre e i quattro giorni di infusione delle bucce di limone in etanolo per estrarre quantitativamente i componenti presenti in basse concentrazioni come il sabinene, l' α -pinene ed il geraniolo.

SCOPO DEL LAVORO

Il presente lavoro si propone di stabilire se le caratteristiche organolettiche del liquore di limone dipendono dal tempo di macerazione delle bucce in alcool etilico e se esse sono correlabili con le curve delle cinetiche d'estrazione degli oli essenziali che si possono costruire impiegando le procedure analitico-strumentali descritte precedentemente (4). Viene altresì valutata l'incidenza dei componenti minori degli oli essenziali sulle caratteristiche organolettiche del liquore di limone.

MATERIALI E METODI

Limoni ed alcool etilico

I limoni utilizzati per la sperimentazione sono stati prelevati da uno stesso lotto di produzione della cultivar di sfusato amalfitano.

L'alcool etilico al 95% (v/v) è quello del commercio e che viene comunemente impiegato per la preparazione di bevande alcoliche.

Preparazione dei liquori

In ciascuno di cinque recipienti di vetro da un litro vengono posti a macerare, a temperatura ambiente, 150 g di bucce di limoni in 500 mL di alcool etilico. Gli infusi sono avviati a tempi sfalsati tra loro, secondo lo schema che segue, per ottenere gli estratti pronti nello stesso momento. Al tempo zero si dà inizio alla prima macerazione; dopo due giorni viene avviata la seconda macerazione; dopo quattro, sei e dopo sei giorni e quattordici ore, rispettivamente, sono avviate le rimanenti macerazioni. I contenitori sono sottoposti a blande agitazioni occasionali durante tutto il tempo della infusione. Gli estratti così ottenuti vengono addizionati con un litro di soluzione di saccarosio in acqua al 33% in peso.

Cinetica d'estrazione degli oli essenziali mediante spettrofotometria e gascromatografia

Per la monitorizzazione dell'estrazione degli oli essenziali mediante le tecniche spettrofotometriche e gascromatografiche e la costruzione delle relative curve cinetiche, si procede come riportato nella parte sperimentale di un nostro precedente lavoro (4).

Analisi sensoriale

I quattro liquori ottenuti da estratti alcolici a uno (a), tre (b), cinque (c) e sette giorni (d) di macerazione sono combinati in tre gruppi da tre unità; in ognuno dei tre gruppi compare il liquore preparato con l'estratto a sette giorni (d), in quanto preso come riferimento. Indicando i liquori con le stesse sigle assegnate agli estratti di provenienza, le tre terne di campioni di assaggio sono così costituite: (d)-(a)-(b); (d)-(b)-(c); (d)-(a)-(c); in tre differenti sedute di assaggio esse vengono sottoposte al "test di classificazione per intervalli". I risulta-

Tabella 1 - Composizione quantitativa dei principali composti dell'olio essenziale di limone.

SOSTANZA	% Peso
Componenti maggiori	
limonene	65,2
β -pinene	13,2
γ -terpinene	9,8
Componenti minori	
sabinene	1,85
α -pinene	1,81
geraniolo	1,47
mircene	0,93
nerale	0,87
β -bisabolene	0,61
geraniolo acetato	0,46
nerale acetato	0,44
α -bergamottene	0,43
α -tuienone	0,40
α -fellandrene	0,35
α -terpineolo	0,35
linalolo	0,33
cis-sabinene idrato	0,31
β -cariofillene	0,28
trans-sabinene idrato	0,24
α -terpinene	0,19
4-nonanolo	0,18
citronellale	0,15
terpinene-4-olo	0,14
trans-ocimene	0,06

ti ottenuti sono elaborati secondo l'analisi della varianza ed il test di Duncan (5).

Il liquore ottenuto con l'estratto a dieci ore di macerazione (e) viene confrontato con il liquore ottenuto con l'estratto (d), preso come riferimento, secondo il test triangolare (5). Durante le prove di assaggio i liquori di limone vengono serviti a alla temperatura di 20°C.

RISULTATI E DISCUSSIONE

In tab. 1 si riportano i principali costituenti degli oli essenziali di limone, con le relative percentuali in peso. Di questi composti solo tre presentano una concentrazione superiore al 9% e

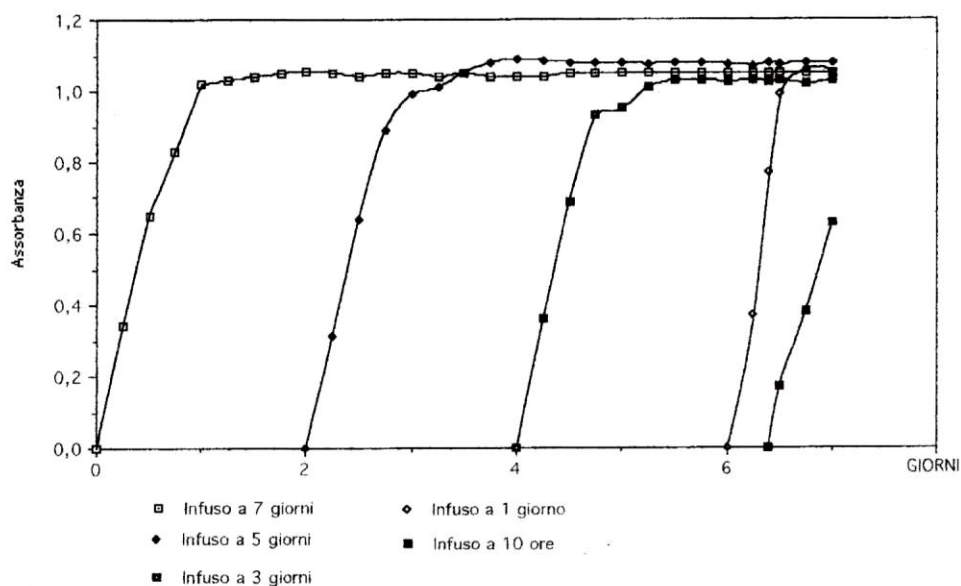


Fig. 1 - Andamento delle curve spettrofotometriche, misurate alla lunghezza d'onda di 275 nm, delle cinetiche di estrazione dei componenti principali dell'olio essenziale di limone in funzione del tempo di estrazione per ciascuno dei cinque infusi di bucce di limone.

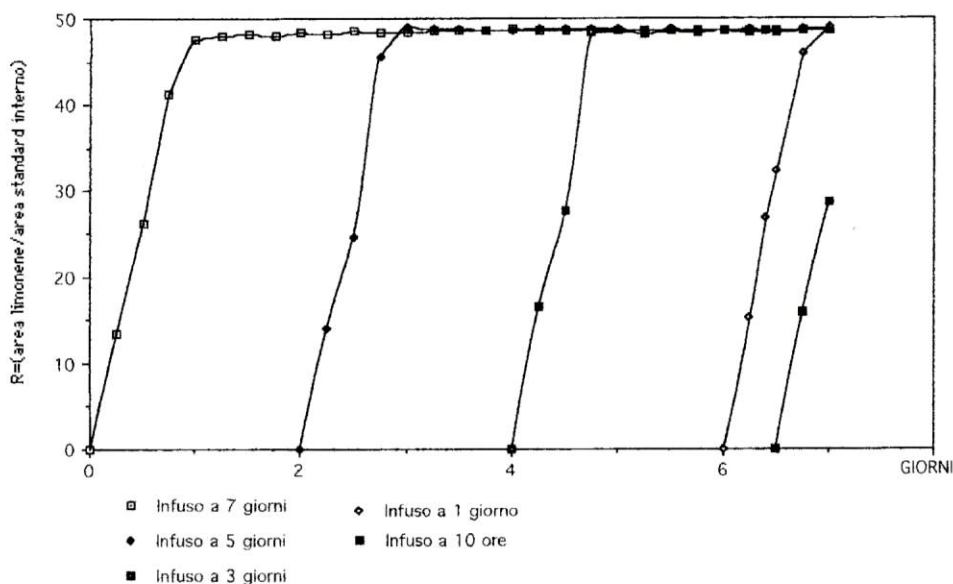


Fig. 2 - Andamento delle curve gascromatografiche delle cinetiche di estrazione relative al limonene, rappresentativo dei componenti maggiori dell'olio essenziale di limone in funzione del tempo di estrazione per ciascuno dei cinque infusi di bucce di limone.

rappresentano i componenti maggiori; tutti gli altri presentano una concentrazione nettamente più bassa e di conseguenza sono considerati componenti minori. È stato osservato spe-

rimentalmente che occorrono 24 ore circa per estrarre completamente i componenti maggiori, mentre sono necessari dai tre ai quattro giorni per estrarre quantitativamente i compo-

nenti minori (4). In fig. 1 sono riportate le curve relative alle cinetiche d'estrazione degli oli essenziali totali delle bucce di limone immerse in alcool etilico, ottenute mediante tecnica spettrofotometrica, per i cinque estratti, preparati secondo le modalità indicate in Materiali e Metodi. In fig. 2, per gli stessi campioni, sono state raffigurare le cinetiche relative all'estrazione del limonene, rappresentativo dei componenti maggiori, ottenute per via gascromatografica. In fig. 3 compaiono le curve delle cinetiche d'estrazione di sabinene, α -pinene e geraniolo, rappresentativi dei componenti minori dell'olio essenziale, ottenute mediante la procedura gascromatografica, relative all'estratto di riferimento (d). L'analisi delle curve relative ai cinque campioni, riportate in fig. 1 e 2, evidenzia che, per quanto riguarda i componenti maggiori, l'estrazione degli oli essenziali è completa solo per i campioni messi a macerare almeno per 24 ore. Per il campione, posto a macerare per sole dieci ore, l'estrazione è, invece, da considerarsi parziale. Dalle cinetiche, riportate in fig. 3, si evince che i componenti minori vengono estratti completamente dopo circa quattro giorni di macerazione.

Sulla scorta di queste informazioni sono stati preparati i relativi liquori dagli estratti (a), (b), (c), (d) ed (e). Il liquore preparato con l'estratto (e) presenta uno scarso contenuto sia dei componenti principali, sia di quelli minori; esso contiene infatti appena il 60% del contenuto totale dei componenti maggiori presenti nell'olio essenziale delle bucce di limone e circa il 7% di quelli minori. I liquori provenienti dagli estratti (a) e (b), presentano la massima concentrazione di componenti maggiori, mentre sono ancora carenti nei componenti minori; infatti, questi ultimi, sono presenti in ragione del 30 e 80%, rispettivamente, della concentrazione totale presente nelle bucce di limone. Infine i liquori preparati con gli estratti (c) e (d) presentano la massima concentrazione sia dei componenti maggiori sia di quelli mi-

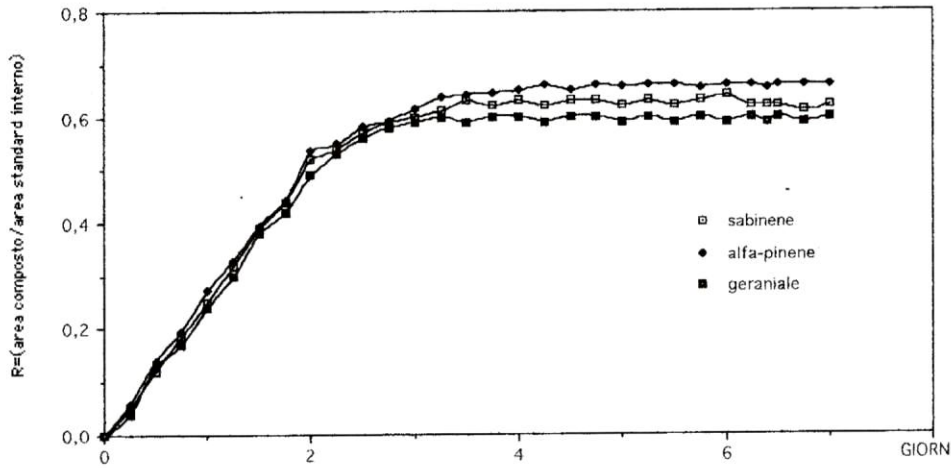


Fig. 3 - Cinetiche di estrazione relative ai componenti minori dell'olio essenziale di limone ottenute per via gascromatografica.

Tabella 2 - Composizione degli estratti impiegati per la preparazione dei cinque liquori. Le concentrazioni sono espresse come percentuale di estrazione degli oli essenziali delle bucce di limone.

Estratto	Componenti maggiori %	Componenti minori %
Infuso a 7 giorni (d)	100	100
Infuso a 5 giorni (c)	100	100
Infuso a 3 giorni (b)	100	80
Infuso a 1 giorno (a)	100	30
Infuso a 10 ore (e)	60	7

norì. In tab. 2 sono riassunti i risultati analitici delle composizioni degli infusi da cui sono stati preparati i liquori, relativamente ai componenti maggiori e minori; la lettera minuscola tra parentesi rappresenta la sigla con cui è contraddistinto l'estratto.

Considerate le modalità di preparazione, i cinque campioni risultano avere la stessa concentrazione di alcool e zucchero e differiscono unicamente per il tempo di macerazione.

I cinque liquori sono stati sottoposti ad analisi sensoriale. In una prima serie di test di assaggio, venti consumatori di liquore di limone sono stati chiamati ad esprimere un giudizio di preferenza relativamente ai quattro liquori preparati

dagli estratti (a), (b), (c) e (d) in base al test di "classificazione per intervalli", i cui dati sono stati elaborati con i metodi statistici dell'analisi della varianza e del test di Duncan (5). Agli assaggiatori sono stati presentati, in tre sedute di assaggio differenti, i tre raggruppamenti di liquori selezionati secondo le modalità riportate sopra; in ciascun gruppo figurava sempre il liquore preparato con l'estratto (d), preso come riferimento, in virtù di ciò che è tramandato dalla tradizione "popolare".

I risultati ottenuti indicano che i venti assaggiatori non hanno riscontrato differenze statisticamente significative per un livello di significatività del 99% in ciascuna delle tre sedute. Il liquore di limone preparato con l'estratto (d) è risultato uguale ai liquori preparati con gli estratti (a), (b) e (c), in buon accordo con le previsioni ipotizzabili in base alle curve cinetiche d'estrazione degli oli essenziali. Dai risultati ottenuti si deduce che i componenti minori hanno una influenza trascurabile sulle caratteristiche organolettiche del prodotto; infatti, pur differendo esclusivamente nel contenuto dei componenti minori gli estratti (a), (b) e (c), non si apprezzano differenze significative nell'aroma dei liquori che da essi sono preparati.

In un secondo test, gli assaggiatori sono stati chiamati ad esprimere il loro

giudizio su due liquori preparati con gli estratti (e) e (d) rispettivamente. L'approccio all'analisi sensoriale in questo secondo caso è basato sul test triangolare (5). I risultati ottenuti evidenziano una netta differenza dei due liquori sottoposti al saggio sensoriale. Il liquore preparato con l'estratto (e) è risultato differente rispetto all'altro, con un livello statistico di significatività superiore al 99%. Questi ultimi risultati sono in ottimo accordo con le indicazioni fornite dalle relative curve cinetiche; esse indicano che 10 ore di infusione non sono sufficienti ad ottenere un'adeguata estrazione dei componenti degli oli essenziali.

Dai risultati ottenuti è possibile concludere che sotto il profilo organolettico risulta inutile prolungare il tempo di macerazione oltre le 24 ore.

CONCLUSIONI

Le risposte dell'analisi sensoriale sono risultate correlabili con le curve cinetiche che si possono ottenere sperimentalmente mediante spettrofotometria e/o gascromatografia e da cui si ricava la quantità di olio essenziale estratto. Queste procedure, pertanto, possono consentire alle ditte interessate alla produzione del liquore di limone di ridurre al minimo i tempi di produzione con conseguente vantaggio economico.

BIBLIOGRAFIA

- 1) A. Giardiello et al. - Prodotti agro-alimentari tipici della Campania. "Arte Tipografica" s.a.s. Napoli, 429 pp, 1995.
- 2) N. Pilone - La biodiversità del limone in Campania. Convegno su: "Biodiversità e Produzioni Biologiche". Matera 11 giugno. Pag. 285-306, 1996.
- 3) N. Pilone - La coltura del Limone. Camera di commercio di Salerno. In stampa, 1999.
- 4) G. Nota, D. Naviglio, R. Romano, V. Sabia, G. Attanasio, S. Spagna Musso - Controllo della fase di macerazione delle bucce di limone nella preparazione del liquore di limone. Industrie delle Bevande 28, 1-5, 1999.
- 5) C. Pompei, M. Lucisano - Introduzione all'analisi sensoriale degli alimenti. Edizioni Tecnos S.r.l. Milano, 1991.