

## L'aroma del liquore di limoni (Limoncello)

L. MOIO, P. PIOMBINO, L. DI MARZIO, C. INCORONATO, F. ADDEO

Il "Limoncello" è un liquore tipico di alcune zone della Campania (Capri, Penisola Sorrentina e Costiera Amalfitana), che ancora oggi viene prodotto artigianalmente con l'impiego esclusivo di cloni locali di limoni (*Citrus limon* (L.) Burmann f.). La tecnologia di produzione di questo noto liquore non è stata ancora regolamentata ufficialmente. Esiste solo un regolamento comunitario (1576/89) che sommariamente indica quali debbano essere le caratteristiche che una bevanda alcolica agli agrumi deve rispettare per identificarsi come tale. Tuttavia, il legame che esiste tra la limonicoltura locale ed il prodotto finito è determinante per la tipicità del prodotto. Oltre alla tradizionalità del processo, l'impiego di limoni locali è fondamentale. Essi si presentano con pochi semi o apireni, con una forma allungata e si differenziano dai limoni provenienti da altri siti mediterranei per la buccia sottile, elastica e di colore più chiaro, per il maggiore contenuto in succo, per l'epoca di maturazione (tardiva) e per i tempi di conservazione molto lunghi. Contrariamente alla tendenza osservata per molti altri liquori, il consumo di "Limoncello", sia in Italia che all'estero, è in forte crescita alimentando enormi interessi e stimolando la comparsa sul mercato di prodotti di "imitazione".

Le variazioni e/o modifiche del classico ciclo di produzione sono essenzialmente le seguenti i) sostituzione della materia prima locale con limoni di diversa provenienza, ii) addizione al prodotto finito di aromi naturali e/o di sintesi per esaltarne le sue naturali caratteristiche aromatiche; iii) sostituzione dell'infuso di flavedo, in parte o totalmente, con aggiunta diretta di alcol ad una soluzione zuccherina di oli essenziali

Tali varianti tecnologiche influenzano l'odore del liquore ottenuto che si differenzia nettamente da quello prodotto secondo la procedura tradizionale.

Gli studi sull'aroma del limone sono stati condotti principalmente sulla frazione volatile dell'olio essenziale che è risultata caratterizzata da elevate quantità di limonene,  $\beta$ -pinene,  $\gamma$ -terpinene,  $\alpha$ -pinene, geraniale, nerale, terpinolene,  $\beta$ -bisabolene e dalla presenza di numerosi altri terpeni e sesquiterpeni (6, 2, 4). La qualità aromatica dell'olio essenziale di limone sembra essere particolarmente influenzata soprattutto dal contenuto globale degli isomeri *cis* e *trans* del citrale (nerale e geraniale) e dal loro rapporto relativo (7, 8).

Studi sull'aroma del liquore di limoni, ottenuto secondo la tecnologia tradizionale

di produzione del “Limoncello”, basata sulla macerazione in alcool etilico del flavedo di limone e sulla diluizione dell’estratto alcolico con sciroppo acquoso zuccherino, non sono reperibili in letteratura.

Nel presente lavoro, che si colloca nella linea di ricerca sulla identificazione di indicatori molecolari della specificità sensoriale di prodotti agro-alimentari “tipici”, è stato condotto uno studio diretto alla identificazione e caratterizzazione sensoriale delle molecole volatili responsabili dell’aroma del liquore di limoni tradizionale campano.

L’approccio metodologico adottato ha previsto le seguenti fasi: i) preparazione di un estratto organico rappresentativo dell’aroma del prodotto originario; ii) localizzazione dei picchi odorosi mediante gas-cromatografia/*sniffing*; iii) determinazione del contributo sensoriale di ciascuna molecola odorosa mediante gas-cromatografia/olfattometria; iv) identificazione delle molecole sensorialmente “attive” mediante gas-cromatografia/ spettrometria di massa.

## MATERIALI E METODI

I campioni di liquore di limone artigianale sono stati prodotti con limoni provenienti dalla Costiera Amalfitana secondo la tecnologia tradizionale di produzione riportata nella Fig. 1. I liquori di limone cosiddetti di “imitazione” sono stati reperiti direttamente dal commercio.

### *Estrazione dei componenti volatili*

I componenti volatili sono stati isolati mediante estrazione di 200 ml di liquore con 50 ml di diclorometano distillato. L’estratto organico totale, recuperato mediante un imbuto separatore, è stato disidratato con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e filtrato su lana di vetro. 10 ml di tale estratto sono stati concentrati fino ad 1 ml mediante un flusso di azoto di 0,5 ml/min.

### *Gas-Cromatografia (GC)*

Le analisi gas-cromatografiche sono state realizzate mediante un gas-cromatografo HP 5890 series II (Hewlett Packard, Avondale, PA 19311, USA), munito di rivelatore a ionizzazione di fiamma e, a seconda del tipo di analisi, di una colonna capillare in silice fusa DB-Wax e DB-5 (30 m x 0,32 mm di diametro interno, 0,5 mm di spessore del film; J & W Scientific Inc. Folsom, CA 95630, USA). Sia durante l’analisi realizzata su DB-Wax, che quella realizzata su DB-5, la temperatura del forno è stata programmata da 40 a 220 °C, con un incremento di 1/4 °C al minuto. La temperatura del rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) e quella dell’iniettore è stata mantenuta costante a 250 °C. Il flusso di elio, come gas di trasporto, è stato fissato a 37 cm s<sup>-1</sup>, 1 µl di campione è stato iniettato per l’analisi.

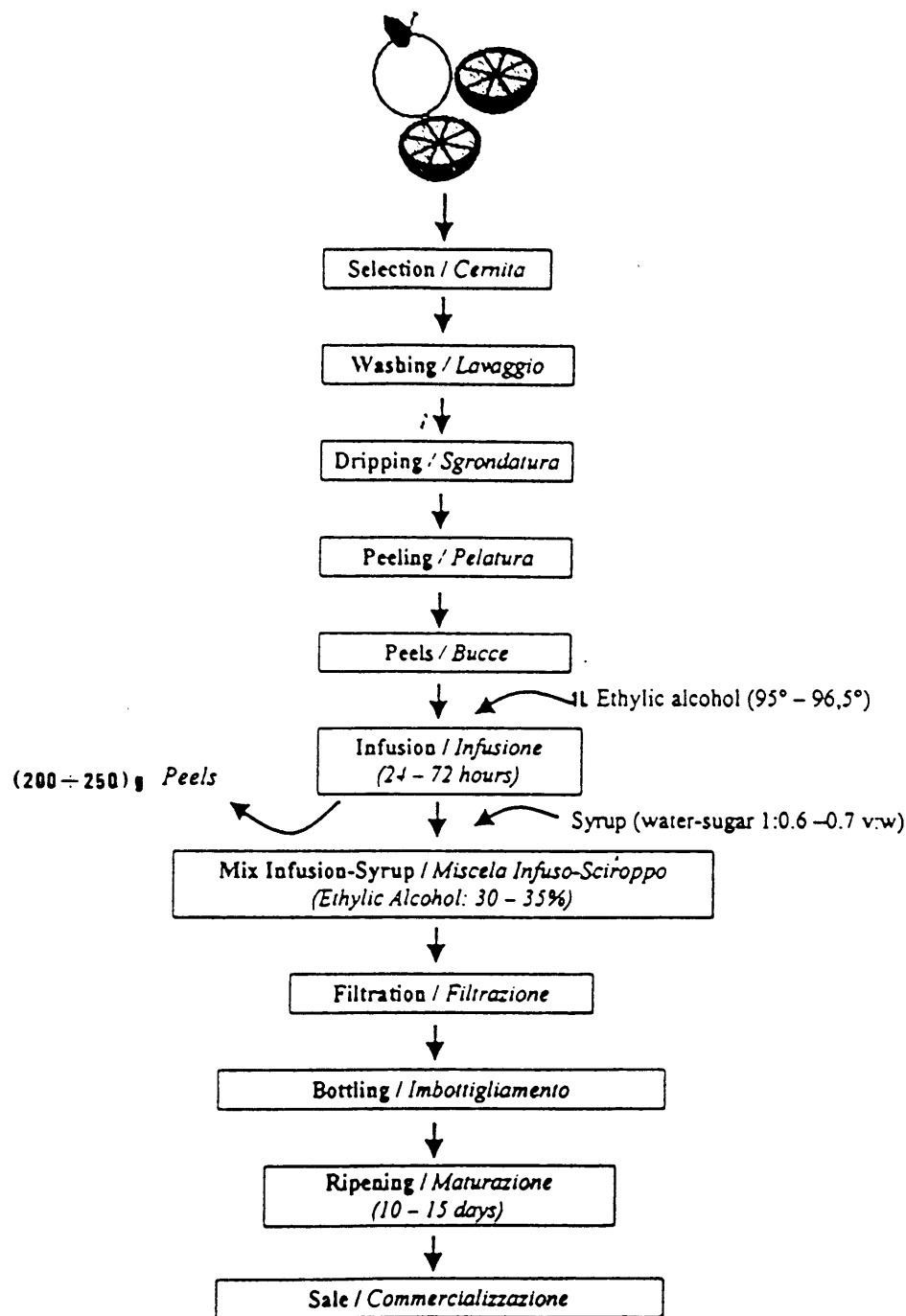


Fig. 1 – Schema tecnologico tradizionale di produzione del “Limoncello”.

### Gas-Cromatografia/Olfattometria (GC/O)

La metodica impiegata, denominata EDSA (*Extract Dilution Sniffing Analysis*); consiste nell’iniettare in una colonna gas-cromatografica diluizioni crescenti di un estratto aromatico (9) ed annusare di continuo l’effluente della colonna cromatografica inviato ad una uscita riscaldata mescolato con una corrente d’aria umida. Elaborando le singole analisi, corrispondenti a ciascuna diluizione, si ottiene un profilo di odore in cui ogni picco è caratterizzato da un proprio indice olfattometrico. L’analisi GC/O è stata effettuata mediante un gas-cromatografo HP 5890 series II (Hewlett Packard, Avondale,

PA 19311, USA), adottando le stesse condizioni operative descritte per l'analisi gas-cromatografica.

### *Gas-Cromatografia/Spettrometria di Massa (GCIMS)*

L'identificazione dei componenti volatili è stata effettuata mediante uno spettrometro di massa HP 5972 (Hewlett Packard, Avondale, PA 19311, USA), dotato di sorgente ad impatto elettronico (70 eV, 280 °C) ed analizzatore a quadrupolo interfacciato con un gas-cromatografo HP 5890 (Hewlett Packard, Avondale, PA 19311, USA). Il gas-cromatografo è stato equipaggiato con una colonna capillare in silice fusa DB-Wax (30 m, 0,25 mm i.d., 1µm film thickness; J&W Scientific, Folsom, CA 95630, USA) direttamente collegata alla sorgente ionica dello spettrometro. Sono state utilizzate le medesime condizioni gas-cromatografiche descritte per l'analisi GC. I composti volatili sono stati identificati mediante confronto degli spettri sperimentali con quelli riportati nella libreria NIST/EPA/NIH Mass Spectral/Win (1998) e con quelli ottenuti iniettando composti di riferimento puri.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

### *Validazione della rappresentatività degli estratti organici*

Allo scopo di verificare l'eventuale presenza di differenze significative tra l'odore dei liquori sottoposti allo studio e quello dei relativi estratti aromatici, sono stati realizzati test triangolari sia sui liquori originari che sugli estratti organici da essi ottenuti. Il livello di significatività ( $p < 0,001$ ) di entrambi i *test* (Tab. 1) indica che i liquori di limoni sottoposti allo studio sono sensorialmente differenti e che tali differenze sono presenti anche negli estratti organici. Pertanto, la procedura di estrazione impiegata non ha prodotto modifiche significative dell'odore degli estratti organici sui quali è stato condotto lo studio.

### *Identificazione e determinazione della percentuale relativa dei componenti volatili*

Nella Fig. 2 sono riportati i profili della corrente ionica totale (TIC) dei componenti volatili del liquore di limoni tradizionale "Limoncello" eluiti su colonna capillare con fase stazionaria apolare (A) ed una con fase stazionaria polare (B). Con la fase stazionaria apolare è stato possibile ottenere la separazione di circa 80 componenti volatili, mentre mediante la colonna polare i picchi ben risolti sono in numero inferiore (circa 60).

Nella Fig. 3 sono riportati i TIC dei componenti volatili del liquore tradizionale (A) e di quello di "imitazione" (B) ottenuti sulla colonna di fase apolare DB5.

I componenti identificati, l'indice di ritenzione lineare di ognuno di essi e la percentuale dell'area di ciascun picco rispetto all'area totale del TIC sono riportati nella Tab. 2. Sono stati identificati 64 componenti volatili nel liquore tradizionale e 54 in quello di imitazione. I componenti identificati appartengono alle seguenti classi chimiche: idrocarburi terpenici (28), composti carbonilici alifatici (4), composti carbonilici terpenici (8), alcòli idrocarburici (2), alcoli terpenici (3), esteri alifatici (7) e acidi (4).

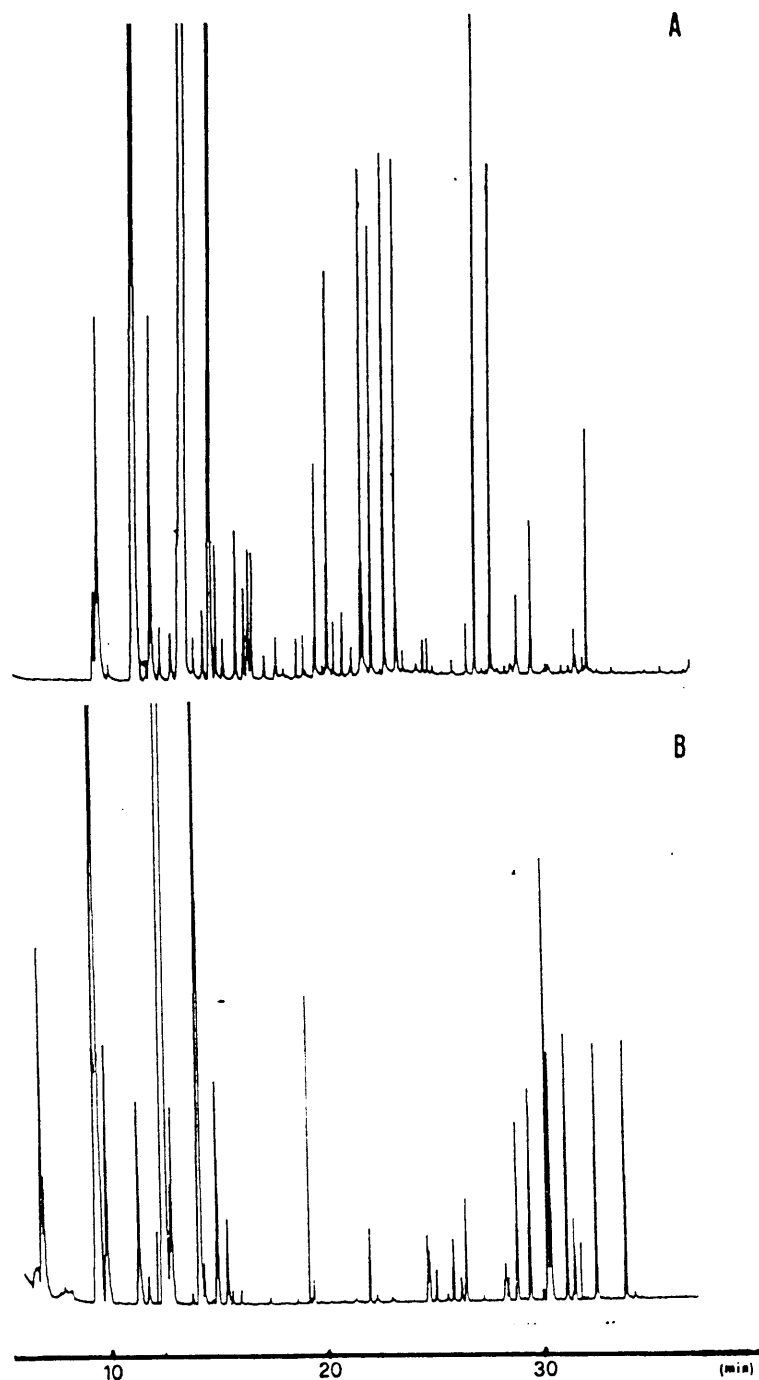


Fig. 2 – Profili della corrente ionica totale (TIC) dei componenti volatili del liquore di limoni tradizionale “Limoncello” eluiti su colonna capillare con fase stazionaria apolare DB-5 (A) e su colonna capillare con fase stazionaria polare DB-Wax (B).

Le molecole maggiormente presenti nel gas-cromatogramma dei componenti volatili del liquore tradizionale (Fig. 3A), in ordine decrescente di abbondanza relativa, sono: limonene (10),  $\beta$ -pinene (4),  $\gamma$ -terpinene (12), neril acetato (29), nerolo (23), geraniale (26), geraniolo (25),  $\beta$ -mircene (6), geranil acetato (31), nerale (24) e  $\alpha$ -terpineolo (20).

Limonene (10), geraniale (26), nerale (24),  $\gamma$ -terpinene (12),  $\beta$ -pinene (4),  $\alpha$ -terpineolo (20), terpinen-4-olo (19), geranil acetato (31), geraniolo (25), neril acetato (29) sono, invece, i componenti volatili principali identificati nel liquore di limoni di “imitazione” (Fig. 3B).

TABELLA 1. Test triangolari effettuati sui liquori di limoni tradizionale e di imitazione, e sui loro estratti.

	n° di risposte esatte/ n° totale di risposte	significatività
Liquori di limoni	17/24	$p < 0,001$
Estratti	16/24	$p < 0,001$

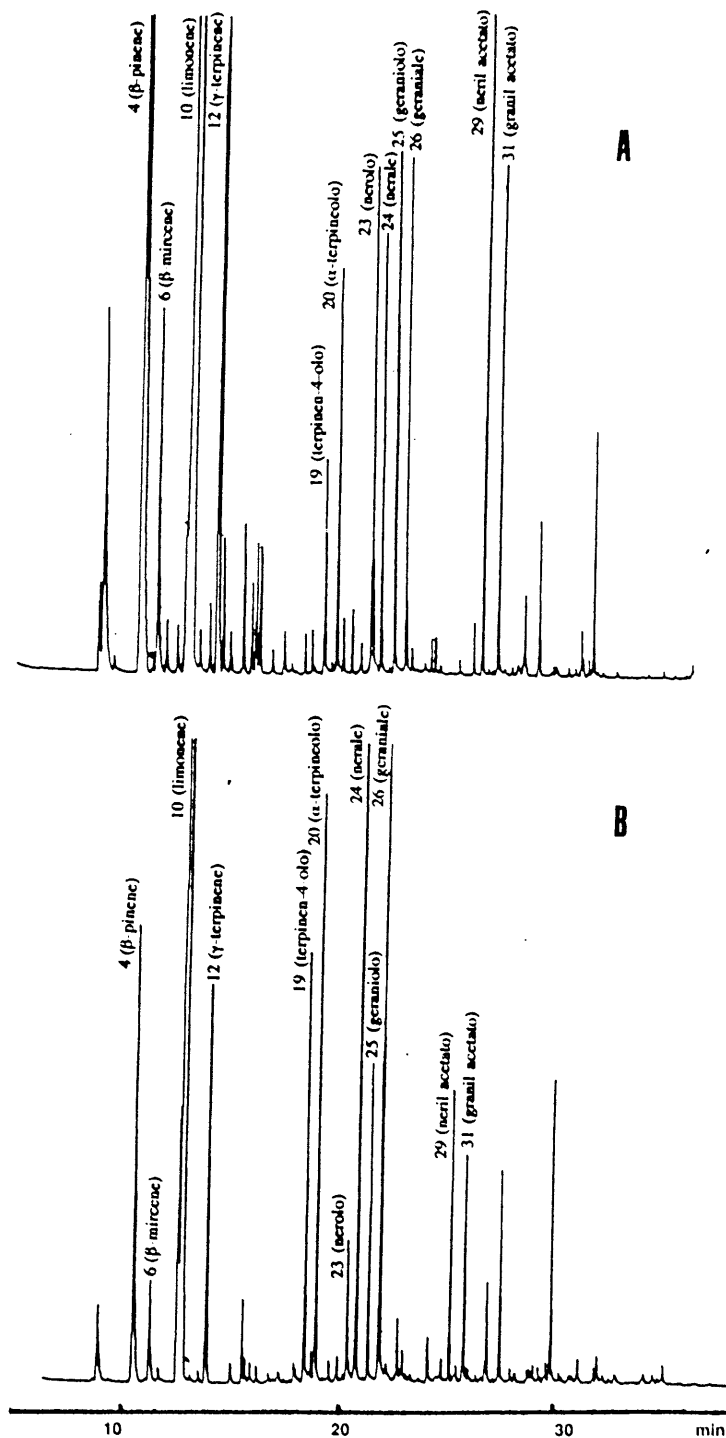


Fig. 3 – Profili della corrente ionica totale (TIC) dei componenti volatili del liquore di limoni tradizionale “Limoncello” (A) e di quello di “imitazione” (B) eluiti su colonna capillare con fase stazionaria apolare (DB-5).

TABELLA 2. Composti volatili identificati negli estratti organici di liquore di limoni artigianale e di imitazione.

n° Picco	Composto	IRL	% Area picco	
			artigianale	imitazione
1	$\alpha$ -thujene	922	0.42	tr
2	$\alpha$ -pinene	927	2.22	0.93
3	canfene	940	0.09	tr
1np	acetoacetato di etile	944	tr	
4	$\beta$ -pinene	970	16.2	4.85
5	6-methyl-5-hepten-2-one	984	0.056	tr
6	$\beta$ -mircene	990	1.7	0.99
7	ottanale	1001	0.24	0.13
8	$\alpha$ -terpinene	1012	0.25	tr
9	<i>p</i> -cimene	1021	0.79	2.93
10	limonene	1029	47.7	44.4
2np	(Z)- $\beta$ -ocimene	1037	0.21	0.1
11	(E)- $\beta$ -ocimene	1047	0.28	0.11
12	$\gamma$ -terpipene	1056	9.51	4.87
13	ottanolo	1070	0.18	
14	terpinolene	1084	0.54	0.18
3np	sabinene idrato	1092	0.32	
15	linalolo	1097	0.44	0.54
16	nonanale	1112	0.43	0.17
4np	fencolo	1115		0.19
17	canfora	1135	tr	
18	citronellale	1150	0.14	tr
5np	borneolo	1160	tr	0.14
19	terpinen-4-olo	1171	0.81	3.1
20	$\alpha$ -terpineolo	1184	1.36	4.22
21	<i>p</i> -allilanisolo (estragolo)	1192	0.2	
22	decanale	1208	0.2	0.16
6np	ottil acetato	1210	0.03	0.03
23	nerolo	1225	2.02	1.07
24	nerale	1237	1.38	6.32
7np	carvone	1246	tr	tr
25	geraniolo	1253	1.72	2.16
26	geraniale	1267	1.93	8.4
27	decanolo	1275	0.1	
28	perillaldeide	1290	0.08	0.49
8np	undecanale	1304	0.13	
9np	nonil acetato	1310	0.05	0.11
10np	citronellil acetato	1352	0.17	0.16
29	neril acetato	1363	2.11	1.75
30	copaene	1371	tr	0.16
31	geranil acetato	1382	1.56	2.18
11np	$\beta$ -elemene	1386	0.04	0.1
12np	decil acetato	1407	0.08	tr
32	$\beta$ -cariofillene	1413	0.33	0.85
33	<i>trans</i> - $\alpha$ -bergamottene	1433	0.5	1.36
34	$\alpha$ -umulene ( <i>a</i> -cariofillene)	1448	tr	0.09
13np	$\beta$ -farnesene	1473	0.02	0.06
35	valencene	1488	0.16	0.12
14np	germacrene B	1491	0.07	tr

*segue*

n° Picco	Composto	IRL	% Area picco	
			artigianale	imitazione
15np+36	$\alpha$ + $\beta$ -bisabolene	1506	0.77	1.88
16np	$\delta$ -cadidene	1520	tr	tr
17np	$\alpha$ -santalene	1606	tr	0.08
18np	nerolidolo	1624	tr	tr
19np	metil jasmonato	1642	tr	
20np	$\beta$ -santalene	1650	tr	
37	$\alpha$ -bisabololo	1681	0.1	0.14
38	acid miristico	1759	tr	tr
21np	nootkatone	1796	0.05	
39	acid palmitico	1957	0.28	
40	etilpalmitato	1990	0.12	0.08
41	acido eptadecanoico	2036	tr	tr
42	acido stearico	2126	tr	tr
43	linoleato di etile	2132	0.07	tr
22np	stearato di etile	2192	tr	tr

% Area picco: area del picco espressa come percentuale rispetto all'area totale del TIC

tr: tracce (area < 0,02 %)

np: composto identificato esclusivamente su colonna apolare DB-5

IRL: indice di ritenzione lineare su colonna apolare DB-5

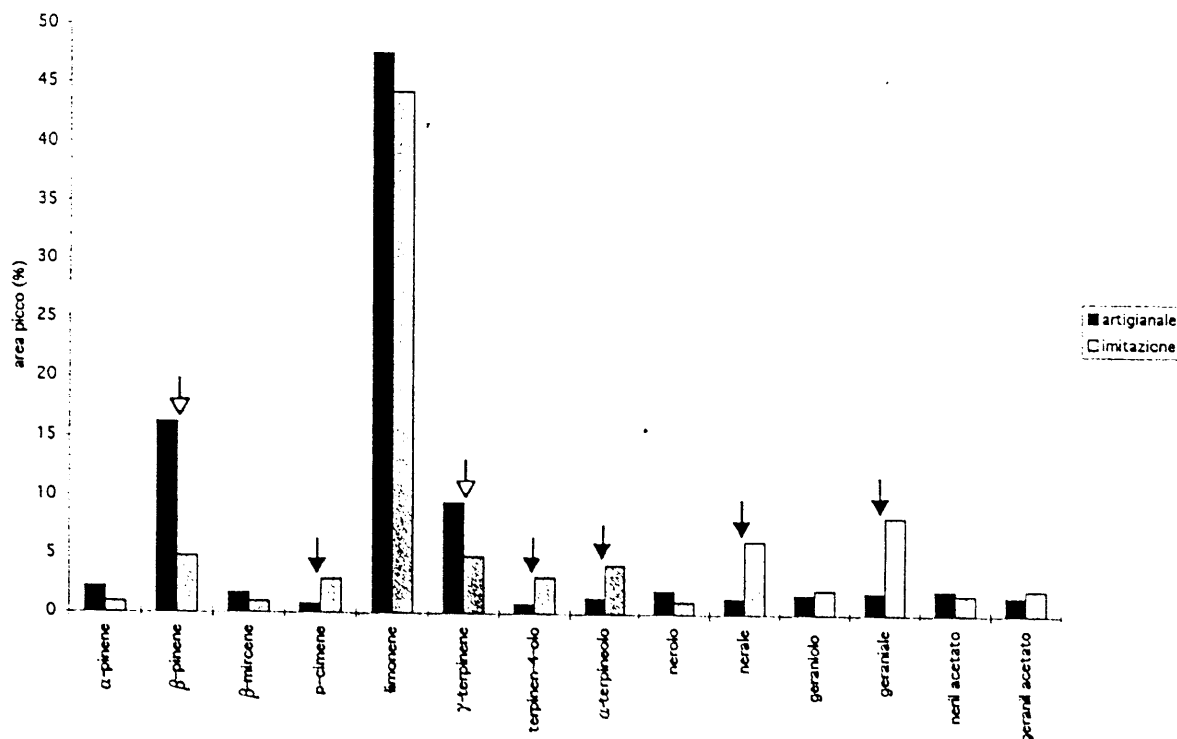


Fig. 4 – Confronto tra i principali componenti volatili identificati nel liquore tradizionale “Limoncello” ed in quello di “imitazione”.



Dall'istogramma riportato nella Fig. 4 risulta che la frazione volatile del liquore tradizionale si differenzia da quella del liquore di imitazione essenzialmente per una maggiore presenza di  $\beta$ -pinene e  $\gamma$ -terpinene ( $\nabla$ ) ed un livello più basso di geraniale, nerale,  $\alpha$ -terpineolo, terpinen-4-olo e *p*-cimene ( $\blacktriangledown$ ).

Il maggior contributo di geraniale, nerale,  $\alpha$ -terpineolo, terpinen-4-olo e *p*-cimene nel limoncello di "imitazione" potrebbe essere attribuito ad un arricchimento del prodotto con aromi. Infatti, il citrale, costituito dalla miscela racemica di geraniale e nerale, è un importante componente dell'olio essenziale di limone (7). Esso è responsabile dell'aroma di base del limone (7) per cui l'aggiunta di citrale di sintesi è spesso praticata allo scopo di rinforzare le note aromatiche di limone (8).  $\alpha$ -Terpineolo e terpinen-4-olo, invece, sono generalmente impiegati come aromi sintetici di arancia, limone e lime (1). Infine, il *p*-cimene, presente al di sotto dell'1% nel limoncello tradizionale e intorno al 3% nel liquore di imitazione, è un prodotto di ossidazione del  $\gamma$ -terpinene (3) per cui una sua maggiore concentrazione potrebbe indicare una eventuale aggiunta di oli essenziali non freschi.

#### *Gas-Cromatografia/Olfattometria della frazione volatile*

Nella Fig. 5 vengono riportati i profili d'odore (EDSA) ottenuti da due giudici differenti che hanno analizzato in modo indipendente lo stesso estratto organico di liquore di limone. I profili risultano molto simili dimostrando che la tecnica olfattometrica basata sul principio delle diluizioni crescenti dell'estratto, se eseguita da operatori addestrati, consente di ottenere risultati molto riproducibili.

Nella Fig. 6 vengono riportati i profili d'odore dell'estratto organico del liquore di limoni tradizionale (A) e di quello di imitazione (B).

I picchi più intensi del profilo d'odore del limoncello vengono eluiti in corrispondenza degli indici di ritenzione lineare 1001 e 1029. Essi sono caratterizzati rispettivamente da un odore floreale (7) e di limone (10). Il primo è stato identificato come ottanale mentre il secondo è risultato essere il limonene. L'insieme dei due picchi odorosi rappresenta circa il 69% del profilo olfattometrico del limoncello tradizionale (Tab. 3).

I tre picchi secondari, caratterizzati da odori di legno di cedro (4), limone verde (12) e liquore di limoni (23), sono stati identificati come  $\beta$ -pinene,  $\gamma$ -terpinene e nerolo. Ciascuno di essi contribuisce all'aroma totale per circa il 7%.

Un contributo pari all'1,37% è stato fornito dai picchi 2 (limone verde) 15 (fiori bianchi), 25 (floreale), 29 (erba), 31 (lavanda), i componenti responsabili di tali odori sono stati identificati mediante gas-cromatografia/spettrometria di massa, rispettivamente, come:  $\alpha$ -pinene, linalolo, geraniolo, neril acetato e geranil acetato.

I due picchi odorosi principali del liquore di imitazione, vengono eluiti in corrispondenza degli indici di ritenzione 1237 e 1267. Entrambi presentano un odore di limone e le molecole responsabili sono state identificate come nerale (24) e geraniale (26). Il contributo di queste due aldeidi all'aromagramma totale del liquore di imitazione è di circa il 60% (Tab.3). Nel profilo odoroso del liquore di "imitazione" sono presenti 5 picchi secondari che insieme contribuiscono per circa il 29% all'aromagramma totale. Gli odori percepiti in corrispondenza di ciascuno di questi picchi sono: legno di cedro (4), fiori (7), limone (10), muschio (19) e lillà (20). I componenti responsabili di tali odori sono, rispettivamente:  $\beta$ -pinene, ottanale, limonene, terpen-4-olo e  $\alpha$ -terpineolo.

TABLE 3. Principali molecole odorose rilevate durante le analisi EDSA degli estratti organici di liquore di limoni tradizionale e di imitazione.

n° Picco	Composto	IRL	Odore	Tradizionale		Imitazione	
				FD	%	FD	%
1	$\alpha$ -thujene	922	erbaceo	625	0.27	25	0.23
2	$\alpha$ -pinene	927	limone verde	3125	1.37	125	1.17
3	canfene	940	erbaceo	25	0.01	5	0.04
1np	acetoacetato di etile	944	fruttato	5	0.002		
4	$\beta$ -pinene	970	legno di cedro	15625	6.87	625	5.88
5	6-metil-5-hepten-2-one	984	balsamico	625	0.27	25	0.23
6	$\beta$ -mircene	990	balsamico	625	0.27	25	0.23
7	ottanale	1001	floreale	78123	34.3	625	5.88
8	$\alpha$ -terpinene	1012	dolce, floreale	625	0.27	25	0.23
9	<i>p</i> -cimene	1021	limone	25	0.01	125	1.17
10	limonene	1029	limone	78125	34.3	625	5.88
12	$\gamma$ -terpinene	1056	limone verde	15625	6.87	125	1.17
13	ottanolo	1070	agrumi	125	0.05		
14	terpinolene	1084	fiori secchi	625	0.27	25	0.23
15	linaloolo	1097	fiori bianchi	3125	1.37	125	1.17
16	nonanale	1112	floreale	125	0.05	5	0.04
17	canfora	1135	canfora	25	0.01		
18	citronellale	1150	agrumi	5	0.002	5	0.04
19	terpinen-4-olo	1171	muschio	125	0.05	625	5.88
20	$\alpha$ -terpineolo	1184	floreale	125	0.05	625	5.88
21	<i>p</i> -allilanisolo (estragolo)	1192	anice	5	0.002		
22	decanale	1208	dolce, floreale	125	0.05	5	0.04
6np	ottil acetato	1210	fruttato	625	0.27	25	0.23
23	nerolo	1225	liquore di limoni	15625	6.87	125	1.17
24	nerale	1237	limone	625	0.27	3125	29.4
7np	carvone	1246	menta	5	0.002	1	0.0094
25	geraniolo	1253	floreale	3125	1.37	125	1.17
26	geraniale	1267	limone	625	0.27	3125	29.4
27	decanolo	1275	fruttato	1	0.0004		
28	perillaldeide	1290	erbaceo	5	0.002		
8np	undecanale	1304	floreale	5	0.002		
9np	nonil acetato	1310	agrumi	125	0.05	25	0.23
10np	citronelli acetato	1352	fruttato	125	0.05	5	0.04
29	neril acetato	1363	erbaceo	3125	1.37	125	1.17
31	geranil acetato	1382	lavanda	3125	1.37	125	1.17
12np	decil acetato	1407	fruttato	625	0.27	25	0.23
32	$\beta$ -cariofillene	1413	dolce	5	0.002	1	0.0094
33	<i>trans</i> - $\alpha$ -bergamottene	1433	limone	5	0.002	1	0.0094
14np	germacrene B	1491	geranio	625	0.27	5	0.04
18np	nerolidolo	1624	floreale	125	0.05	5	0.04
19np	metil jasmonato	1642	floreale	625	0.27		
37	$\alpha$ -bisabololo	1681	fruttato	625	0.27	5	0.04
38	acido miristico	1759	cera	1	0.0004	1	0.0094
21np	nootkatone	1796	balsamico	5	0.002		
22np	stearato di etile	2192	cera	1	0.0004		

np: composto identificato esclusivamente su colonna apolare DB-5

IRL: indice di ritenzione lineare su colonna apolare DB-5

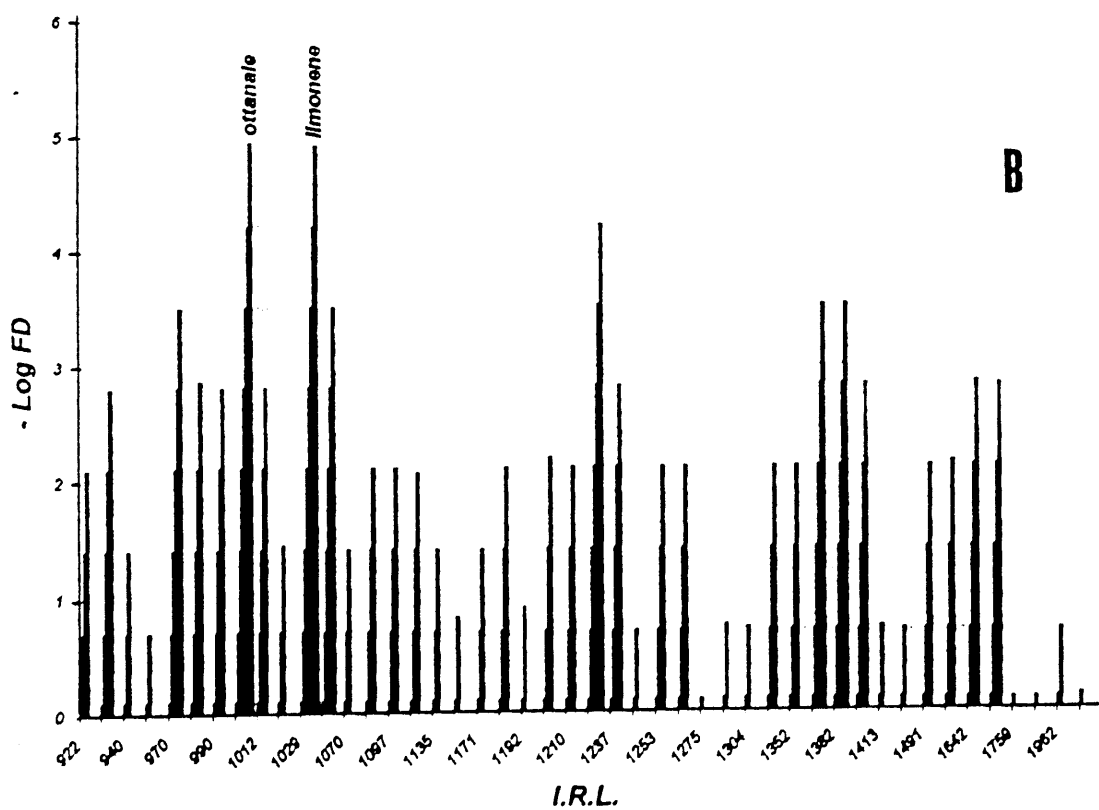
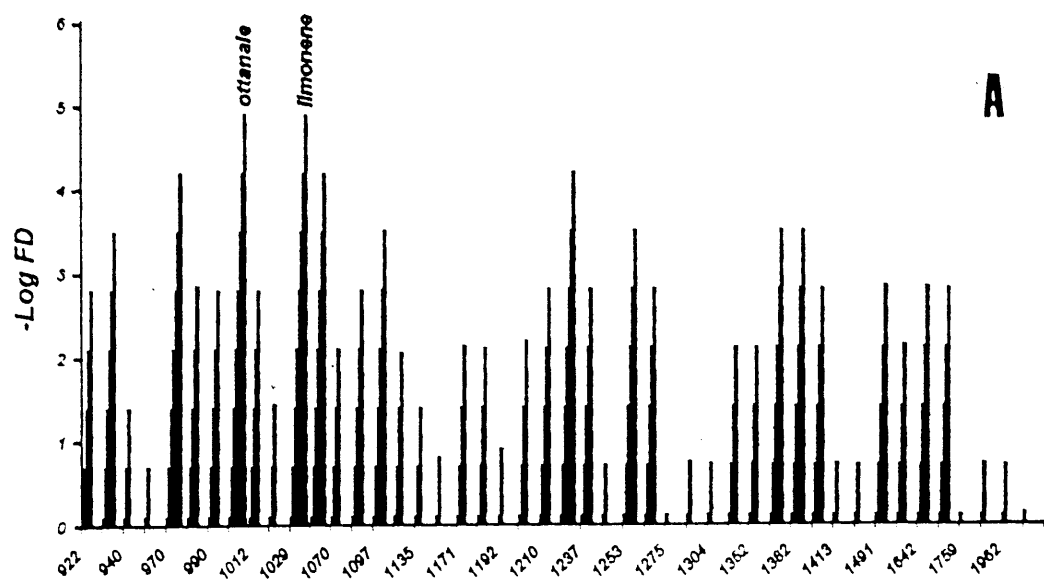


Fig. 5 – Profili di odore (EDSA) ottenuti da due giudici che hanno analizzato in modo indipendente lo stesso estratto organico di liquore di limone.

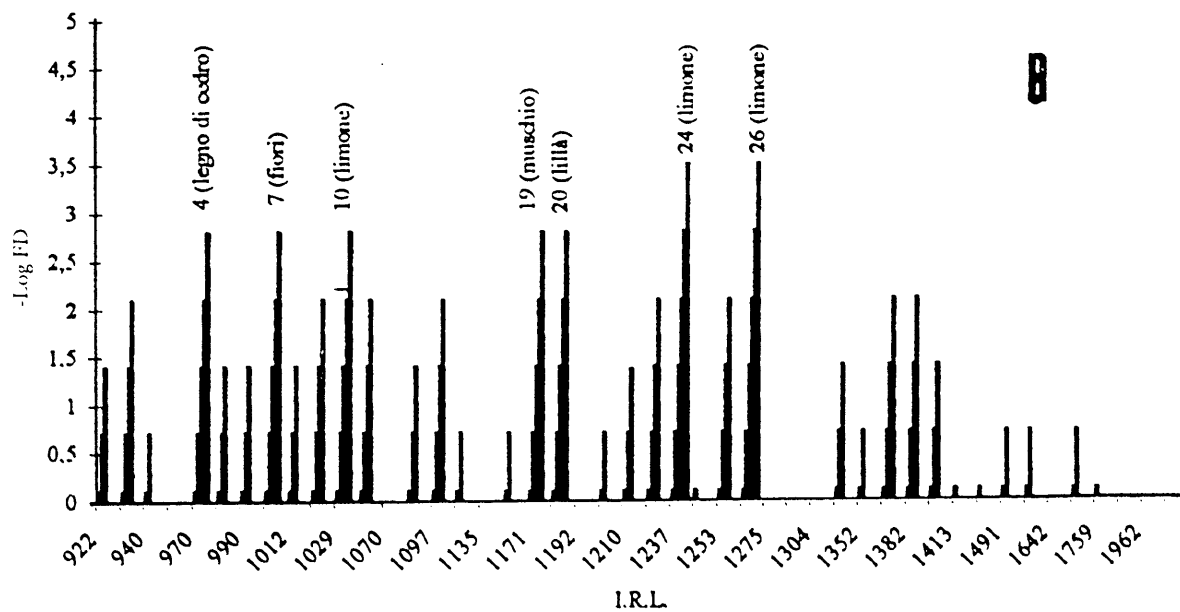
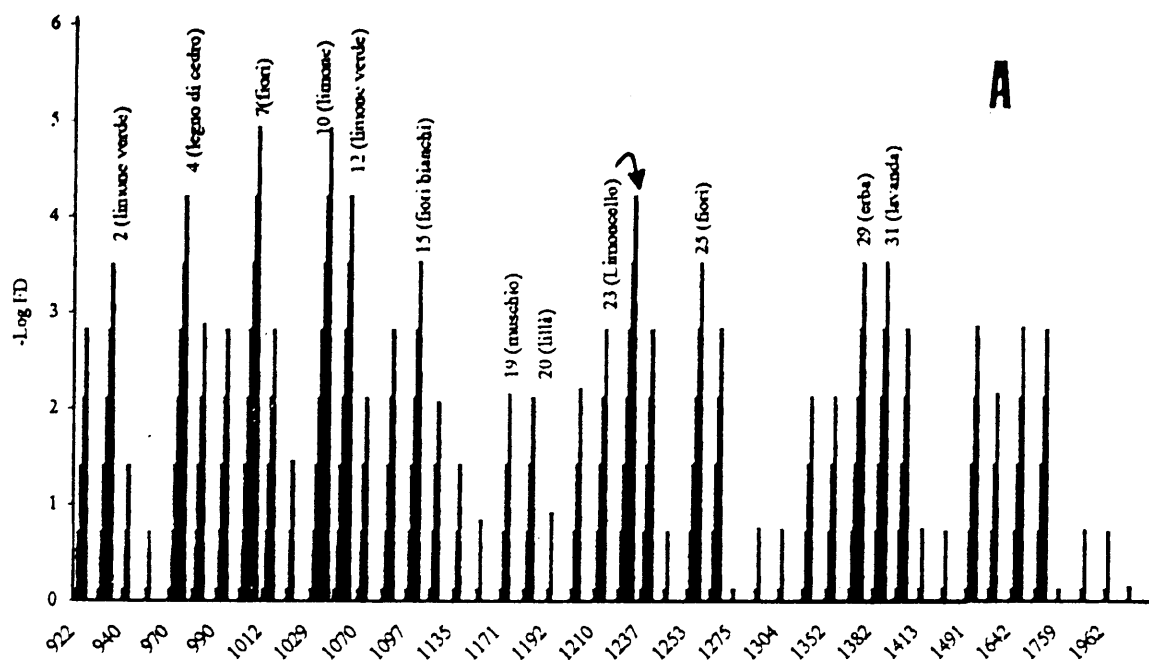


Fig. 6 – Profili d'odore (EDSA) dell'estratto organico del liquore di limoni tradizionale (A) e di quello di imitazione (B).

## CONCLUSIONI

La frazione volatile del liquore tradizionale si differenzia da quella del liquore di imitazione essenzialmente per una maggiore presenza di  $\beta$ -pinene e  $\gamma$ -terpinene ed un livello più basso di geraniale, nerale,  $\alpha$ -terpineolo, terpinen-4-olo e *p*-cimene.

I profili olfattometrici dell'aroma del liquore artigianale "limoncello" sono risultati molto più complessi del prodotto di imitazione ed i singoli picchi odorosi più intensi. L'ottanale ed il limonene, sono risultati essere i due picchi odorosi principali del liquore di limoni artigianale, insieme a  $\beta$ -pinene,  $\gamma$ -terpinene, nerolo,  $\alpha$ -pinene, linalolo, geraniolo, neril acetato e geranil acetato. Il nerale e geraniale, insieme a  $\beta$ -pinene, ottanale, limonene, terpen-4-olo e  $\alpha$ -terpineolo sono, invece, i componenti a maggiore attività odorosa riscontrati nel liquore di "imitazione".

I risultati riportati in questo studio rappresentano una base di partenza per una caratterizzazione analitica della componente aromatica del liquore di limoni (limoncello) e per lo sviluppo di metodi analitici finalizzati al controllo della genuinità del prodotto tradizionale.

## RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia per la preziosa collaborazione i dottori Ugo Cappuccio e Pasquale Ala.

## RIASSUNTO

Nel presente lavoro è stato condotto uno studio diretto alla identificazione e caratterizzazione sensoriale delle molecole volatili responsabili dell'aroma del liquore di limoni tradizionale campano "Limoncello" e di liquori di "imitazione".

L'approccio metodologico adottato ha previsto le seguenti fasi: i) preparazione di un estratto organico rappresentativo dell'aroma del prodotto originario; ii) localizzazione dei picchi odorosi mediante gas-cromatografia/*sniffing*; iii) determinazione del contributo sensoriale di ciascuna molecola odorosa mediante gas-cromatografia/olfattometria; iv) identificazione delle molecole sensorialmente "attive" mediante gascromatografia/ spettrometria di massa.

Sono stati identificati 64 componenti volatili nel liquore tradizionale e 54 in quello di imitazione. I componenti identificati appartengono alle seguenti classi chimiche: idrocarburi terpenici (28), composti carbonilici alifatici (4), composti carbonilici terpenici (8), alcoli idrocarburi (23), alcoli terpenici (3), esteri alifatici (73) e acidi (4).

La frazione volatile del liquore tradizionale si differenzia da quella del liquore di imitazione essenzialmente per una maggiore presenza di  $\beta$ -pinene  $\gamma$ - terpinene ed un livello più basso di geraniale, nerale,  $\alpha$ - terpineolo, terpinen-4-olo e *p*-cimene.

I profili olfattometrici dell'aroma del liquore artigianale sono risultati più complessi del prodotto di imitazione sia per il numero di picchi che per la loro intensità. L'ottanale ed il limonene, sono risultati essere i due picchi odorosi principali del liquore di limoni artigianale, insieme a  $\beta$ -pinene,  $\gamma$ -terpinene, nerolo,  $\alpha$ -pinene, linalolo, geraniolo, neril acetato e geranil acetato. Il nerale e geraniale, insieme a  $\beta$ -pinene, ottanale, limonene, terpen-4-olo e  $\alpha$ -terpineolo sono, invece, i componenti a maggiore attività odorosa riscontrati nel liquore di "imitazione".

I risultati riportati in questo studio rappresentano una base di partenza per una caratterizzazione analitica della componente aromatica del liquore di limoni (limoncello) e per lo sviluppo di metodi analitici finalizzati al controllo della genuinità del prodotto tradizionale.

## SUMMARY

### Lemon liqueur aroma

In this work it was carried out the identification and the sensorial characterization of volatile compounds responsible for the aroma both of traditional lemon liqueur made in Campania (Italy) exclusively with local lemon, and of "imitation," liqueur made outside of this area;

The methodological approach consisted of four steps: i) to prepare the organic extract which well represented the aroma of the original product; ii) to locate the odorous peaks by meaning of gas-chromatography/*sniffing*; iii) to determine the sensorial contribute of each odorous compounds by gas-chromatography/olfactometry; iv) to identify the odour active compounds by gas-chromatography/mass spectrometry.

A total of 64 and 54 volatile compounds were identified in the total organic extracts of traditional and imitation liqueur, respectively.

The volatile fraction of traditional liqueur distinguishes from the imitation one for higher levels of  $\beta$ -pinene,  $\gamma$ -terpinene and lower levels of geranial, neral,  $\alpha$ -terpineol, terpinen-4-ol and p-cymene.

Olfactometric aroma profiles resulted more complex in "Limoncello" than in imitation liqueur.

Octanal and limonene were the two main odour peaks in the traditional lemon liqueur, together with  $\beta$ -pinene,  $\gamma$ -terpinene, nerol,  $\alpha$ -pinene, linalol, geraniol, neryl acetate and geranyl acetate. Neral and geranial, together with  $\beta$ -pinene, octanal, limonene, terpinen-4-ol and  $\alpha$ -terpineol were the main active odorants in the imitation product.

These results represent a starter point for the aromatic characterisation of lemon liqueur (Limoncello) and for the development of analytical methods to check the authenticity of the traditional product.

KEY WORDS: aroma, lemon liqueur, *Limoncello*, GC/O, GC/MS.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) ARCTANDER S. 1969 - Perfume and Flavor Chemicals. Steffen Arctander's Publications, Las Vegas, NV.
- (2) GUNTHER V. H. 1968 - Investigation of lemon oil with the help of gas-chromatography and infrared spectroscopy. Dtsch. Lebensm. Rundsch. 64, 104-111.
- (3) MAZZA G. 1987 - Identificazione di nuovi composti negli olii agrumari mediante GC/MS. *Essenze e derivati Agrumari* 1, 19-30.
- (4) MUSSINAN C. J., MOOKHERJEE B. D. and MALCON G. I. 1981 - Isolation and identification of the volatile constituents of fresh lemon juice. In *Essential oils* - Mookherjee B. D., Mussinan C. J., Ed. Allured and Wheaton. I, 199-228.
- (5) PILONE N. 1999 - Stato attuale della biodiversità negli agrumi. In *Atti Giornate Scientifiche delle Facoltà di Medicina e Chirurgia, Farmacia, Medicina Veterinaria e Agraria.*, 337.
- (6) SHAW P.E. 1977 - *Citrus Science and Technology*. Nagy, S., Shaw, P. E., Veldhuis, M. K., Ed., Avi Publishing Co., Westport, CT, I Chapter 11.
- (7) SHAW P.E. 1991 - Fruits II. In *Volatile Compounds in Food and Beverage*. Maarse, H., Ed., Dekker New York, 305- 328.
- (8) TATEO F. e BONONI M. 1995 - *Chimica Analitica degli Aromi*. G.M. Ricchiuto Editore, Bussolengo, 259.
- (9) ULLRICH F. and GROSCH W. 1987 - Identification of the most intense volatile flavour compounds formed during autoxidation of linoleic acid. *Lebensmittel-Untersuchung und Forschung* 184, 277-282.