



R. SCHICCHI, L. CAMARDA, V. SPADARO & R. PITONZO

**Caratterizzazione chimica della manna estratta nelle Madonie (Sicilia)
da cultivar di *Fraxinus angustifolia* e di *Fraxinus ornus* (Oleaceae)**

Quad. Bot. Amb. Appl., 17/2 (2006): 151-174.

Caratterizzazione chimica della manna estratta nelle Madonie (Sicilia) da cultivar di *Fraxinus angustifolia* e di *Fraxinus ornus* (Oleaceae)

R. SCHICCHI¹, L. CAMARDA², V. SPADARO¹ & R. PITONZO²

¹Dipartimento di Scienze Botaniche dell'Università degli Studi di Palermo, Via Archirafi 28 – 90123 Palermo

²Dipartimento di Chimica e Tecnologie Farmaceutiche dell'Università degli Studi di Palermo, Via Archirafi 32 – 90123 Palermo

ABSTRACT. – *Chemical characterization of Madonie (Sicily) manna samples extracted from Fraxinus angustifolia and Fraxinus ornus (Oleaceae) cultivars.* – In this paper are reported the results of the chemical analysis of manna *in cannolo*, *in sorte* and *in rottame* samples produced during the period 2004-2006 in the area around Castelbuono and Pollina (Palermo - Italy). Particularly, six cultivars of *Fraxinus angustifolia* subsp. *angustifolia* and one of *F. ornus* have been investigated. The analysis results show mannitol as the most abundant chemical constituent and its percentage range is related to the *Fraxinus* species, the cultivar, the *Fraxinus* trees geographical position, the year of its production and the sampling time. Generally, according to the time during which the manna is present on the plant, there is a decrease of mannitol and an increase of monosaccharide and oligosaccharide amounts. Regarding the mineral composition, the mostly present element is Potassium. The analysis of volatile constituents of fresh manna allowed the identification of three main components, i.e. methyl palmitoleate, ethyl palmitoleate and the terpene hexahydrofarnesol, with traces of other volatile compounds; it is already known that the palmitoleic acid is an olive oil component. As regard to the manna chemical stability, it has been observed that the longer is the harvesting time delayed, the greater are the chemical changes. Particularly, the mannitol amount decreases and the carbohydrates increase. The ageing of the harvest brings meaningful changes to the manna coumarins due to chemical transformation to which these substances are subjected. Two new coumarins have also been isolated from a manna *in rottame* sample.

Key words: *Fraxinus*, manna, Madonie, Sicily.

INTRODUZIONE

La manna é il prodotto che si ottiene dalla solidificazione della linfa elaborata che fuoriesce, durante la stagione estiva, dalle incisioni praticate sul fusto e sulle branche principali di alcune specie del genere *Fraxinus* L. Insieme alla mannite, che da essa si estrae industrialmente, é considerata un ottimo blando purgante, in quanto non provoca effetti secondari negativi sull'uomo.

Le più antiche notizie sulla produzione di manna in Sicilia risalgono alla seconda metà del 1500, ma la coltura nell'Isola si sviluppò intensivamente soltanto nel XVIII secolo, soprattutto lungo la fascia sublitoranea e collinare della parte nord-occidentale compresa tra Tusa (ME) e San Vito Lo Capo (TP). La zona di maggiore produzione ricadeva nelle Madonie e, in particolare, nei territori dei comuni di Castelbuono, Cefalù, Geraci Siculo, Pollina e San Mauro Castelverde; minore incidenza aveva ad ovest di Palermo tra Capaci, Carini e Cinisi e nel trapanese. La specie coltivata era soprattutto l'orniello (*Fraxinus ornus*).

Durante gli ultimi decenni del 1800 la frassinicoltura siciliana registrò una notevole flessione (FLORIDIA, 1936) ma, tra la fine del secolo e i primi decenni del '900, ebbe

nuovamente un forte incremento per la consistente richiesta di prodotto da parte dell'industria e dei mercati esteri. Le aree frassinicole, pertanto, aumentarono in modo considerevole tanto che nel 1929 il Catasto agrario riportava una superficie investita a frassini di 6.699 ettari per la provincia di Palermo e di 542 ettari per quella di Trapani, per buona parte in coltura specializzata.

Dall'ultimo dopoguerra in poi la coltura ha subito un rapido declino, rimanendo relegata in ristrette superfici del comprensorio Madonita e, in particolare, nei territori di Castelbuono e Pollina (Foto 1). Qui gli ultimi frassinicoltori – poco più di cento anziani contadini – contribuiscono ancora oggi a mantenere viva la coltura e a scongiurare la temuta scomparsa di un tale patrimonio vegetale, che ha rappresentato per secoli una risorsa portante dell'economia locale. Le pratiche colturali, infatti, anche se maggiormente concentrate nei mesi più caldi dell'anno, occupavano fino agli anni '60 migliaia di operatori agricoli, per i quali i proventi della vendita della manna rappresentavano un'insostituibile fonte di reddito.

Mentre nella parte occidentale dell'Isola, a partire da Palermo fino ad Erice, la coltura è scomparsa del tutto, sulle Madonie, nonostante la gravità del degrado, la riduzione



Foto 1 – Anziana contadina dedita alla raccolta della manna nell'immediato dopoguerra.

degli impianti, in quanto ad estensione e consistenza dei popolamenti, non risulta significativa rispetto al 1960. Ciò comporta che nell'imperante incuria non si sono verificate trasformazioni di sorta a carico dell'esistente piattaforma varietale. Una parte significativa di essa, pertanto, potrebbe essere recuperata e conservata in idonei campi collezione, secondo quanto proposto da MAZZOLA & al. (1991), da cui attingere successivamente materiale di propagazione utile per l'impianto di nuovi frassineti plurivarietali a produzione scalare.

Negli ultimi anni il prezzo della manna è sensibilmente aumentato divenendo remunerativo tanto da consentire una timida ripresa della coltivazione dei frassini.

Paradossalmente, sebbene nuove prospettive per la sua commercializzazione si intravedono nel settore delle produzioni biologiche officinali (RAIMONDO & al., 1980), in quello farmaceutico, dolciario, ecc., non si è ancora verificato un sensibile incremento della produzione, principalmente perché alla frassinicoltura si dedica un numero esiguo di addetti, costituito soprattutto da anziani agricoltori.

La modesta produzione attuale non riesce a far fronte alle recenti richieste di mercato indirizzate, per la maggior parte, verso la manna in cannolo che viene acquistata e commercializzata oltre che dal Consorzio dei produttori direttamente da alcuni frassinicoltori sotto forma di piccole confezioni.

Al fine di contribuire ad una migliore conoscenza del patrimonio biogenetico e colturale dei frassini da manna è stato effettuato uno studio sulla caratterizzazione chimica della manna di alcune cultivar di *Fraxinus angustifolia* Vahl subsp. *angustifolia* e di *F. ornus* esistenti nelle aree di anti-

ca ed attuale coltivazione delle Madonie. Ciò non soltanto per scopi strettamente scientifici ma anche in previsione di un possibile rilancio della coltura frassinicola che, per tutta una serie di condizioni contingenti favorevoli, presenta attualmente buone probabilità di riconquistare preziose nicchie di mercato. Gli studi al riguardo sono molto carenti e le notizie esistenti si riferiscono generalmente alle differenze tra la manna di *F. angustifolia* e *F. ornus* (GIGANTE, 1948; ODDO & al., 1997). Solo recentemente CULOTTA & al. (2001), in un opuscolo divulgativo, riportano la composizione media della manna (senza distinzione tipologica della stessa) relativa a quattro cultivar. Poche sono, inoltre, le notizie riguardanti la frazione cumarinica presente nella manna (CAMARDA & al., 1989) e del tutto assenti sono le notizie sulla componente volatile presente nei campioni di manna fresca.

ASPETTI CULTURALI DEI FRASSINI DA MANNA

La coltivazione dei frassini per l'estrazione della manna è possibile soltanto in particolari zone della Sicilia, caratterizzate da elevate temperature, da scarse escursioni termiche e da bassa umidità dell'aria durante tutto il periodo di produzione. Queste condizioni nei territori di Pollina e Castelbuono si realizzano nell'intervallo di tempo compreso fra l'ultima decade di giugno e la metà di settembre. I frassineti ricadono principalmente nella fascia altimetrica localizzata tra 100 e 700 m s. l. m., in quanto a quote più elevate si registra progressivamente un ritardo nella maturazione delle piante ed una riduzione del periodo di produzione.

I frassini sono in grado di vivere su diversi tipi di suolo: oltre che sulle terre sciolte e profonde si trovano anche su terreni poveri, pietrosi, aridi, argillosi e calcarei. L'esposizione migliore per la produzione della manna è quella di sud-est che è la più soleggiata e risente meno delle escursioni termiche (OIENI, 1953).

I frassineti attuali sono stati impiantati per la maggior parte prima del 1950. I sestri sono generalmente irregolari e la distanza tra le piante varia da 3 a 5 m per il frassino meridionale e da 2 a 3 m per l'orniello. Per quanto riguarda le pratiche colturali, il frassinetto si avvantaggia indirettamente delle lavorazioni eseguite sulle eventuali colture erbacee consociate, come la fava, che contribuiscono anche a fertilizzare il terreno. Laddove la giacitura lo consente viene



Foto 2 – Lavorazione primaverile del terreno nel frassinetto sperimentale dell'IPAA di Castelbuono.

praticata una erpicatura tra febbraio e marzo e, in seguito, una fresatura tra la fine di maggio e l'inizio di giugno (Foto 2). Nelle zone più acclivi ci si limita all'eliminazione della componente erbacea infestante che, oltre ad intralciare le operazioni di incisione degli alberi e di raccolta della manna, costituisce una facile esca per gli incendi. In passato era frequente anche l'apporto di letame.

Verso l'ultima decade di giugno si ripulisce il tronco dai getti dell'anno e si esegue la scalzatura "squasatura" che consiste nell'asportare la terra attorno al tronco o alla cepaia per un raggio di circa 50-80 cm, per preparare la superficie dove saranno posti i cladodi di ficodindia o di agave che intercetteranno quella parte della linfa che non riesce a solidificare sul tronco o che gocciola dall'estremità dei canoli (SCHICCHI, 1978).

Il frassino comincia a produrre all'età di circa 6 anni, ma non tutte le piante entrano in produzione alla stessa età e nello stesso periodo: la maturazione, infatti, dipende oltre che dalla varietà, anche dalla natura del suolo, dall'esposizione e dall'altimetria. Le varietà di *F. angustifolia* subsp. *angustifolia* solitamente raggiungono lo stato di maturazione tra la fine di giugno e la prima metà del mese di luglio; quelle di *F. ornus*, invece, non maturano prima dell'ultima decade di luglio nella fascia basale e della metà di agosto alle quote più elevate (RAIMONDO & al., 1995).

L'inizio della stagione produttiva dipende dall'andamento climatico stagionale e le prime incisioni vengono praticate quando le foglie, a causa dello stress idrico, perdono l'abituale lucentezza e sin dalle prime ore del mattino appaiono opache, increspate e giallastre (MINÀ PALUMBO, 1875-76).

La durata della stagione produttiva è in funzione dell'andamento stagionale e si protrae, nelle stagioni più favorevoli, fino alla seconda decade di settembre; è ridotta, o quasi assente, nelle annate con estate piovosa, molto calda, o con umidità atmosferica eccessiva. Affinché il liquido che sgorga dalle incisioni praticate sul tronco si rapprenda, occorrono, dunque, assenza di pioggia, basso grado di umidità, elevata temperatura e moderate escursioni termiche diurne.

La pioggia è il peggiore nemico dei frassinicoltori in quanto scioglie la manna solidificata, che va irrimediabilmente perduta, e blocca la produzione delle piante.

Durante il periodo di produzione, inoltre, le piante nell'arco delle 24 ore, non producono costantemente ma presentano un bioritmo giornaliero correlato alle condizioni di ventosità, umidità dell'aria e temperatura.

Le condizioni atmosferiche ideali per la produzione della manna dalle cultivar di *F. angustifolia* subsp. *angustifolia*, sono legate ad un regime termico stabile, con moderate oscillazioni comprese tra 25 e 30 °C e umidità relativa dell'aria compresa tra 40 e 60%. All'interno di questi intervalli i frassini continuano ad emettere manna anche durante le ore notturne. La produzione dei frassini è condizionata, notevolmente dai venti dominanti: quelli secchi la favoriscono, mentre quelli carichi di umidità la inibiscono. Inoltre, la brezza di tramontana, determinando un aumento dell'umidità dell'aria, fino a valori superiori al 60%, rallenta o blocca l'emissione di nuova linfa. La manna già consolidata possedendo un elevato potere igroscopico, si rigonfia e va incontro a processi di fermentazione che si manifestano attraverso la formazione di bolle gassose e l'emanazione di un odore nauseabondo di lievito di birra (ILARDI, 1988).

I venti sciroccali, solitamente accompagnati da temperature superiori ai 30 °C ed umidità dell'aria inferiore al 40%, causano il cosiddetto fenomeno dell'"ammarratura" che consiste nel disseccamento immediato delle goccioline di manna lungo la linea di incisione che ostacola, quindi, la fuoriuscita di altro liquido.

Per accertare lo stato di maturazione delle piante, e quindi l'inizio della stagione produttiva, il frassinicoltore pratica un saggio alla base del tronco asportando un pezzetto di corteccia. Se dalla ferita stilla una "lagrima" la pianta è matura e viene quindi praticata la prima incisione della stagione. Le incisioni, dette volgarmente "ntacche", devono essere eseguite con energia, in modo da interessare l'intero spessore della corteccia fino all'alburno, per una lunghezza variabile da 5 a 10 cm, a partire da 5 cm di altezza dal suolo. Esse vengono effettuate sia sul tronco che sui rami principali ad una distanza di circa 2 cm dalle precedenti e leggermente inclinate per favorire lo scolo della manna (Foto 3).

Per non danneggiare la pianta e salvaguardare la copiosità del raccolto, l'incisione deve essere affidata a mani esperte in grado di utilizzare, con precisione quasi chirurgica l'apposito attrezzo (*mannaluoru* o *cutièddu â manna*), una specie di roncola affilatissima ed appuntita.

Dalle incisioni praticate sgorga un liquido ceruleo che a contatto con l'aria si rapprende velocemente formando un leggero strato cristallino biancastro: la manna.

In relazione all'inclinazione naturale del tronco o all'applicazione di appositi rilievi artificiali posti sulla corteccia (coltelli, lamine metalliche, ecc.), il liquido gocciolando forma una stalattite biancastra di varia lunghezza: il "cannolo" o "manna in cannolo" o "manna eletta" (Foto 4), che costituisce la parte più pregiata del prodotto. Recentemente, per favorire la formazione del cannolo, sotto la linea del-



Foto 3 – Incisione del frassino meridionale nella campagna di Pollina.



Foto 4 – Manna in cannolo della cv. ‘Macigna’ in Contrada Croce Foresta (Castelbuono).

l’incisione viene inserita una piccola canaletta metallica alla cui estremità viene fissato un filo di nylon tenuto in tensione da un piccolo peso. In questo modo la linfa viene convogliata all’interno della canaletta e gocciola lungo il filo sul quale si rapprende prima di arrivare a terra. Quando la secrezione è abbondante, o le condizioni climatiche solo tali da rallentare la solidificazione lungo il tronco, il liquido scola fino a terra dove viene raccolto nel concavo dei cladodi “pala” di ficodindia (*Opuntia ficus-indica*) – accoppiati per la disidratazione subita – dove lentamente avviene la cristallizzazione. Si ottiene in tal modo la cosiddetta “manna in sorte” o “manna di pala” (Foto 5). La parte di linfa che si rapprende lungo il tronco costituisce invece la “manna in rottame”.

Nel primo anno di produzione le “ntacche” vengono effettuate sul lato più sporgente del fusto detto “petto”, nel secondo si incide il lato opposto, la “schiena”, nel terzo e nel quarto anno sui due “fianchi”. Nelle piante più grandi e nelle annate favorevoli è possibile eseguire incisioni su più di un lato, qualora nel corso della stagione con le incisioni si raggiunga il punto di inserzione delle branche principali.

Dopo quattro anni si completa il primo turno di sfruttamento. Tuttavia, le varietà di frassino meridionale sono in grado di produrre manna nelle zone precedentemente intaccate, per altri 3-4 turni, previa leggera scortecciatura per levigare le superfici di taglio già ben cicatrizzate.

La raccolta della manna si effettua dopo otto giorni dalla



Foto 5 – Manna in sorte della cv. ‘Nziriddu’ raccolta nel concavo dei cladodi di ficodindia.



Foto 6 – Manna in rottame nella tradizionale “scatula” appena raschiata dal tronco di un individuo della cv. ‘Nziriddu’.

prima incisione e si prosegue, nel corso della stagione, ad intervalli di circa 6 giorni per le cultivar di *F. angustifolia* subsp. *angustifolia*. Per le cultivar di *F. ornus* la prima raccolta viene effettuata solitamente dopo circa dieci giorni, mentre le successive con cadenza settimanale. Molto spesso, poiché la manna teme l’umidità e viene sciolta e dispersa dalla pioggia, viene raccolta prima del previsto in modo di evitare gli effetti negativi di eventuali temporali estivi.

È preferibile eseguire la raccolta nelle ore più calde della giornata, sia per favorire il distacco della manna sia per impedire la perdita di succo in via di condensazione.

Si raccolgono prima i “cannoli” che vengono staccati tramite un archetto di legno flessibile, tendente un sottile filo metallico o, più recentemente, di nylon e riposti con cura in appositi contenitori. Subito dopo, i residui rimasti attaccati al tronco – che nell’insieme costituiscono la cosiddetta “manna in rottame” – vengono raschiati (Foto 6) per mezzo di una paletta metallica con manico di legno facendoli cadere in una scatola di latta, opportunamente concava nella parte da appoggiare al tronco.

Dopo la raccolta la manna, separata per qualità, viene posta ad asciugare in luoghi ben ventilati – all’ombra il primo giorno e in pieno sole nei giorni successivi – in appositi ripiani di tavola (*ascicatori* o *stinnituri*), di forma generalmente rettangolare, lunghi circa 1,20-1,50 m e muniti di sponde (Foto 15, 17). Durante il periodo dell’asciugatura il

prodotto deve essere opportunamente mescolato e protetto dalla pioggia e dall'umidità notturna.

Ad essiccazione avvenuta le diverse tipologie di manna, in attesa della vendita, vanno conservate separatamente in casse di legno ben chiuse o in altri contenitori adeguati allo scopo, in locali asciutti e al buio. La manna, infatti, a contatto con l'aria non solo cambia di colore, imbrunendo, ma assorbe umidità diventando sede di muffe.

La produzione di un frassineto dipende, oltre che dalla specie coltivata e dalle cultivar presenti nell'impianto, da diversi fattori come le caratteristiche pedologiche, l'andamento climatico stagionale, la lunghezza del periodo di produzione, il numero e l'età delle piante, le cure colturali approntate, ecc. Una singola pianta di *F. angustifolia* subsp. *angustifolia* produce, in genere, una quantità di manna variabile da 0,200 a 1,5 kg. Per quanto riguarda le varietà di *F. ornus*, dai dati riportati in letteratura, risulta che la produzione di manna per ceppaia è compresa tra 100 e 400 gr.

PROPRIETÀ ED USI DELLA MANNA

La composizione chimica della manna è molto complessa e variabile, in funzione della specie e delle cultivar dalle quali si estrae. Il principio attivo più abbondante è costituito dalla mannite o D-mannitolo, un alcool esavalente incolore, inodore e di sapore zuccherino noto anche con il nome di "zucchero di manna". Sono presenti, inoltre, diverse altre sostanze come glucosio, fruttosio, mannotriosio, mannottrosio, elementi minerali, acidi organici, acqua, e altri componenti minori non ancora ben identificati (LAZZARINI & LONARDONI, 1984).

La manna costituisce una sostanza farmacologicamente importante perché viene utilizzata contro diverse patologie. Principalmente è usata per combattere i problemi di stitichezza e come purgante privo di azioni secondarie, sia in età infantile che adulta (LENTINI & al., 1983). Nei casi di avvelenamento la mannite produce un aumento della diuresi e favorisce così l'allontanamento delle sostanze tossiche dell'organismo attraverso i reni. In soluzioni ipertoniche viene utilizzata per rimuovere edemi polmonari e cerebrali. La manna è consigliata anche per l'allontanamento dei parassiti intestinali. In dosi moderate stimola la secrezione delle vie biliari. Inoltre, essendo ben tollerata dai diabetici, può essere utilizzata anche come dolcificante alimentare.

Le varietà di *F. angustifolia* subsp. *angustifolia* forniscono produzioni più abbondanti rispetto a quelle di *F. ornus* ed hanno il vantaggio di entrare in produzione molto precocemente, sin dai primi giorni di luglio. La manna del frassino meridionale, rispetto a quella dell'orniello, è, tuttavia, qualitativamente meno pregiata, presenta un sapore meno dolce e non evidenzia quella colorazione bianco-candida tipica della manna prodotta dalle cultivar di *F. ornus* ma, al contrario, ha la tendenza a rammollire, ingiallire o assumere una colorazione rossastra più o meno intensa con il passare dei mesi (SPOLETI, 1907; BERTOLA, 1914; MACALUSO D'ANGELO, 1921).

LE CULTIVAR ANALIZZATE

La frassinicoltura siciliana fino alla metà del 1800 si basava sulla coltivazione quasi esclusiva degli ornielli. Questi, pur garantendo un prodotto di elevato standard qua-

litativo, presentavano lo svantaggio di entrare in produzione molto tardivamente (non prima della metà di agosto) per cui la produzione, in diverse annate, risultava alquanto modesta (SPOLETI, 1907). Verso la seconda metà del 1800, pertanto, si è verificata una graduale riconversione degli ornieti in frassineti (FERRANTELLI, 1884; SIRENA CORLEO, 1912). In quel periodo il patrimonio varietale, dettagliatamente documentato dal naturalista FRANCESCO MINÀ PALUMBO (1847; 1875-1876), era costituito da 14 cultivar di *F. ornus* e 16 di *F. angustifolia* subsp. *angustifolia*.

Attualmente la produzione di manna si basa su alcune cultivar afferenti prevalentemente a *F. angustifolia* subsp. *angustifolia*. I frassineti, per buona parte impiantati intorno alla prima metà del novecento, sono quasi tutti incolti (CRESCIMANNO & al., 1991). Pertanto, si è gradualmente verificata una significativa perdita nelle conoscenze etnocolturali tanto che, delle varietà coltivate in passato ed elencate da Minà Palumbo, nell'ultimo ventennio se ne distinguevano solo 5 (MAZZOLA & al., 1991) e poche altre erano conosciute con nomi diversi. Recentemente, nel corso di un'apposita ricerca (MAZZOLA & al., 2006) nelle campagne delle Madonie, sono state censite 16 cultivar, 3 di *F. ornus* e 13 di *F. angustifolia*. Di esse nove mantengono il nome vernacolare siciliano riportato da MINÀ PALUMBO (1875-1876), quattro sono note con nomi differenti e tre non corrispondono alle precedenti descrizioni.

Soltanto da sette, delle cultivar riscontrate, è stato possibile ottenere campioni di manna su cui sono state condotte specifiche analisi chimiche. Di ogni cultivar considerata si riportano di seguito i caratteri essenziali.

CULTIVAR DI *FRAXINUS ANGUSTIFOLIA* SUBSP. *ANGUSTIFOLIA*

– 'Verdello'

Si distingue per la chioma fitta e di un bel colore verde intenso, caratteristica che ne ha determinato il nome. Le foglioline hanno margine intero o con pochi dentelli appena accennati. Le samare sono obovate, con apice tronco o tendenzialmente acuto (Foto 7).

Questa cultivar è caratterizzata da un rapido accrescimento e da una produzione anticipata all'inizio del periodo estivo. Cicatrizza velocemente le ferite per cui sulle stesse, dopo pochi anni, si possono praticare nuove incisioni. Il prodotto è di ottima qualità, con prevalenza del cannolo sulla manna in rottame. Per i suddetti motivi essa è quella



Foto 7 – Particolare delle foglie e delle samare della cv. 'Verdello'.



Foto 8 – Foglie giovanili della cv. 'Nziriddu'.



Foto 10 – Samare e giovani foglie della cv. 'Russu'.



Foto 9 – Particolare delle foglie e dell'abbondante fruttificazione della cv. 'Baciciu', nell'anno 2006.



Foto 11 – Foglie e frutti della cv. 'Macigna'.

più largamente preferita nella zona frassinicola di Castelbuono e Pollina. La prima produzione stagionale solitamente è di qualità mediocre, essendo ammielata, ma quando il frassineto entra in piena attività produce manna di colore bianco e stabile per almeno un anno.

– 'Nziriddu' o 'Ziriddu'

Gli individui di questa cultivar raggiungono grandi dimensioni e si riconoscono facilmente da lontano per il portamento assurgente e la chioma lassa. Le foglie sono concentrate soprattutto nella porzione apicale dei rami che mostrano internodi raccorciati.

Le foglioline (Foto 8) hanno forma ellittica, apice acuto e margine vistosamente dentato. Le samare sono normalmente strette (0,4-0,6 cm) e allungate (fino a 6 cm), con l'apice acuto terminante spesso con un piccolo mucrone. Esse si presentano leggermente spiralate in senso orario e con uno dei due margini convesso (ILARDI, 1998).

Gli alberi giovani danno poco prodotto, mentre verso il ventesimo anno forniscono produzioni più abbondanti; per inciderli è necessario asportare preliminarmente la scorza superficiale (MINÀ PALUMBO, 1875-76). La manna non è molto stabile e durante l'inverno tende ad ingiallire; nei frassineti abbandonati è, insieme alla 'Baciciu', la cultivar più frequente.

– 'Baciciu' o 'Bacicci'

Possiede una chioma globosa e densa. Le foglie sono

slargate e seghettate. Le samare hanno forma variabile da ellittica, a leggermente obovata, con apice da strettamente ad ottusamente acuto (Foto 9).

Ostenta una buona vigoria ed inizia la produzione a stagione avanzata, ma nelle annate con estate prolungata fornisce un raccolto complessivamente soddisfacente sotto l'aspetto qualitativo e quantitativo.

– 'Russu'

È una cultivar a rapido accrescimento, con chioma ampia, emisferica, folta, costituita da rami penduli e fragili che si rompono facilmente sotto l'azione del vento (FALCI, 1910). Le foglioline (Foto 10) sono grandi e abbastanza variabili anche se la forma più frequente è quella ellittica, con apice appuntito e margine vistosamente dentato. Le samare sono grandi, ellittiche, con apice arrotondato.

È una delle prime cultivar ad entrare in produzione, all'inizio della stagione estiva, e fornisce una quantità di prodotto apprezzabile. La manna che se ne ottiene è di colore giallo e col tempo tende ad arrossare (MINÀ PALUMBO, 1875-76), ed allora non è più idonea al consumo diretto ma alla sola lavorazione industriale.

– 'Macigna'

La cultivar porta il soprannome del proprietario del fondo in cui la stessa è stata selezionata circa 70 anni fa. Gli esemplari (Foto 11) evidenziano medie dimensioni ed una chioma tendenzialmente arrotondata con rami a portamento pla-

giotropo-assurgente. I rami giovani hanno un colore verde-marrone chiaro e le foglie sono composte, in genere, da 7 foglioline di forma obovata. Matura tra la prima e la seconda decade di agosto e produce poca manna, spesso ammiolata.

– ‘Sarvaggiu’

Con questo nome vengono indicati tutti gli individui ottenuti da seme che presentano caratteri morfologici e produttivi alquanto differenti. Si tratta, in genere, di esemplari robusti, con foglie composte da foglioline ellittiche a margine seghettato. Le samare, di forma ellittica, sono prodotte in notevole quantità. Alcuni individui maturano precocemente sin dalla prima decade di luglio e forniscono una produzione abbondante di manna biancastra.

CULTIVAR DI *FRAXINUS ORNUS*

– ‘Serracasale’

Si tratta di una cultivar eterogenea che prende il nome dalla omonima Contrada del territorio di Pollina dove è stata selezionata e diffusa. Le foglioline hanno forma variabile da ellittica a rotondeggiante. Le samare sono obovate, con apice arrotondato e/o appuntito. Matura ad agosto e fornisce manna abbondante e di ottima qualità.

MATERIALI E METODI

I campioni studiati si riferiscono sia alla manna in canolo sia alla manna in rottame e in sorte delle cv. di *F. angustifolia* e di *F. ornus*. Sono stati analizzati, inoltre, anche alcuni campioni di manna liquida proveniente da un esemplare di frassino della cv. ‘Nziriddu’ di Contrada Cuba (Pollina) che, per diverse ragioni, non solidifica.

I campioni di manna in canolo del 2004 e quelli di manna liquida del 2006, subito dopo la raccolta sono stati conservati in freezer fino al momento delle analisi; quelli relativi all’anno 2005, invece, sono stati asciugati secondo gli ordinari sistemi utilizzati dai frassinicoltori e conservati in recipienti di vetro.

ANALISI DEI CARBOIDRATI E DELLA MANNITE

L’analisi del mannitolo e degli zuccheri è stata effettuata in gas-cromatografia (ODDO & al., 1997). La manna essiccata all’aria è stata prima sciolta in acqua e filtrata attraverso una colonna Sephadex QAE-A-25 tamponata a pH 9,5 e successivamente a pH 7 (REDGWELL, 1980). Aliquote dei campioni purificati, portati a secco, sono state siliate con esametildisilazano e trimetilclorosilano in piridina anidra per un periodo di 24 ore a temperatura ambiente. Le analisi sono state effettuate utilizzando un gas-cromatografo HP 6890 interfacciato con uno spettrometro di massa HP 5973, munito di colonna HP 5MS (30 m × 0,25 mm i.d., 0,25 µm). Il metodo GC-MS utilizzato prevede:

- isoterma iniziale di 5 minuti a 110°C;
- programmata termica di 10°C al minuto fino a 250°C;
- isoterma finale di 10 minuti a 250°C.

I costituenti sono stati identificati attraverso un confronto con gli spettri della libreria NIST 2002. Come standard

interno è stato utilizzato l’arabinosio. Il contenuto degli zuccheri e della mannite è stato espresso in rapporto al peso della manna essiccata all’aria.

ANALISI DEI COMPONENTI MINERALI

I costituenti minerali sono stati determinati utilizzando uno spettrometro di assorbimento atomico PERKIN ELMER mod. 3110 a singolo raggio, dotato di bruciatore a fiamma e fornello di grafite HGA 700. Le lampade per la determinazione dei singoli metalli sono a catodo cavo (PERKIN ELMER). A tal fine 2 g di manna sono stati inceneriti a 550° C e le ceneri, dopo essere state riprese con HCl concentrato, sono state filtrate; la soluzione ottenuta è stata utilizzata per la determinazione qualitativa e quantitativa.

ANALISI SPME DEI COMPONENTI VOLATILI

La tecnica SPME (*Solid Phase Micro-Extraction*) è una semplice procedura di estrazione senza l’uso di solvente che rappresenta una valida alternativa alle tecniche convenzionali di estrazione ed è utilizzata per l’analisi di componenti volatili di matrici complesse attraverso la gas-cromatografia.

Per le analisi SPME è stata impiegata una fibra costituita da polidimetilsilossano (PDMS) con uno spessore di 100 µm (Supelco, Bellafonte, PA, USA).

Un grammo di ciascun campione di manna fresca è stato posto all’interno di un vial da 10 ml e mantenuto a 50 °C per 10 minuti.

La fibra SPME è stata manualmente inserita nel vial ad 1 cm di profondità ed esposta in ciascun campione per 30 minuti a 50 °C. Quindi è stata fatta desorbire all’interno dell’iniettore di un gas cromatografo Varian Star 3400 CX GC con rivelatore a trappola ionica, alla temperatura di 280 °C. La colonna capillare usata è una DB-5MS (30 m × 0,25 mm i.d., 0,25 µm, J & W Scientific).

L’analisi GC-MS è stata eseguita nelle seguenti condizioni sperimentali:

- isoterma iniziale di 5 minuti a 45 °C ;
- programmata termica di 4°C al minuto fino a 180°C;
- da 180 °C fino a 290°C con una programmata termica di 10 °C al minuto;
- isoterma finale di 10 minuti a 290 °C.

Tutti gli spettri di massa sono stati ottenuti in EI (40-500 amu, 3 scan/s, energia di ionizzazione 70 eV). Il gas di trasporto utilizzato è elio con un flusso di 0,8 ml/min. I costituenti sono stati identificati attraverso un confronto con gli spettri della libreria NIST 2002.

ISOLAMENTO ED IDENTIFICAZIONE DI CUMARINE DALLA MANNA

Un chilogrammo di manna in rottame, proveniente dai frassineti di Castelbuono, è stato tritato finemente e, dopo aver aggiunto 450 ml di acqua distillata, è stato lasciato sotto agitazione per 24 ore a temperatura ambiente. Successivamente, si è proceduto ad una filtrazione per eliminare la parte non solubilizzata.

La soluzione ottenuta è stata estratta con 1,2 l di etile acetato e, dopo anidrifazione su solfato di sodio anidro, è stata

evaporata a pressione ridotta in rotavapor, dando luogo a 1,4 g di un residuo semisolido di colore giallo ambrato.

Il residuo è stato purificato tramite cromatografia su colonna e cromatografia preparativa su strato sottile (PLC) dando luogo a due sostanze.

STUDIO SUI COMPONENTI CUMARINICI DELLA MANNA FRESCA

I campioni di manna fresca (100 g), raccolti nell'estate del 2004, sono stati solubilizzati in acqua distillata (150 ml), lasciati ad agitare per 3 ore a temperatura ambiente e suc-

Cv. di <i>F. angustifolia</i>	Località di raccolta*	Tempi di raccolta	Residuo ottenuto (mg)
'Baciciu'	IPAA - 1	3 giorni	53.65
'Baciciu'	IPAA - 2	3 giorni	86.91
'Baciciu'	Croce-Foresta	3 giorni	20.67
'Baciciu'	Croce-Foresta	6 giorni	25.17
'Nziriddu'	IPAA	3 giorni	50.64
'Nziriddu'	Croce-Foresta	1 giorno	25.45
'Nziriddu'	Croce-Foresta	3 giorni	42.83
'Nziriddu'	Croce-Foresta - 1	6 giorni	32.1
'Nziriddu'	Croce-Foresta - 2	6 giorni	67.85
'Verdello'	Croce-Foresta	3 giorni	126.41
'Verdello'	IPAA	1 giorno	145
'Verdello'	IPAA	3 giorni	106.7
'Verdello'	IPAA - 1	6 giorni	42
'Verdello'	IPAA - 2	6 giorni	51.8

* I numeri arabi si riferiscono ad individui diversi presenti nella stessa località.

cessivamente filtrati ed estratti con etile acetato (3 × 100 ml). Gli estratti anidrificati ed evaporati hanno dato un residuo di colore giallo ambra. Il prospetto seguente, riporta le cultivar analizzate, le località ed i tempi di raccolta e le quantità di residuo ottenuto dopo l'estrazione da ciascun campione.

Dai residui di ciascun campione sono state preparate soluzioni in metanolo alla concentrazione di 3 mg/ml.

Le soluzioni sono state analizzate tramite HPLC utilizzando uno strumento Agilent 1100 Series, fornito di un loop di iniezione di 20 µl. La fase stazionaria è rappresentata da una colonna Sepsil C18 con particelle di dimensioni medie di 5 µm.

L'eluizione è stata condotta a 25 °C con un flusso di 0,750 ml/min., usando come solventi acqua con lo 0,1% di acido formico (solvente A) e MeOH (solvente B) in gradiente.

La percentuale del solvente B è stata incrementata linearmente, come riportato di seguito: zero minuti, metanolo 10%; 15 minuti, metanolo 25%; 50 minuti, metanolo 95%; 60 minuti, metanolo 10%. Il detector UV è stato impostato alla lunghezza d'onda: di 285 nm.

RISULTATI

ANALISI DEI COSTITUENTI VOLATILI

I campioni di manna fresca raccolti nell'estate 2004 sono stati analizzati in GC-MS per studiarne la componente chimica volatile.

A questo scopo è stata effettuata un'analisi SPME (*Solid Phase Micro-Extraction*) su ciascuno dei campioni raccolti.

Le tabelle 1-2-3, riportano i dati ottenuti dalle analisi SPME per i singoli campioni. L'identificazione dei composti è stata determinata per confronto degli spettri di massa ottenuti per ciascun componente con quelli della libreria NIST 2002. Le tabelle 1-2-3 riportano anche le composizioni percentuali relative alle varie sostanze identificate. Esse

mettono in evidenza come la composizione relativa di ciascun componente diminuisca con l'aumentare dei tempi di fuoriuscita dell'essudato. Questa è legata alla natura volatile delle sostanze che, con il passare del tempo di permanenza della manna sul tronco, possono andare perdute. Per alcune di esse, la diminuzione risulta meno evidente; ciò potrebbe essere collegato al fatto che alcuni composti vengono "intrappolati" nella manna per cui la loro concentrazione relativa risulta leggermente falsata.

ANALISI DEI COSTITUENTI DI NATURA CUMARINICA

In letteratura è noto che cumarine glucosidate o in forma libera sono particolarmente abbondanti nella corteccia di piante appartenenti alla famiglia *Oleaceae* ed, in particolare, nella corteccia di specie arboree appartenenti al genere *Fraxinus* (KOSTOVA & al., 2006). La presenza di queste sostanze nella manna può essere ricondotta a due ipotesi:

- che le cumarine siano costituenti della manna;
- che possano essere trascinate meccanicamente dalla corteccia, durante la fuoriuscita della manna.

Una verifica di queste due ipotesi è stata fatta, attraverso opportune misure, su vari campioni raccolti in tempi differenziati, per controllare se il contenuto qualitativo e quantitativo delle cumarine si manteneva costante. Se la presenza delle cumarine nella manna fosse dovuta ad un semplice trascinamento meccanico, la composizione quali-quantitativa, nei campioni della stessa pianta raccolti in tempi diversi, dovrebbe mantenersi quasi costante. Viceversa si dovrebbe avere una composizione qualitativa costante ed un aumento di quella quantitativa.

Allo scopo di realizzare una verifica delle ipotesi esposte, sono state fatte delle analisi HPLC sui campioni raccolti nel 2004.

Campioni di manna della cv. 'Nziriddu'

La Fig. 1 riporta un confronto dei risultati delle analisi HPLC condotte su tre campioni di manna fresca della cv. 'Nziriddu', raccolti dopo 1, 3 e 6 giorni in località Croce Foresta. Dall'interpretazione dei dati ottenuti si osserva che le quantità relative dei vari componenti, all'aumentare dei tempi di raccolta, non subiscono una diminuzione, ma al contrario aumentano in maniera significativa dopo il primo giorno; in particolare, nel campione di un giorno sono presenti solo alcuni composti in piccole quantità.

Questo andamento indica che le sostanze di natura cumarinica sono presenti nell'essudato e non vengono trascinate dalla corteccia nel momento della fuoriuscita. Si può affermare, quindi, che le cumarine sono componenti propri della manna.

Campioni di manna della cv. 'Verdello'

La Fig. 2 riporta un confronto dei risultati delle analisi HPLC condotte su tre campioni di manna fresca della cv. 'Verdello', raccolti dopo 1, 3 e 6 giorni nell'azienda IPAA (Istituto Professionale per l'Agricoltura e l'Ambiente "L. Failla Tedaldi" di Castelbuono). È interessante osservare come il profilo della componente cumarinica sia abbastanza diverso da quello evidenziato dai campioni di manna 'Nziriddu' e, comunque, si nota che per i vari campioni le

Tab. 1 – Percentuale relativa dei componenti volatili presenti nella manna in cannolo della cv. ‘Nziriddu’ raccolta nel 2004 in differenti località dopo 1, 3 e 6 giorni dall’incisione.

Composto	Rt	Località e tempi di raccolta				
		C.da Croce Foresta				Az. IPAA
		1 gg.	3 gg.	6 gg. Croce F. - 1	6 gg. Croce F. - 2	4 gg.
ac. Nonanoico, Etil estere	28.25	-	-	0.5	-	tr
Etil caprinato	31.40	-	0.83	0.48	tr	-
Ac. Pentadecanoico, Etil estere	35.81	-	1.64	0.29	1.98	tr
esaidrofarnesolo	40.43	19.08	0.77	0.32	tr	0.24
ac. Palmitoleico. Metil estere	43.26	80.92	60.27	19	59.97	62.96
Etile palmitato	43.78	tr	32.55	39.79	20.04	28.05
Etile oleato	45.91	-	3.92	37.45	18	8.73

Tab. 2 – Percentuale relativa dei componenti volatili presenti nella manna in cannolo della cv. ‘Verdello’ raccolta nel 2004 in differenti località dopo 1, 3 e 6 giorni dall’incisione.

Composto	Rt	Località e tempi di raccolta				
		Az. IPAA				C.da Croce Foresta
		1 g.	3 gg.	6 gg. (1)	6 gg. (2)	3 gg.
1-terpinen-4 olo	19.56	-	-	-	-	1.46
ac. Nonanoico, Etil estere	27.09	-	tr	0.89	-	0.87
Etil caprinato	29.96	-	tr	3.04	-	tr
Ac dodecanoico, etil estere	33.70	-	-	-	-	3.38
esaidrofarnesolo	34.23	2.99	9.44	5.71	12.88	-
Etil miristato	39.39	-	-	-	-	5.72
ac. pentadecanoico, Etil estere	41.50	-	-	-	-	1.17
ac. palmitoleico Metil estere	43.08	-	54.46	30.25	12.32	29.35
Etile palmitato	43.51	74.82	33.40	25.39	31.40	30.71
5- octadecenale	44.61	tr	tr	6.86	-	-
Etile oleato	45.91	22.18	2.69	27.67	42.71	27.31

Tab. 3 - Percentuale relativa dei componenti volatili presenti nella manna in cannolo della cv. ‘Baciciu’ raccolta nel 2004 nell’azienda IPAA dopo 3 e 6 giorni dall’incisione.

Composto	Rt	Località e tempi di raccolta			
		Az. IPAA			
		3 gg. (1)	3 gg. (2)	6 gg. (1)	6 gg. (2)
3-metil-1-eptene	4.05	-	5.58	5.96	-
1-esadecanol-2-metil	39.90	3.15	0.46	tr	tr
esaidrofarnesolo	40.01	31.86	4.21	1.66	0.51
ac.pentadecanoico, Etil estere	40.54	-	-	1.37	3.96
ac. palmitoleico, Metil estere	43.08	44.14	29.85	31.16	42.95
Etile palmitato	43.56	20.37	26.96	29.78	17.71
Etile oleato	45.91	-	32.93	29.80	36.82

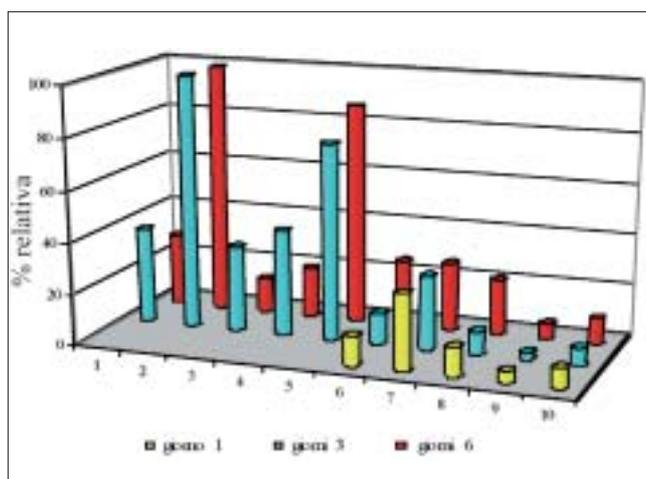


Fig. 1 – Risultati delle analisi HPLC di campioni di manna ‘Nziriddu’ raccolti in Contrada Croce Foresta dopo 1, 3 e 6 giorni.

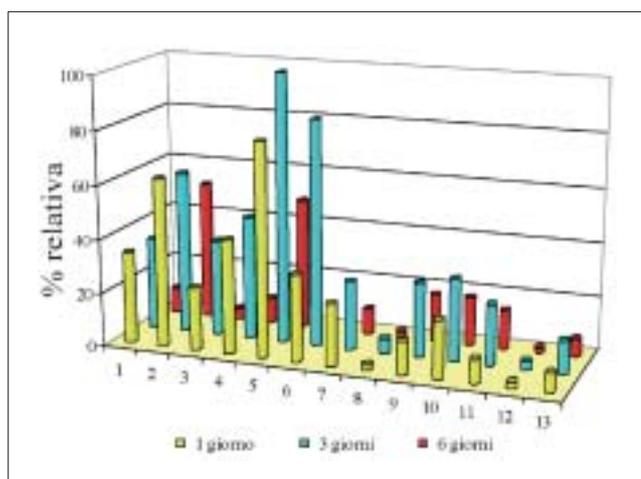
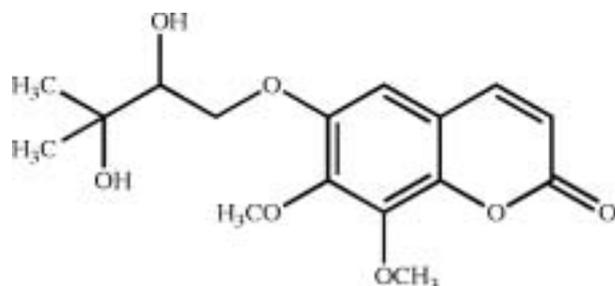


Fig. 2 – Risultati dell’analisi HPLC di campioni di manna ‘Verdello’ raccolti nell’azienda IPAA dopo 1, 3 e 6 giorni.

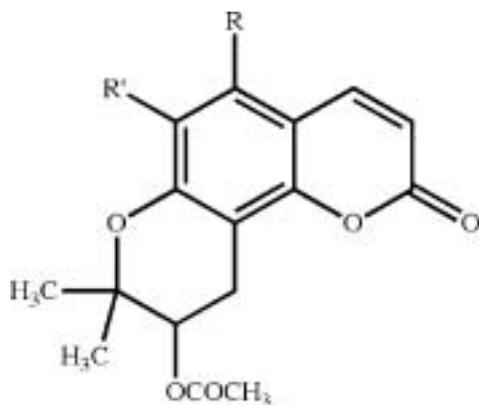
quantità relative di alcuni componenti aumentano, confermando anche in questo caso che le cumarine sono costituenti tipici della manna.

ISOLAMENTO ED IDENTIFICAZIONE DI CUMARINE NELLA MANNA

Dal residuo ottenuto dopo estrazione con etile acetato da un campione di manna in rottame, attraverso una serie di



composto 1



composto 2: R = OCOMe ; R' = OMe
lomatina : R = R' = H

cromatografie su colonna e su strato sottile, è stato possibile isolare le sostanze indicate come composti 1 e composto 2. Da misure spettroscopiche effettuate sui composti 1 e 2 acetilato è stato possibile ipotizzare le seguenti strutture:

Il composto 1 è l'isomero strutturale di un composto precedentemente isolato nella manna in rottame (CAMARDA & al., 1989) e non è riportato in letteratura, mentre il composto 2 risulta essere un derivato diossigenato della lomatina, una piranocumarina isolata da una specie della famiglia *Apiaceae*, *Lomatium nuttallii* Macbride (LEE & al., 1968), anche questo non noto in letteratura.

COMPOSIZIONE CHIMICA DELLA MANNA IN CANNOLO DELLE CV. DI *FRAXINUS ANGUSTIFOLIA*

Per quanto riguarda l'aspetto chimico, la manna è un essudato molto complesso e la sua composizione qualitativa e quantitativa dipende, oltre che dalla specie e dalla cultivar, da diversi altri fattori, come la tipologia della manna stessa (in cannoles, in rottame, in sorte), la zona di provenienza, le caratteristiche chimico-fisiche del terreno, l'andamento climatico stagionale, l'esposizione del frassineto, l'età del frassino, ecc. (LAZZARINI & LONARDONI, 1984).

Di seguito si riportano i risultati delle analisi chimiche effettuate su campioni di manna di *F. angustifolia* subsp. *angustifolia* e *F. ornus*, distinti per anno, cultivar e zona di produzione.

La maggior parte dei campioni si riferisce alla manna in cannoles che rappresenta la parte più pregiata e può essere destinata, tal quale, al consumo diretto. Per quanto concerne la manna in rottame e quella in sorte, destinate alla lavorazione industriale, si riportano a titolo indicativo e per gli

opportuni confronti solo due campioni. Alcuni campioni, infine, riguardano la manna liquida prodotta da un esemplare della cv. 'Nziriddu'.

RISULTATI DEI CAMPIONI RELATIVI ALL'ANNO 2004

Nel corso del 2004 è stata analizzata la manna in cannoles delle cultivar 'Verdello', 'Baciciu' e 'Nziriddu' prodotta nel territorio di Castelbuono, nelle aziende di Contrada Croce Foresta e dell'Istituto Professionale per l'Agricoltura e l'Ambiente. I campioni, immediatamente dopo la raccolta, sono stati conservati in freezer fino al momento delle analisi. I risultati medi ottenuti, per singola cultivar analizzata, sono riportati nelle tabelle 4-5-6.

Dall'esame dei dati riportati risulta che il contenuto in mannite è maggiore nel campione prelevato dopo un giorno dall'incisione (cv. 'Verdello', Tab. 4); si mantiene ancora elevato in quelli raccolti dopo tre giorni ('Nziriddu' max 57,02%; 'Baciciu' max 55,18%; 'Verdello' max 54,73%) e diminuisce in quelli di 6 giorni che rappresenta l'intervallo di tempo che ordinariamente intercorre tra una raccolta e l'altra. La riduzione più vistosa si ha nella cv. 'Baciciu' (-7,62%), seguita dalla 'Nziriddu' (-4,31%), mentre è più modesta nella cv. 'Verdello' (-1,52%).

In particolare, la differenza di mannite nella cv. 'Verdello' tra il campione di un giorno e quello di sei giorni è dell'8,2%.

Nella maggior parte dei casi il contenuto dei monosaccaridi e degli oligosaccaridi si accresce all'aumentare del tempo di permanenza del cannoles sulla pianta. I campioni della cv. 'Baciciu' risultano i più ricchi in glucosio e fruttosio mentre quelli delle cv. 'Verdello' (25,74%) e 'Nziriddu' (25,29%) presentano i valori percentuali più elevati di mannosio e mannotetrosio. Nell'ambito della frazione minerale è apprezzabile il contenuto in potassio. Il contenuto di acqua, trattandosi di campioni non sottoposti alla tradizionale asciugatura, è elevato e varia dal 17,33% nel cannoles di un giorno, all'11,29% in quello di sei giorni.

RISULTATI DEI CAMPIONI RELATIVI AGLI ANNI 2005 E 2006

Nel suddetto periodo, sono stati acquisiti numerosi campioni sia nel territorio di Castelbuono (Contrada Croce Foresta) sia in quello di Pollina (contrade Cuba, Vallata, Carpaci e Serracasale). Essi, subito dopo la raccolta, sono stati asciugati secondo gli ordinari sistemi utilizzati dai frassinicoltori e conservati in recipienti di vetro fino al momento delle analisi; soltanto quelli di manna non solidificata, relativi alla cv. 'Nziriddu' (Tab. 120) di Contrada Cuba (Pollina), sono stati conservati in freezer.

Analisi su campioni di manna in cannoles di *Fraxinus angustifolia* subsp. *angustifolia*

Dall'esame dei dati riportati nelle tabelle 7-8-9, relative alla composizione della manna in cannoles della cv. 'Nziriddu', raccolta a più riprese dagli stessi alberi, si evince che il contenuto in mannite oscilla dal 48,33 al 55,28%. Esso è maggiore nei campioni di Contrada Croce Foresta (Castelbuono), su suolo argilloso, rispetto a quelli delle contrade Vallata e Cuba (Pollina) su suoli di natura quarzarenici-

Tab. 4 – Composizione della manna in cannolo della cv. ‘Verdello’ raccolta dopo 1, 3 e 6 giorni dall’incisione.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta		
	Az. IPAA		C.da Croce Foresta
	1 g. (16.08.04)	6 gg. (22.08.04)	3 gg. (18.08.04)
Glucosio	2.33	2.64	3.09
Fruttosio	2.46	3.78	3.86
Mannotriosio	8.04	11.72	9.21
Mannotetrosio	9.02	14.02	11.3
Mannite	58.33	53.91	54.73
Tot. idrati di carbonio + mannite	80.18	86.07	82.19
Ceneri	2.04	2.05	1.93
Cloruri	0.026	0.028	0.06
Solfati	0.42	0.56	0.37
Potassio	0.53	0.58	0.64
Magnesio	0.069	0.072	0.03
Calcio	0.086	0.095	0.047
Umidità (g/100)	17.33	11.29	15.45

Tab. 5 – Composizione della manna in cannolo della cv. ‘Baciciu’ raccolta dopo 3 e 6 giorni dall’incisione.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta	
	Az. IPAA	
	3 gg. (18.08.04)	6 gg. (22.08.04)
Glucosio	3.5	4.72
Fruttosio	4.07	5.13
Mannotriosio	9.03	10.64
Mannotetrosio	10.99	12.64
Mannite	55.18	51.27
Tot. idrati di carbonio + mannite	82.77	84.4
Ceneri	1.84	2.09
Cloruri	0.076	0.2
Solfati	0.46	0.43
Potassio	0.61	0.62
Magnesio	0.034	0.033
Calcio	0.064	0.051
Umidità (g/100)	14.86	12.88

Tab. 6 – Composizione della manna in cannolo della cv. ‘Nziriddu’ raccolta dopo 3 e 6 giorni dall’incisione.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta		
	Az. IPAA	C.da Croce Foresta	
	3 gg. (18.08.04)	3 gg. (18.08.04)	6 gg. (22.08.04)
Glucosio	2.48	2.14	2.76
Fruttosio	2.71	3.06	3.1
Mannotriosio	10.44	9.01	12.26
Mannotetrosio	11.2	11.73	13.03
Mannite	57.02	56.6	54.26
Tot. idrati di carbonio + mannite	83.85	82.54	85.41
Ceneri	1.98	1.93	2.2
Cloruri	0.053	0.068	0.12
Solfati	0.47	0.33	0.51
Potassio	0.63	0.52	0.51
Magnesio	0.059	0.068	0.057
Calcio	0.098	0.083	0.081
Umidità (g/100)	13.66	15.26	11.79

tica. In generale, la dotazione in mannite è leggermente superiore nei cannoli di tre giorni rispetto a quelli di sei giorni. Con riferimento soprattutto ai campioni provenienti dalle contrade Cuba (Tab. 8) e Vallata (Tab. 9) è possibile notare come durante il mese di agosto il contenuto in mannite e dei monosaccaridi (glucosio e fruttosio) diminuisca progressivamente, mentre aumenta quello degli oligosaccaridi (mannotriosio e mannotetrosio). In particolare, tra l’inizio e la fine del mese di agosto (Tab. 8), il decremento in mannite è del 10,5%. I campioni di Contrada Vallata evidenziano,

nel complesso, una quantità di idrati di carbonio e mannite leggermente superiore al 90%.

L’esame delle tabelle 10 e 11, relative alla composizione della manna in cannolo della cv. ‘Baciciu’ (Foto 12), mette in evidenza come il contenuto in mannite sia variabile in dipendenza della localizzazione dei frassinetti. E’ più abbondante, infatti, nei campioni di Contrada Croce Foresta, su suolo argilloso, rispetto a quelli di Contrada Cuba su suolo di natura quarzarenitica. In generale (Tab. 10) la mannite è maggiore nei campioni raccolti dopo tre giorni (56,83%) e minore in quelli di sei giorni (55,62%). Analogamente a

Tab. 7 – Composizione della manna in cannolo della cv. ‘Nziriddu’ raccolta nel mese di agosto del 2005.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta	
	C.da Croce Foresta	C.da Croce Foresta
	3 gg. (21.8.05)	6 gg. (21.8.05)
Glucosio	3.23	3.21
Fruttosio	3.31	3.27
Mannotriosio	12.26	12.22
Mannotetrosio	13.37	13.34
Mannite	55.28	55.16
Tot. idrati di carb. + mannite	87.45	87.2
Ceneri	3.91	3.96
Cloruri	0.13	0.11
Solfati	0.31	0.33
Potassio	0.74	0.77
Magnesio	0.052	0.056
Calcio	0.089	0.094
Umidità (g/100)	8.60	8.05

quanto osservato per la cv. ‘Nziriddu’, anche per la cv. ‘Baciciu’, con l’avvicinarsi della fine del periodo produttivo, si nota una leggera diminuzione della mannite, del glucosio e del fruttosio, mentre aumenta l’incidenza del mannotriosio e, soprattutto, del mannotetrosio che, complessivamente, raggiungono il valore massimo del 28,9%. La quantità complessiva di idrati di carbonio e mannite per entrambe le contrade si mantiene su valori di circa l’89%. Tra i minerali, anche per questa cultivar, significativo è il contenuto in potassio.

La manna in cannolo della cv. ‘Verdello’ (Tab. 12; Foto 13), raccolta in Contrada Vallata (Pollina), ad intervalli di quattro giorni, evidenzia un contenuto complessivo di idrati di carbonio e mannite quasi costante durante tutto il periodo di osservazione. La percentuale di mannite nei campioni conferma la tendenza osservata in altre cultivar circa la sua diminuzione con l’approssimarsi della fine del periodo di produzione. La quantità di glucosio e fruttosio diminuisce progressivamente, mentre quella degli oligosaccaridi evidenzia un leggero aumento. L’incidenza complessiva di idrati di carbonio e mannite è quasi costante nei campioni esaminati. Tra i minerali, discreto è il contenuto di potassio.

Relativamente alla cv. ‘Russu’, l’esame dei campioni di manna in cannolo, raccolti in Contrada Vallata ad intervalli di quattro giorni, nel periodo compreso tra il 12 ed il 28 agosto 2005 (Tab. 13), mette in evidenza come il contenuto di mannite raggiunga il valore massimo (53,87%) all’inizio della seconda decade di agosto per poi diminuire legger-

Tab. 9 – Composizione della manna in cannolo cv. ‘Nziriddu’ raccolta sulla stessa pianta nel mese di agosto del 2005.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta	
	C.da Vallata	
	3 gg. (12.8.05)	3 gg. (16.8.05)
Glucosio	3.15	2.97
Fruttosio	4.08	3.94
Mannotriosio	12.72	14.02
Mannotetrosio	18.25	18.44
Mannite	52.28	51.38
Tot. idrati di carb. + mannite	90.48	90.75
Ceneri	3.22	3.35
Cloruri	0.07	0.08
Solfati	0.32	0.34
Potassio	0.55	0.57
Magnesio	0.048	0.051
Calcio	0.085	0.087
Umidità (g/100)	5.91	5.48



Foto 12 – Annoso individuo della cv. ‘Baciciu’ dal tronco imbiancato di manna.

Tab. 8 – Composizione della manna in cannolo della cv. ‘Nziriddu’ raccolta sulla stessa pianta nell’agosto del 2005.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta					
	C.da Cuba					
	3 gg. (6.8.05)	3 gg. (13.8.05)	3 gg. (16.8.05)	3 gg. (19.8.05)	3 gg. (25.8.05)	3 gg. (28.8.05)
Glucosio	3.71	3.48	3.45	3.4	3.31	3.28
Fruttosio	3.12	2.89	2.8	2.77	2.69	2.61
Mannotriosio	12.03	13.52	13.62	13.73	13.47	13.46
Mannotetrosio	12.93	15.63	15.71	15.74	16.5	16.42
Mannite	53.44	50.96	50.88	51.13	49.31	48.33
Tot. idrati di carb. + mannite	85.23	86.48	86.46	86.77	85.28	84.1
Ceneri	3.72	4.5	4.55	4.57	4.73	4.8
Cloruri	0.1	0.1	0.11	0.09	0.13	0.12
Solfati	0.54	0.42	0.49	0.42	0.45	0.39
Potassio	0.55	0.63	0.64	0.65	0.89	0.57
Magnesio	0.051	0.059	0.061	0.063	0.038	0.042
Calcio	0.077	0.081	0.084	0.086	0.072	0.085
Umidità (g/100)	10.41	8.5	8.39	8.15	7.72	7.52

Tab. 10 – Composizione della manna in cannolo della cv. ‘Baciciu’ raccolta nel mese di agosto del 2005.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta	
	C.da Croce Foresta	
	3 gg. (24.8.05)	6 gg. (21.8.05)
Glucosio	2.26	2.31
Fruttosio	2.58	2.54
Mannotriosio	12.25	12.23
Mannotetrosio	14.68	14.72
Mannite	56.83	55.62
Tot. idrati di carb. + mannite	88.60	87.42
Ceneri	4.02	4.20
Cloruri	0.09	0.08
Solfati	0.27	0.29
Potassio	0.56	0.59
Magnesio	0.06	0.06
Calcio	0.01	0.01
Umidità (g/100)	9.02	7.78

Tab. 11 – Composizione della manna in cannolo cv. ‘Baciciu’ nel mese di agosto del 2005.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta	
	C.da Cuba	
	6 gg. (13.8.05)	6 gg. (19.8.05)
Glucosio	3.22	3.18
Fruttosio	3.15	3.11
Mannotriosio	12.85	12.89
Mannotetrosio	14.93	16.01
Mannite	54.71	54.11
Tot. idrati di carb. + mannite	88.86	89.30
Ceneri	3.75	4.22
Cloruri	0.08	0.12
Solfati	0.25	0.33
Potassio	0.74	0.63
Magnesio	0.05	0.06
Calcio	0.08	0.08
Umidità (g/100)	7.06	5.03

Tab. 12 – Composizione della manna in cannolo della cv. ‘Verdello’ raccolta nel mese di agosto del 2005.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta			
	C.da Vallata			
	4 gg. (12.8.05)	4 gg. (16.8.05)	4 gg. (20.8.05)	4gg. (20.8.05)
Glucosio	3.30	3.25	3.22	3.12
Fruttosio	3.35	3.20	3.17	4.21
Mannotriosio	12.61	12.83	12.87	13.96
Mannotetrosio	15.82	16.02	16.07	17.74
Mannite	51.96	51.79	51.75	47.7
Tot. idrati di carbonio + mannite	87.04	87.09	87.08	86.73
Ceneri	3.95	4.26	4.28	2.36
Cloruri	0.11	0.10	0.11	0.08
Solfati	0.28	0.42	0.43	0.30
Potassio	0.55	0.63	0.64	0.802
Magnesio	0.05	0.06	0.06	0.213
Calcio	0.08	0.08	0.08	0.194
Umidità (g/100)	8.62	8.13	8.10	11.18

Tab. 13 – Composizione della manna in cannolo della cv. ‘Russu’ raccolta nel mese di agosto 2005.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta				
	C.da Vallata				
	4 gg. (12.8.05)	4 gg. (16.8.05)	4 gg. (20.8.05)	4 gg. (24.8.05)	4 gg. (28.8.05)
Glucosio	3.11	3.98	3.94	3.91	3.88
Fruttosio	6.44	6.11	6.08	6.02	5.97
Mannotriosio	12.75	12.81	12.86	12.93	12.96
Mannotetrosio	12.22	12.27	13.32	13.38	13.41
Mannite	53.87	53.33	53.68	53.80	53.02
Tot. idrati di carbonio + mannite	88.39	88.50	89.88	90.04	89.24
Ceneri	3.27	3.32	3.35	3.38	3.45
Cloruri	0.09	0.10	0.11	0.12	0.11
Solfati	0.35	0.38	0.42	0.43	0.41
Potassio	0.60	0.62	0.64	0.65	0.66
Magnesio	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06
Calcio	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10
Umidità (g/100)	6.90	6.95	6.24	6.03	6.79

mente; all’inizio della terza decade si registra tuttavia un piccolo incremento e, subito dopo, al termine del periodo monitorato, un decremento. I cannoli di questa cultivar sono i più ricchi in assoluto in zuccheri semplici con percentuali complessive di circa il 10%. In particolare, il contenuto di glucosio inizialmente aumenta e dopo aver raggiunto il valore massimo (3,98%) diminuisce gradualmente così come quello del fruttosio che dal 6,44% passa al 5,97%. Le quantità di mannotriosio e di mannotetrosio denotano, inve-

ce, un progressivo aumento. L’incidenza complessiva di monosaccaridi, oligosaccaridi e mannite oscilla dall’88,39 a poco più del 90%.

Per la cultivar ‘Macigna,’ attualmente poco diffusa nei frassineti di Castelbuono e Pollina, nel corso del periodo indagato, a causa della scarsa produzione delle piante incise, si è potuto disporre di un solo campione di manna di sei giorni. I dati in possesso (Tab. 14), pur non essendo esaustivi, indicano un elevato contenuto in mannite (54,12%) e di

Tab. 14 – Composizione della manna in cannolo della cv. ‘Macigna’ raccolta nell’agosto del 2005.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	‘Macigna’
	C.da Croce Foresta
	6 gg. (28. 8.05)
Glucosio	2.83
Fruttosio	3.18
Mannotriosio	13.26
Mannotetrosio	13.75
Mannite	54.12
Tot. idrati di carbonio + mannite	87.14
Ceneri	2.31
Cloruri	0.16
Solfati	0.55
Potassio	0.47
Magnesio	0.05
Calcio	0.08
Umidità (g/100)	9.84

idrati di carbonio (33,02%), anche in considerazione del fatto che il campione esaminato è stato raccolto verso la fine del periodo produttivo (28 agosto 2005). Da un confronto dei dati relativi alla manna di questa varietà, con quelli di altre cultivar (‘Nziriddu’ 6gg; ‘Baciciu’ 6 gg. – Tab. 7 - 10) e presenti nella stessa località, si osserva una stretta corrispondenza per quanto attiene alle percentuali di idrati di carbonio e mannite.

La tabella 15 mette in evidenza la composizione della manna in cannolo della cv. ‘Sarvagiu’ raccolta ad intervalli di tempo di 2-4 giorni, durante il mese di agosto 2005, da un solo individuo di frassino, in Contrada Carpaci, nell’agro di Pollina. Il contenuto di mannite è mediamente inferiore a quello delle altre cultivar esaminate, mentre la quantità complessiva di mannite ed idrati di carbonio raggiunge percentuali molto alte, con punte al di sopra del 90 %. Tali quantità sono state riscontrate soltanto nei campioni della cv. ‘Nziriddu’ (Tab. 9). In particolare, la quantità complessiva degli oligosaccaridi è notevole, raggiungendo mediamente valori di circa il 35%. Valori simili si riscontrano soltanto nella cv. ‘Serracasale’ di *F. ornus* (Tab. 21). Contrariamente a quanto si osserva nelle altre varietà, la mannite non evidenzia un andamento progressivamente decrescente ma raggiunge il valore massimo (49,11%) alla terza raccolta, diminuisce subito dopo per aumentare nuovamente, seppur di poco, alla fine del periodo di osservazione. Il contenuto in glucosio e fruttosio è, invece, mag-



Foto 13 – Cannolo della cv. ‘Verdello’, ottenuto tramite la tecnica della solidificazione della manna su filo di nylon.

giore nel secondo campione mentre quello del mannotriosio e del mannotetrosio mostra valori inferiori in corrispondenza dell’incremento massimo in mannite.

ESAME DELLA COMPOSIZIONE DEL CANNOLO PER SEZIONI DELLA SUA LUNGHEZZA

Uno studio particolare sulla composizione chimica dei cannoli di manna, ha riguardato l’analisi degli stessi per sezioni di lunghezza compresi tra 20 e 30 cm, al fine di mettere in luce le eventuali differenze esistenti.

Per il suddetto scopo sono stati utilizzati tre campioni, ottenuti con la tecnica del filo di nylon in Contrada Croce Foresta (Castelbuono) e raccolti nello stesso giorno (28.8.2005), dopo quattro giorni dall’incisione. Due di essi

Tab. 15 – Composizione della manna in cannolo della cv. ‘Sarvagiu’ raccolta nell’agosto del 2005.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta						
	C.da Carpaci						
	(11.8.05)	14.8.05	17.8.05	19.8.05	22.8.05	25.8.05	29.8.05
Glucosio	3.15	3.19	3.15	3.14	3.11	3.04	2.98
Fruttosio	3.78	3.81	3.77	3.77	3.74	3.62	3.55
Mannotriosio	15.07	15.14	14.88	15.27	15.33	15.43	15.56
Mannotetrosio	19.44	19.67	19.55	19.76	19.81	20.12	20.27
Mannite	48.22	48.17	49.11	48.57	48.34	48.20	48.25
Tot. idrati di carbonio + mannite	89.66	89.98	90.46	90.51	90.33	90.41	90.61
Ceneri	3.54	3.57	3.61	3.63	3.67	3.47	3.52
Cloruri	0.09	0.10	0.11	0.11	0.12	0.09	0.10
Solfati	0.35	0.38	0.40	0.39	0.41	0.36	0.37
Potassio	0.78	0.79	0.80	0.81	0.83	0.80	0.81
Magnesio	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06
Calcio	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.11	0.12
Umidità (g/100)	6.36	5.97	5.42	5.36	5.24	5.67	5.40

Tab. 16 – Composizione della manna in cannolo della cv. ‘Nziriddu’ di 53 cm di lunghezza raccolto dopo 4 gg. dall’incisione.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località di raccolta	
	C.da Croce Foresta	
	1ª sezione (0-25 cm)	2ª sezione (25- 53 cm)
Glucosio	2.66	2.68
Fruttosio	2.71	2.74
Mannotriosio	13.02	13.07
Mannotetrosio	13.70	13.84
Mannite	55.33	55.48
Tot. idrati di carbonio + mannite	87.42	87.81
Ceneri	1.80	1.76
Cloruri	0.15	0.14
Solfati	0.48	0.51
Potassio	0.75	0.81
Magnesio	0.04	0.05
Calcio	0.08	0.08
Umidità (g/100)	11.90	12.02

Tab. 18 – Composizione della manna in cannolo della cv. ‘Baciciu’ di 60 cm di lunghezza raccolto dopo 4 gg. dall’incisione.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località di raccolta	
	C.da Croce Foresta	
	1ª sezione (0-30 cm)	2ª sezione (30-60 cm)
Glucosio	2.71	2.75
Fruttosio	2.86	2.93
Mannotriosio	13.01	13.07
Mannotetrosio	13.66	13.72
Mannite	53.67	55.09
Tot. idrati di carbonio + mannite	85.91	87.56
Ceneri	2.02	1.87
Cloruri	0.09	0.07
Solfati	0.37	0.34
Potassio	0.66	0.69
Magnesio	0.06	0.06
Calcio	0.08	0.08
Umidità (g/100)	11.74	12.03

Tab. 17 – Composizione della manna in cannolo della cv. ‘Nziriddu’ di 80 cm di lunghezza raccolto dopo 4 gg. dall’incisione.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località di raccolta		
	C.da Croce Foresta		
	1ª sezione (0-25 cm)	2ª sezione (25-50 cm)	3ª sezione (50-80 cm)
Glucosio	3.44	3.41	3.37
Fruttosio	3.79	3.73	3.68
Mannotriosio	12.25	11.94	11.75
Mannotetrosio	11.76	10.85	10.73
Mannite	55.34	55.61	55.72
Tot. idrati di carbonio + mannite	86.58	85.54	85.25
Ceneri	2.15	2.07	1.94
Cloruri	0.12	0.16	0.21
Solfati	0.45	0.43	0.39
Potassio	0.86	0.88	0.91
Magnesio	0.05	0.05	0.06
Calcio	0.10	0.10	0.10
Umidità (g/100)	10.70	11.82	12.78

Tab. 19 – Composizione della manna in rottame e in sorte della cv. ‘Nziriddu’ raccolta nel territorio di Castelbuono nell’agosto del 2005.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta	
	C.da Croce Foresta	
	6 gg. (21.8.05)	
	Manna in rottame	Manna in sorte
Glucosio	3.68	3.88
Fruttosio	3.41	3.99
Mannotriosio	12.88	13.48
Mannotetrosio	14.56	15.02
Mannite	53.61	52.36
Tot. idrati di carbonio + mannite	88.14	88.73
Ceneri	3.21	4.45
Cloruri	0.12	0.07
Solfati	0.42	0.69
Potassio	0.75	0.82
Magnesio	0.05	0.06
Calcio	0.10	0.01
Umidità (g/100)	8.35	6.06

sono stati raccolti da distinti individui della cv. ‘Nziriddu’ ed uno da un esemplare della cv. ‘Baciciu’.

Nel cannolo della cv. ‘Nziriddu’ (Tab. 16) di 53 cm di lunghezza, sia la percentuale degli zuccheri (glucosio, fruttosio, mannotriosio e mannotetrosio) sia quella della mannite è maggiore nel tratto distale, cioè quello più distante dalla



Foto 14 – Cannoli della cv. ‘Nziriddu’ in Contrada Croce Foresta.

Tab. 20 – Analisi eseguite su campioni di manna liquida della cv. ‘Nziriddu’ raccolti nell’agosto del 2005 ad intervalli di circa 2 giorni.

Risultati analitici g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta						
	C.da Cuba						
	(6.8.06)	(8.8.06)	(10.8.06)	(16.8.06)	(18.8.06)	(22.8.06)	(25.8.06)
Glucosio	1.35	1.38	1.66	1.57	1.01	1.25	1.27
Fruttosio	1.10	1.50	1.71	1.55	1.13	1.10	1.24
Mannotriosio	5.54	5.03	5.07	6.22	5.21	4.34	5.08
Mannotetrosio	6.64	7.15	5.43	7.79	6.64	5.16	5.90
Mannite	20.01	21.01	21.43	25.11	20.42	18.44	21.64
Tot. idrati di carbonio + mannite	34.64	36.07	35.30	42.24	34.41	30.29	35.13
Ceneri	1.85	1.56	1.91	2.06	2.07	1.76	1.48
Cloruri	0.04	0.04	0.03	0.05	0.05	0.04	0.03
Solfati	0.20	0.15	0.29	0.20	0.22	0.19	0.10
Potassio	0.29	0.34	0.35	0.36	0.32	0.25	0.29
Magnesio	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02
Calcio	0.04	0.05	0.05	0.04	0.05	0.03	0.03
Umidità (g/100)	68.32	62.37	63.22	59.65	63.49	69.19	67.51

Tab. 21 – Composizione della manna in cannolo di *F. ornus* cv. ‘Serracasale’ raccolta negli anni 2005-2006.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta		
	C.da Serracasale		
	4 gg. (10.8.05)	4 gg. (14.8.05)	6 gg. (15.9.06)
Glucosio	2.36	2.33	3.03
Fruttosio	2.57	2.54	5.36
Mannotriosio	15.56	16.11	14.80
Mannotetrosio	18.94	19.15	18.52
Mannite	47.36	47.18	51.35
Tot. idrati di carbonio + mannite	86.79	87.31	93.06
Ceneri	4.83	4.86	1.80
Solfati	0.45	0.51	0.12
Cloruri	0.08	0.07	0.31
Potassio	0.51	0.49	1.01
Magnesio	0.04	0.04	0.17
Calcio	0.08	0.07	0.20
Umidità (g/100)	5.85	5.25	2.88

zona di incisione. Una situazione analoga si osserva nella tabella 18, relativa ad un cannolo della cv. ‘Baciciu’ di 60 cm di lunghezza. In quest’ultimo caso, tuttavia, la quantità di mannite nell’ultimo tratto (30-60 cm) è superiore del 2,64% rispetto a quella del primo tratto.

Una situazione differente si nota nella tabella 17 per il cannolo della cv. ‘Nziriddu’ di 80 cm di lunghezza. La parte più ricca di zuccheri è, infatti, quella iniziale (0-25 cm), seguita dalla mediana e dalla terminale, mentre il contenuto di mannite presenta un andamento inverso, risultando dello 0,68% maggiore nella parte distale (50-80 cm).

Riguardo alla frazione minerale si ha un aumento progressivo del calcio, del magnesio e del potassio man mano che si procede dal punto di origine a quello apicale. La maggiore concentrazione di potassio è stata accertata nel cannolo della cv. ‘Nziriddu’ di 80 cm di lunghezza, raccolto dopo quattro giorni.

MANNA IN SORTE E MANNA IN ROTTAME

I campioni di manna in rottame (Foto 15) e manna in sorte (Tab. 19) provengono da un esemplare della cultivar ‘Nziriddu’, presente in Contrada Croce Foresta. In particolare, si tratta di manna di sei giorni raccolta dallo stesso individuo cui si riferiscono i dati riportati in tabella 6 per la manna in cannolo. Il confronto evidenzia una maggiore ric-



Foto 15 – Manna in rottame durante la fase di asciugatura.

chezza in mannite nei cannoli e una quantità più bassa per quanto riguarda i monosaccaridi e gli oligosaccaridi.

ANALISI SU CAMPIONI DI MANNA LIQUIDA DI *FRAXINUS ANGUSTIFOLIA* CV. ‘NZIRIDDU’

Si tratta di campioni provenienti da una pianta ubicata in prossimità della sorgente di Contrada Cuba (Pollina), su suolo di natura quarzarenitica. Il liquido che fuoriusciva dalle incisioni praticate sul fusto, nel tratto compreso tra 30

cm e 100 cm dal suolo, non riuscendo a solidificare è stato raccolto in cladodi accoppiati di ficodindia, prelevato ad intervalli di circa 2 giorni e conservato in freezer fino al momento delle analisi. Tali campioni (Tab. 20) evidenziano percentuali d'acqua prossimi o superiori al 60%. I monosaccaridi oscillano dal 2,14 al 3,37% e gli oligosaccaridi dal 10,05 al 14,01%. Il contenuto in mannite, compreso tra il 18,44 e il 25,11%, è inferiore di oltre il 40% rispetto ai campioni di manna cannolo proveniente dalla stessa Contrada (Tab. 8) e da individui della medesima cultivar.

COMPOSIZIONE CHIMICA DELLA MANNA IN CANNOLO DI *FRAXINUS ORNUS*

Le analisi riguardano alcuni campioni ottenuti da individui della cv. 'Serracasale' (Foto 16) presenti nell'omonima Contrada nel territorio di Pollina. Il contenuto in mannite (Tab. 21), contrariamente a quanto riportato in letteratura (ODDO & al., 1997) è simile o, addirittura inferiore, a quello delle cv. di *F. angustifolia*. La componente oligosaccaridica, invece, risulta notevolmente rappresentata e, nel suo ambito, il mannotriosio incide con una percentuale alta, non riscontrata nei campioni di *F. angustifolia*, ad eccezione della cv. 'Sarvaggiu' la cui composizione chimica è, per certi aspetti, simile a quella della presente cultivar (Tab. 15).

Con riferimento al contenuto complessivo degli zuccheri e della mannite si raggiunge il valore massimo del 93,06%, nettamente superiore a quello di tutte le cultivar di *F. angustifolia* ad eccezione della cv. 'Nziriddu' di Contrada Vallata e della cv. 'Sarvaggiu' di Contrada Carpaci (Tab. 9 e 15).

ANALISI DELLA COMPONENTE MINERALE DELLA MANNA

Relativamente alla frazione minerale della manna, l'elemento più rappresentato è il potassio. In genere la sua incidenza è leggermente maggiore nei campioni di sei giorni e minore in quella di tre ed un giorno. Nell'ambito di *F. angustifolia* subsp. *angustifolia* i valori più elevati sono stati rilevati nella cultivar 'Nziriddu', sia nella manna in cannolo (0,91 g /100 s.s. - Tab. 17) sia in quella in sorte (0,82 g) e in rottame (0,75 g - Tab. 19). Seguono le cv. 'Sarvaggiu'



Foto 16 – Fase di incisione di un esemplare della cv. 'Serracasale'.

(0,83 g - Tab. 15), 'Verdello' (0,80 g - Tab. 12), 'Baciciu' (0,74 g - Tab. 11 e 'Russu' (0,66 g - 13). La cv. 'Macigna' risulta la più povera tra tutte quelle esaminate (0,47 g - Tab. 14). Nettamente inferiore (0,25-0,36 g - Tab. 20) è il contenuto di questo elemento della manna liquida della cv. 'Nziriddu'. Il valore più elevato, nell'ambito di tutti i campioni analizzati (1,012 g/100 s.s.), è stato accertato nella cv. 'Serracasale' (Tab. 21).

Apprezzabili sono inoltre le quantità di zinco, rame e manganese. Le percentuali maggiori di zinco sono state riscontrate nei campioni di manna in cannolo della cv. 'Baciciu'; quelle di rame e di manganese nelle cv. 'Nziriddu' e 'Verdello'. Ben rappresentati sono, inoltre, i solfati la cui percentuale oscilla da 0,28 a 0,56 g nella manna in cannolo della cv. 'Verdello' (Tab. 4 - 12), mentre raggiunge 0,60 g nella manna in rottame della cv. 'Nziriddu' (Tab.19).

VARIAZIONI QUALITATIVE DELLA MANNA IN CANNOLO IN FUNZIONE DEL TEMPO DI RACCOLTA

Per avere informazioni sulla stabilità della manna in cannolo nel tempo e/o sulla natura delle modificazioni cui va incontro, sono stati analizzati diversi campioni appartenenti

Tab. 22 – Confronto tra la composizione della manna in cannolo della cv. 'Verdello' dopo 4 gg., 15 mesi, 6 e 9 anni.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta			
	C.da Vallata			
	4 gg.	15 mesi	6 anni (8/2000)	9 anni (8/1997)
Glucosio	3.30	3.32	4.96	5.19
Fruttosio	3.35	4.21	6.55	6.23
Mannotriosio	12.61	13.96	14.44	11.72
Mannotetrosio	15.82	17.74	17.24	14.65
Mannite	51.96	47.70	46.73	50.74

Tab. 23 – Confronto tra la composizione della manna in cannolo della cv. 'Nziriddu' dopo 3gg., 6 gg. e a 15 mesi dalla raccolta.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta		
	C.da Croce Foresta		
	3 gg./2005	6 gg./2005	15 mesi/2006
Glucosio	3.23	3.21	4.76
Fruttosio	3.31	3.27	7.12
Mannotriosio	12.26	12.22	14.76
Mannotetrosio	13.37	13.34	15.25
Mannite	55.28	55.16	50.24

Tab. 24 – Confronto tra la composizione della manna in rottame della cv. 'Nziriddu' dopo 6 gg. e a 15 mesi dalla raccolta.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta	
	C.da Croce Foresta	
	6 gg./2005	15 mesi/2006
Glucosio	3.68	4.07
Fruttosio	3.41	7.21
Mannotriosio	12.88	14.13
Mannotetrosio	14.56	19.74
Mannite	52.61	43.15

a sei cultivar. Due di essi si riferiscono alle annate 1997 e 2000, gli altri al periodo compreso tra il 2004 e il 2006.

ANALISI DELLA MANNA IN CANNOLO RELATIVAMENTE AL CONTENUTO DI MANNITE E CARBOIDRATI

Dalle analisi condotte è possibile notare che, in generale, più lungo è il tempo che intercorre dalla raccolta, maggiori sono le trasformazioni che intervengono a carico della manna. La mannite può andare incontro a processi di ossidazione che portano ad una significativa diminuzione del suo contenuto nella manna, cui corrisponde un sensibile incremento di idrati di carbonio come glucosio, fruttosio, mannotriosio e mannotetrosio. La tabella 22 mostra le variazioni nella manna in cannoles della cultivar 'Verdello' proveniente da alcune contrade del territorio di Pollina (Foto 17). La mannite diminuisce gradualmente passando dal campione di 4 giorni allo stesso analizzato dopo 15 mesi, mentre aumentano i monosaccaridi e gli oligosaccaridi; tale campione all'esame visivo presenta una colorazione giallo-miele. Il confronto con la manna in cannoles di sei anni, proveniente dalla stessa località e conservata in carta di pane conferma la tendenza alla diminuzione della mannite e all'aumento di quasi tutti gli zuccheri. Quest'ultimo campione a causa delle ossidazioni cui è andato incontro, al momento delle analisi presentava un'intensa colorazione bruno-rossastra. Una situazione diversa si nota, tuttavia, nella manna in cannoles di nove anni, raccolta nel 1997 in Contrada Dimani (Pollina) e conservata in barattolo di vetro a chiusura ermetica al riparo dalla luce. Essa, per la corretta conservazione, ha subito presumibilmente un minore grado di ossidazione per cui ha mantenuto una colorazione bianco-giallognola. Il contenuto in mannite si è mantenuto elevato, quello degli oligosaccaridi non è sostanzialmente aumentato, mentre le variazioni più consistenti hanno riguardato i monosaccaridi.

Confrontando i dati relativi al contenuto in mannite ed idrati di carbonio del campione raccolto dopo quattro giorni con quello di sei anni, proveniente dalla stessa Contrada, si nota che: il contenuto in mannite si è ridotto all'incirca dell'11%, il mannotriosio e il mannotetrosio sono aumentati rispettivamente del 14,50% e dell'8,90%, il glucosio del 50,30% e il fruttosio del 95,52%.

La tabella 23 evidenzia le variazioni che si verificano nella manna in cannoles della cv. 'Nziriddu', raccolta in Contrada Croce Foresta (Castelbuono) dalla stessa pianta, dopo tre e sei giorni dall'incisione e in un campione analizzato dopo 15 mesi. In particolare, dal confronto tra quest'ultimo campione e quello di tre giorni, emerge che l'aumento più consistente si registra a carico del fruttosio (115%), seguito dal glucosio (47,4%), dal mannotriosio (20,4%) e dal mannotetrosio (14,06%). Minore è la variazione nel contenuto in mannite che diminuisce di circa il 10%. Relativamente alla manna in rottame di questa cultivar, raccolta dalla stessa pianta (Tab. 24), le differenze più significative tra i due campioni riguardano il fruttosio e il mannotetrosio che aumentano rispettivamente del 111,5% e del 35,6%. Più contenute sono le oscillazioni degli altri zuccheri, mentre quelle inerenti alla mannite sono più consistenti (21,9%).

Confrontando i campioni di manna in cannoles (Tab. 23) e manna in rottame di 15 mesi (Tab. 24) si rileva che la



Foto 17 – Manna in cannoles posta ad asciugare.

prima è molto più ricca di mannite (+ 16,4%), glucosio (+16,9%) e mannotriosio (+4,4%) e più povera in mannotetrosio (- 29,4%) e mannite (- 25,7%).

Nella cv. 'Baciciu' (Tab. 25) le differenze più rilevanti si notano per il glucosio e il fruttosio che, nell'arco di 15 mesi, aumentano rispettivamente dell'83,6% e del 102%. Più moderate sono le variazioni degli oligosaccaridi mentre la mannite diminuisce del 2,2% dopo tre giorni e di oltre il 21% dopo 15 mesi dalla raccolta.

Nella cv. 'Macigna' (Tab. 26) la diminuzione del contenuto in mannite tra il primo ed il secondo campione è significativa (15,5%) mentre, coerentemente con quanto osservato nelle altre cultivar, si ha quasi un raddoppio del glucosio (92,3%) ed un aumento apprezzabile di tutti gli altri zuccheri con particolare riguardo al fruttosio (61%). Le variazioni maggiori, tuttavia, sono state riscontrate nelle cultivar 'Russu' (Tab. 27) e 'Sarvagiu' (Tab. 28). Nella prima, in particolare, si verifica un sensibile incremento degli zuccheri e una consistente riduzione della mannite (29,9%) che raggiunge il valore più basso nell'ambito di tutte le cultivar esaminate; nella seconda è considerevole l'aumento del glucosio (62,5%) e specialmente quello del fruttosio che è superiore all'86%. Contrariamente a quanto osservato nelle altre cultivar esaminate l'incidenza del mannotetrosio diminuisce di circa l'8,3%.

ANALISI DELLA COMPONENTE CUMARINICA IN FUNZIONE DEL TEMPO

LA COMPONENTE CUMARINICA DELLA MANNA IN CANNOLES DI *FRAXINUS ANGUSTIFOLIA* SUBSP. *ANGUSTIFOLIA*

Tab. 25 – Confronto tra la composizione della manna in cannolo della cv. ‘Baciciu’ dopo 3 gg., 6 gg. e a 15 mesi dalla raccolta.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta		
	C.da Croce F.	C.da Croce F.	C.da Croce F.
	3 gg. 8/2005	6 gg. 8/2005	15 mesi /2006
Glucosio	2.26	2.31	4.15
Fruttosio	2.58	2.54	5.21
Mannotriosio	12.25	12.23	13.96
Mannotetrosio	14.68	14.72	16.27
Mannite	56.83	55.62	46.74

Tab. 27 – Confronto tra la composizione della manna in cannolo delle cv. ‘Russu’ dopo 4 gg. e a 15 mesi dalla raccolta.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta	
	C.da Croce Foresta	
	4 gg. /2005	16 mesi/2006
Glucosio	3.11	5.41
Fruttosio	6.44	7.03
Mannotriosio	12.75	15.46
Mannotetrosio	12.22	18.79
Mannite	53.87	41.48

Tab. 29 – Confronto delle percentuali relative dei componenti cumarinici presenti nella manna in cannolo di alcune cultivar di *F. angustifolia* analizzata dopo 3 giorni dalla raccolta e dopo 18 mesi.

T. R.	Composti	Località e tempi di raccolta					
		Az. IPAA					
		3 gg. /2004	18 mesi/2006	3 gg. /2004	18 mesi/2006	3 gg. /2004	18 mesi/2006
8.39	1	-	-	13.82	-	-	-
10.72	2	1.72	1.49	-	-	-	-
15.19	3	2.03	5.53	3.39	1.01	1.12	0.13
18.37	4	1.18	1.33	1.77	-	-	-
19.77	5	1.21	0.31	0.82	-	-	-
22.03	6	-	-	1.55	-	-	-
23.14	7	-	-	1.51	-	-	-
23.64	8	-	-	1.06	-	-	-
26.73	9	-	-	1.49	-	-	-
27.91	10	0.78	1.44	0.91	0.53	-	0.14
29.5	11	0.79	-	2.99	2.16	1.15	0.35
30.4	12	1.84	4.64	6.63	2.14	-	-
30.65	13	1.32	2.53	2.54	-	4.31	1.71
31.64	14	1.20	69.26	-	-	-	-
32.2	15	2.14	36.07	2.37	100.00	1.64	27.74
33.26	16	-	-	2.88	-	-	-
34.83	17	6.61	5.63	6.15	-	3.47	5.68
36.23	18	-	-	1.73	-	-	-
40.05	19	3.47	1.90	1.05	2.09	5.47	0.57
47.2	20	2.77	-	-	-	1.13	0.11
47.77	21	2.49	-	2.93	-	-	-
48.51	22	1.64	-	2.68	-	2.37	0.30
49.11	23	-	1.66	2.41	1.53	0.97	0.12
49.76	24	-	6.45	-	6.94	0.21	1.86
50.51	25	-	2.35	-	0.80	-	0.81
53.08	26	-	16.46	-	17.40	-	4.21
53.48	27	-	20.87	-	21.88	-	5.42
54.41	28	-	3.47	-	4.36	-	1.06
55.2	29	0.91	21.68	0.43	59.79	0.34	18.41
55.5	30	-	7.29	11.57	-	-	2.11
55.87	31	-	-	5.87	-	0.81	-
56.79	32	-	-	3.33	-	-	-

E' stata valutata e confrontata la variazione della componente cumarinica in alcuni campioni di manna raccolti nel 2004 e conservati per un periodo di 18 mesi. Nella tabella 29 sono riportati i dati ottenuti da analisi HPLC sugli estratti in acetato di etile dei vari campioni analizzati, in considerazione dei rispettivi tempi di ritenzione (T.R.). Le percen-

Tab. 26 – Confronto tra la composizione della manna in cannolo della cv. ‘Macigna’, dopo 6 gg. e a 15 mesi dalla raccolta.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta	
	C.da Croce Foresta	
	6 gg./2005)	15 mesi /2006
Glucosio	2.83	5.44
Fruttosio	3.18	5.12
Mannotriosio	13.26	15.4
Mannotetrosio	13.75	18.03
Mannite	54.12	46.84

Tab. 28 – Risultati delle analisi chimiche eseguite su campioni di manna in cannolo della cv. ‘Sarvaggiu’ dopo 3 gg. e a 15 mesi dalla raccolta.

Risultati analitici (g/100 s.s.)	Località e tempi di raccolta	
	C.da Carpaci	
	3 gg./2005	16 mesi/2006
Glucosio	3.15	5.12
Fruttosio	3.78	7.04
Mannotriosio	15.07	15.21
Mannotetrosio	19.44	17.95
Mannite	48.22	40.32

tuali relative sono riferite al composto 15 della cv. ‘Baciciu’, conservata per 18 mesi, che è presente in quantità maggiore.

La tabella evidenzia che il numero di componenti nei campioni raccolti nel 2004 è abbastanza elevato specialmente nelle cultivar ‘Verdello’ e ‘Baciciu’ e si riduce drasti-

Tab. 30 – Confronto delle percentuali relative dei componenti cumarinici presenti nella manna in cannolo di alcune cultivar di *F. angustifolia* analizzata dopo 18 mesi

T.R.	Composti	Località e tempi di raccolta			
		Az. IPAA			
		'Russu' (3 gg.-18 mesi)	'Russu' (6 gg.-18 mesi)	'Macigna' (3 gg.-18 mesi))	'Macigna' (6 gg.-18 mesi)
15.2	3	-	0.69	-	1.49
18.4	4	-	0.25	-	-
26.7	9	-	-	-	0.43
27.9	10	3.67	1.04	-	0.63
29.5	11	-	0.11	-	0.20
30.4	12	-	1.03	-	1.93
30.7	13	0.78	0.52	1.09	0.55
32.2	15	29.11	21.06	37.12	39.05
34.8	17	-	4.23	-	-
36.2	18	0.24	0.08	-	-
40.1	19	0.55	0.47	0.80	0.79
41.2	A	-	-	0.82	-
45.0	B	-	-	-	0.22
46.0	C	-	0.40	-	-
47.8	21	-	0.71	-	-
49.1	23	-	0.26	0.25	0.23
49.8	24	1.49	1.47	2.07	1.79
50.5	25	-	0.18	0.76	0.69
51.2	D	-	0.48	0.25	0.36
53.1	26	4.08	3.45	5.46	4.61
53.5	27	4.63	4.32	6.83	6.29
54.4	28	1.00	0.76	1.65	1.37
55.2	29	40.10	100.00	7.53	8.59
55.5	30	2.89	-	2.55	1.87

Tab. 31 –Componenti cumarinici presenti nella manna in cannolo e in sorte di alcune cultivar di *F. angustifolia* analizzata dopo 6 mesi.

T. R.	Composti	Località e tempi di raccolta					
		C.da Carpaci		C.da Cuba		C.da Vallata	C.da Stallatore
		'Sarvaggiu' * 2 gg./2005	'Sarvaggiu' * 3 gg./2005	'Nziriddu' * 3 gg./2005	'Nziriddu' ** 3 gg./2005	'Verdello' * 4 gg./2005	'Baciciu' ** 3 gg./2005
7.8	1	-	-	-	12.12	-	-
15.0	2	0.74	3.52	1.90	-	3.46	5.23
18.4	3	-	-	-	-	1.00	3.55
21.5	4	-	-	0.61	-	-	-
22.9	5	-	-	-	-	0.27	3.59
23.9	6	-	-	-	-	1.44	1.46
25.4	7	-	-	-	-	-	0.28
26.6	8	-	-	-	-	2.20	4.61
27.9	9	-	1.21	-	-	-	1.25
29.3	10	-	-	-	-	0.72	2.61
30.4	11	4.58	2.31	3.33	-	1.52	11.46
32.2	12	0.86	0.64	30.32	-	-	1.14
33.0	13	-	-	-	-	-	1.44
34.4	14	72.44	55.84	-	-	2.92	7.64
36.7	15	-	-	-	-	-	-
37.6	16	-	-	-	2.66	-	-
39.5	17	1.49	1.16	0.87	1.14	1.85	3.66
41.6	18	0.70	-	1.27	-	1.63	-
42.9	19	0.85	-	-	-	-	-
45.5	20	-	-	0.76	0.58	-	-
46.1	21	-	-	0.40	-	-	-
46.8	22	-	-	-	0.86	-	-
48.1	23	1.19	0.93	-	1.79	-	-
49.7	24	4.36	4.00	-	0.42	-	-
50.5	25	1.76	1.61	-	-	-	-
53.0	26	9.41	8.89	3.43	0.89	2.49	0.95
53.5	27	12.43	11.03	3.08	0.87	4.12	1.07
54.4	28	2.56	2.92	-	-	-	-
55.2	29	31.39	40.20	100.00	0.86	46.44	1.40

(*) Manna in cannolo; (**) Manna in sorte.

Tab. 32 – Componenti cumarinici presenti nella manna in cannolo e in rottame di alcune cultivar di *F. angustifolia* analizzata dopo 6 mesi.

R.T.	Composti	Località e tempi di raccolta		
		C.da Croce Foresta		
		'Nziriddu' * 3 gg./2005	'Baciciu' * 3 gg./2005	'Nziriddu' ** 6 gg. /2005
7.99	1	-	8.64	-
10.72	2	-	-	1.79
14.96	3	-	0.74	3.9
18.31	4	-	-	1.74
22.61	5	-	-	0.44
26.29	6	-	-	1.88
27.9	7	-	-	10.5
30.38	8	3.41	1.57	13.81
32.2	9	53.18	0.71	95.1
34.4	10	-	0.67	13.44
35.18	11	-	28.65	-
36.68	12	2.62	-	-
37.6	13	2	-	-
39.5	14	-	0.49	1.88
41.41	15	-	1.25	-
45.35	16	-	1.16	-
46.68	17	-	0.25	-
47.93	18	0.81	1.53	-
49.74	19	2.91	1.3	5.38
50.21	20	1.14	0.74	0.78
50.5	21	1.68	2.18	1.48
53.1	22	9.1	3.24	13.85
53.5	23	10.07	4.2	21.3
54.43	24	-	1.89	3.39
54.99	25	53.88	100	71.41
55.2	26	5.12	-	20.5

Tab. 33 – Componenti cumarinici presenti nella manna in cannolo cv. 'Verdello' di *F. angustifolia* analizzata dopo 6 e 9 anni.

T.R.	Composti	C.da Vallata	C.da Dimani
		6 anni/2000	9 anni /1997
25.3	1	23.11	21.79
28.5	2	-	26.34
30.4	3	61.79	100
32.7	4	46.98	26.69
34.4	5	-	83.52

camente nei campioni conservati. Alcuni componenti, presenti nei campioni freschi in quantità molto bassa, aumentano in maniera abbastanza significativa durante la conservazione (composti 14, 15, 26, 27, 29).

La prevalenza quantitativa nei campioni conservati di alcuni componenti, rispetto a quelli presenti negli analoghi campioni freschi, potrebbe essere dovuto alla trasformazione chimica dei composti di natura cumarinica presenti nella manna fresca durante la conservazione, attraverso processi di idrolisi da glicosidi o di ossidazione.

La presenza dei composti 15, 27 e 29 si riscontra in quantità significativa anche nei campioni di altre cultivar di *F. angustifolia* conservati per 18 mesi. A tal riguardo la tabella 30 e la Fig. 3 mettono in evidenza sia la loro incidenza che la presenza dei nuovi composti A-D, assenti nelle altre cultivar analizzate (Tab. 29). Le percentuali relative sono riferite al composto 29 della cv. 'Russu', che è presente in quantità maggiore.

Nelle tabelle 31 e 32 e nei corrispondenti istogrammi (Figg. 4 e 5) vengono riportati i risultati riguardanti i campioni di manna in cannolom, di alcune cultivar di *F. angustifolia* raccolti nei territori di Pollina e di Castelbuono, analizzati dopo 6 mesi di conservazione. Essi evidenziano come nella manna delle cultivar del territorio di Pollina (Tab. 31;

Tab. 34 – Componenti cumarinici presenti nella manna in cannolo cv. 'Serracasale' di *F. ornus* raccolta nell'estate 2005 ed analizzata dopo sei mesi

T. R.	Composti	C.da Serracasale	C.da Serracasale
		4 gg. (10.8.05)	4 gg. (14.8.05)
7.58	1	1.08	1.29
9.60	2	1.13	1.69
11.56	3	0.34	0.63
13.29	4	1.52	3.22
16.53	5	3.53	3.61
17.32	6	1.30	3.04
20.21	7	62.40	100.00
20.73	8	10.84	32.64
24.28	9	9.22	11.12
28.86	10	13.97	23.11
33.05	11	3.84	6.02
38.05	12	7.47	14.30
39.96	13	4.20	2.44
46.68	14	1.12	1.11
52.48	15	20.40	19.27
54.44	16	4.98	5.80
55.49	17	3.15	4.70

Tab. 35 – Componenti cumarinici presenti nella manna in cannolo cv. 'Verdello' di *F. angustifolia* analizzata dopo 6 e 9 anni.

Composti	C.da Vallata	C.da Dimani
	6 anni (8/2000)	9 anni (8/1997)
1	23.11	21.79
2	-	26.34
3	61.79	100
4	46.98	26.69
5	-	83.52

Fig. 4) siano presenti, in quantità significativa, i composti 14, 27 e 29. Quest'ultimo è stato preso come riferimento per il calcolo delle percentuali relative.

Nei campioni di manna raccolti nel territorio di Castelbuono (Tab. 32; Fig. 5) si osserva la predominanza dei composti 9, 22, 23 e 25 contenuti in tutte e tre le cultivar esaminate. Il composto 25 è stato preso come riferimento per il calcolo delle percentuali relative.

I componenti che si riscontrano nel campione del 1997 sono solamente cinque, di questi il composto 3 è quello presente in quantità maggiore (Tab. 33). Dai valori dei tempi di ritenzione, si evidenzia che i composti 3 e 5 sono presenti anche nel campione 'Verdello' di c.da Vallata, analizzato dopo sei mesi dalla sua raccolta, e corrispondono rispettivamente ai composti 11 e 14 della tabella 31.

I campioni di manna del 2000 e del 1997 hanno tre composti in comune, mentre nel primo sono assenti i composti 2 e 5.

LA COMPONENTE CUMARINICA DELLA MANNA IN CANNOLO DI *FRAXINUS ORNUS*

Le analisi HPLC riguardano due campioni ottenuti da individui della cv. 'Serracasale' (Tab. 34) nel territorio di Pollina, raccolti nell'estate 2005 ed analizzati dopo circa sei mesi.

La composizione cumarinica risulta abbastanza simile sia quantitativamente che qualitativamente in entrambi i campioni (Tab. 34 e Fig. 6), ma i componenti principali (composti 7, 8, 10 e 15) sono diversi da quelli riscontrati nelle varie cultivar di *F. angustifolia*. Le percentuali relative sono

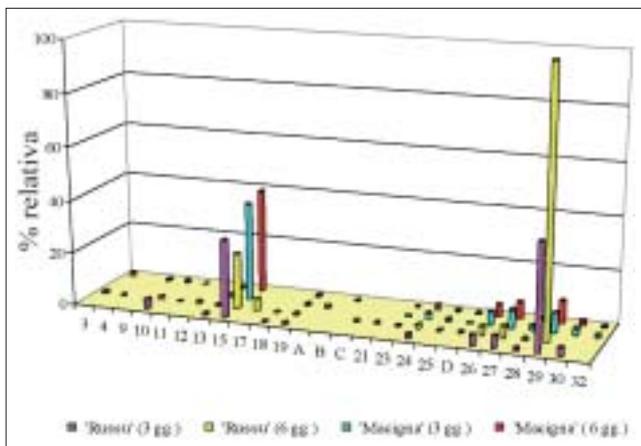


Fig. 3 – Confronto delle percentuali relative dei componenti cumarinici presenti nella manna in cannolo di alcune cultivar di *Fraxinus angustifolia* analizzata dopo 18 mesi.

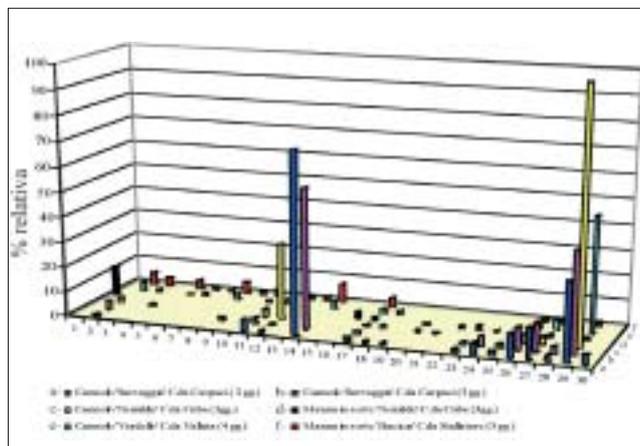


Fig. 4 – Confronto delle percentuali relative dei componenti cumarinici presenti nella manna in cannolo e in sorte di alcune cultivar di *Fraxinus angustifolia* analizzata dopo 6 mesi.

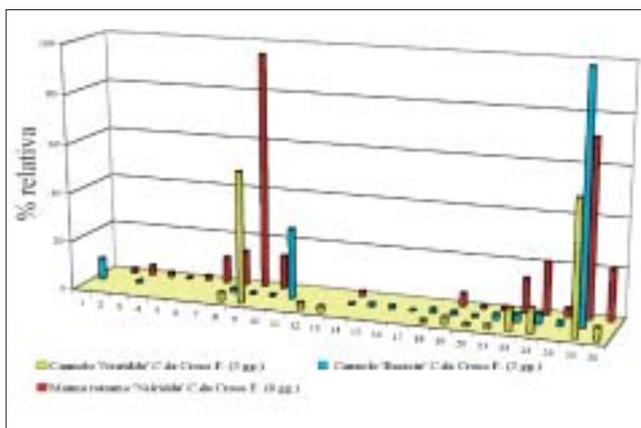


Fig. 5 – Componenti cumarinici presenti nella manna in cannolo e in rottame di alcune cultivar di *Fraxinus angustifolia* raccolti nell'estate 2005 ed analizzati dopo sei mesi.

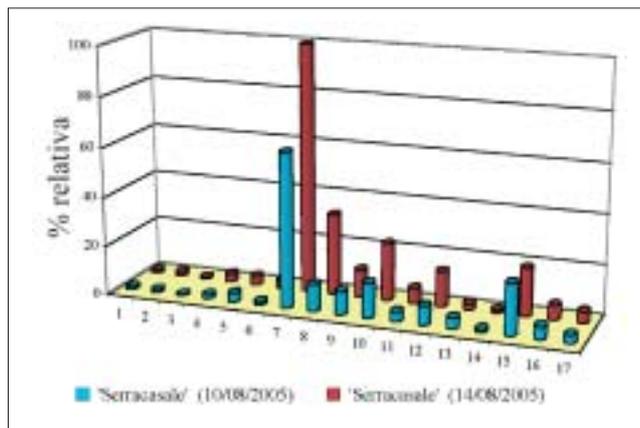


Fig. 6 – Componenti cumarinici presenti in campioni di manna in cannolo cv. 'Serracasale' di *Fraxinus ornus* raccolti nell'estate 2005 ed analizzati dopo sei mesi.

riferite al composto 7 del campione del 14/08/2005, che è presente in quantità maggiore.

I componenti che si riscontrano nel campione del 1997 sono solamente cinque, di questi il composto 3 è quello in quantità maggiore (Tab. 33); dai valori dei tempi di ritenzione, si evidenzia che i composti 3 e 5 sono presenti anche nel campione di 'Verdello' c.da Vallata analizzato dopo sei mesi dalla sua raccolta e corrispondono rispettivamente ai composti 11 e 14 della tabella 31.

Il campione di manna del 2000 evidenzia una composizione simile a quella del 1997, con la differenza che sono assenti i composti 2 e 5.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Dalle analisi eseguite su diversi campioni di manna in cannolo, in sorte e in rottame di *F. angustifolia* e *F. ornus* si evince che il costituente più abbondante è la mannite. La sua incidenza percentuale non è costante, ma varia in relazione alla specie di frassino considerata, alla cultivar, alla localizzazione dei frassineti, all'anno di produzione ed al momento del campionamento. In generale, la quantità di mannite è maggiore nella manna raccolta dopo un giorno dall'incisione, mentre diminuisce gradualmente in quella di tre e sei giorni; è più abbondante nella manna ottenuta nei frassineti su suoli argillosi rispetto a quella ottenuta negli impianti localizzati su suoli di natura quarzarenitica. Nei campioni di

manna in rottame e manna in sorte, infine, la mannite ha una minore incidenza a vantaggio dei monosaccaridi e degli oligosaccaridi.

Con riferimento ai campioni di manna in cannolo di tre giorni, ottenuti dalle cultivar di *F. angustifolia* nell'anno 2004, il contenuto in mannite risulta particolarmente alto nella cv. 'Nziriddu' (57,02%), seguita dalla 'Baciciu' (55,18%) e dalla 'Verdello' (54,73%). Nell'annata 2005, invece, è la cv. 'Baciciu' (56,83%) ad evidenziare una ricchezza in mannite superiore a quella delle cultivar 'Nziriddu' (55,28%), 'Macigna' (54,12%), 'Russo' (53,87%), 'Verdello' (51,96) e 'Sarvagiu' (49,11%). In quest'ultima, tuttavia, la quantità complessiva di mannite ed idrati di carbonio ha raggiunto percentuali significative, con punte superiori al 90 %, riscontrate soltanto in alcuni campioni della cv. 'Nziriddu'. Nella maggior parte dei casi, i monosaccaridi e gli oligosaccaridi subiscono un aumento in funzione del tempo di permanenza del cannolo sulla pianta, mentre la mannite diminuisce.

In relazione ai campioni di manna raccolti durante la stagione di produzione, il contenuto di mannite e di monosaccaridi diminuisce, in generale, progressivamente con l'avvicinarsi della fine del periodo produttivo mentre aumenta decisamente quello del mannitrosio e del mannitotriosio.

La manna in cannolo della cv. 'Russo' è la più ricca in assoluto in zuccheri semplici (glucosio e fruttosio), con percentuali massime che superano il 10%, mentre quella della cv. 'Nziriddu' ne contiene mediamente di meno (6,22%). La

manna della cv. 'Russu', pertanto, non si presta all'uso come dolcificante per diabetici.

La cv. 'Sarvagiu' presenta i valori percentuali più elevati di mannosio e mannosio (circa il 35%) al contrario della 'Russu' che è quella che ne contiene di meno.

Nei campioni di *F. ornus* (cv. 'Serracasale') il contenuto in mannite è simile o, addirittura inferiore, a quello delle cv. di *F. angustifolia* mentre il valore medio di glucosio e fruttosio (6,06 g) è molto basso. La componente oligosaccaridica è, invece, molto rappresentata: di essa, in particolare, il mannosio incide con una percentuale non riscontrata nei campioni di *F. angustifolia*, ad eccezione della cv. 'Sarvagiu'. Il contenuto complessivo di zuccheri e mannite supera il 93%, che costituisce il valore massimo riscontrato nell'ambito delle cultivar indagate.

Riguardo alla frazione minerale della manna, l'elemento più rappresentato è il potassio. In genere la sua incidenza è leggermente maggiore nei campioni di sei giorni e minore in quella di tre ed un giorno. I valori più elevati sono stati notati nella cultivar 'Nziriddu', mentre la cv. 'Macigna' risulta la più povera tra tutte quelle esaminate. Nettamente inferiore è il contenuto di questo elemento della manna liquida della cv. 'Nziriddu'. Il valore più elevato in assoluto è stato accertato nella cv. 'Serracasale' di *F. ornus*.

Alla luce di quanto sopra riportato, la manna si presta ad essere utilizzata per reintegrare la perdita di sali minerali, soprattutto di potassio, nelle persone che per lavoro o attività sportiva ne eliminano quantità significative.

Per quanto riguarda le sostanze volatili, la loro presenza si osserva solamente nei campioni di manna fresca. L'analisi di tali componenti, evidenzia prevalentemente esteri dell'acido palmitoleico. Nel campione di 1 giorno della cv. 'Verdello' (Az. IPAA) si osserva palmitoleato di metile (54%) e palmitoleato di etile (74%), mentre nel campione di 1 giorno della cv. 'Nziriddu' (C.da Croce Foresta) si notano il palmitoleato di metile (80,92%) e il terpene esaidrofarnesolo (19%). Nel campione di 'Baciciu' (Az. IPAA) di 3 gg., si riscontrano i due esteri dell'acido palmitoleico, rispettivamente il metilestere (44%) e l'etilestere (20%) insieme al terpene esaidrofarnesolo (31,86%). In generale, con l'aumentare dei tempi di fuoriuscita dell'essudato, ciascun componente diminuisce quantitativamente in relazione alla sua natura volatile.

Con riferimento alla stabilità della manna, in generale è possibile affermare che più lungo è l'intervallo di tempo dal momento della raccolta, maggiori sono le trasformazioni che intervengono in essa. La mannite, soprattutto nel prodotto mal conservato, può andare incontro ad intense ossidazioni che portano ad una significativa diminuzione del suo contenuto e ad un sensibile incremento degli idrati di carbonio, come glucosio, fruttosio, mannosio e mannosio. Sull'intensità delle ossidazioni influisce moltissimo la corretta conservazione. A tal proposito, ad esempio, relativamente ai due campioni più vecchi di manna esaminati, risulta che quello raccolto nel 1997 evidenzia un grado di ossidazione della mannite nettamente inferiore rispetto a quello raccolto nel 2000 in quanto meglio conservato. Anche nell'ambito della componente cumarinica il numero dei composti presenti nella manna conservata dopo diciotto mesi è decisamente inferiore rispetto a quello che si osserva nei campioni appena raccolti. Questa differenza, soprattutto qualitativa, potrebbe essere dovuta alla trasformazione chi-

mica cui vanno incontro le sostanze cumariniche durante la conservazione, attraverso processi di ossidazione e/o di idrolisi dei glicosidi.

La qualità e la deperibilità della manna sono sostanzialmente legate alla sua corretta conservazione. Sulla base dei dati sopra riportati, infatti, è possibile affermare che la manna in cannolo ben conservata può essere consumata anche dopo due o più anni. Un apprezzamento del grado di alterazione della manna può essere effettuato visivamente tramite la variazione del suo colore. A tal proposito i cannoli esaminati delle cv. 'Baciciu', 'Nziriddu' e 'Verdello' dopo circa 15 mesi dalla raccolta hanno conservato un colore bianco-giallognolo e solo in alcuni casi hanno assunto una colorazione giallo-ambrato; i cannoli della cv. 'Russu' hanno, invece, acquisito una colorazione variabile da leggermente rosata a giallo-rosato, mentre quelli della cv. 'Sarvagiu' una colorazione da ambrata a rosata intensa.

Per quanto concerne il consumo si consiglia, tuttavia, di adoperare la manna in cannolo entro un anno dalla produzione. Infatti, man mano che ci si allontana dal momento della produzione, le variazioni intervenute a carico del mannitolo e, soprattutto, l'aumento degli zuccheri semplici, glucosio e fruttosio, potrebbero renderla meno indicata per i diabetici.

Per una maggiore efficacia terapeutica del prodotto, infine, in accordo con quanto riportano LAZZARINI & LONARDONI (1984) si ritiene più razionale l'uso della manna in cannolo naturale, rispetto al suo componente più abbondante, la mannite, in quanto il sinergismo tra tutti i suoi costituenti determina un'azione farmaco-dinamica più completa ed in sintonia con le esigenze dell'organismo umano.

BIBLIOGRAFIA

- BERTOLA A., 1914 – *Il frassino mannifero a Castelbuono*. – Nuovi Ann. Agr. Sic., 25: 3-16.
- CAMARDA L., GIAMMONA G., LISTRO O., PALAZZO S., 1989 – *Ricerche sui costituenti minori della manna: isolamento e caratterizzazione di una nuova cumarina*. – Boll. Chim. Farmaceutico, 128: 225-228.
- CRESCIMANNO F. G., DAZZI C., FATTA DEL BOSCO G., FIEROTTI G., OCCORSO G., 1991 – *Aspetti agro-ecologici della frassinicoltura da manna in Sicilia: l'albero e il suo ambiente*. – Palermo, pp. 51.
- CULOTTA V., GUARCELLO G., MARINO D., VIRGA M. L., 2001 – *Il frassino da manna*. – Regione Siciliana, Assessorato Agricoltura e Foreste, Servizi allo Sviluppo, Sezione Operativa n° 54, Collesano, pp. 37.
- FALCI R., 1910 – *Il frassino da manna in Sicilia*. – Boll. Reale Orto Bot. Giardino Col. Palermo 9: 145-168.
- FERRANTELLI G., 1884 – *Frassinicoltura*. – Sicil. Agric., 2: 365-370; 383-389.
- FLORIDIA S., 1936 – *Le manne e i frassini dal sec. XVI a.C. ai nostri giorni*. – Stab. Tip. Strano, Catania.
- GIGANTE D., 1948 – *Studi e ricerche sulla manna e mannite naturale*. – Istituto Poligrafico dello Stato, Roma.
- ILARDI V., 1988 – *Indagini sui frassini da manna in Sicilia finalizzate al recupero e alla conservazione del patrimonio varietale*. – Tesi di Dottorato di Ricerca in Risorse Vegetali XI ciclo.
- KOSTOVA I., IOSSIFOVA T., 2006 – *Chemical components of*

- Fraxinus species. – Fitoterapia, in stampa.
- LAZZARINI E., LONARDONI A. R., 1984 – *La manna saluta dalla natura*. – Edizioni Mediterranee, Roma.
- LEE K.H., SOINI T. O., 1968 – *Coumarins VIII. The coumarins of Lomatium nuttallii*. – J. Pharm. Sci., 57: 865.
- LENTINI F., MAZZOLA P., NOT R., 1983 – *I frassini da manna*. – *Natura montagna*, 30(4): 21-33.
- MACALUSO D'ANGELO, 1921 – *Il Frassino da manna in Sicilia*. – *Monografie Agrarie e Zootecniche*, Catania, 5: 1-23.
- MAZZOLA P., SCHICCHI R., VENTURELLA G., 1991 – *La coltura dei frassini attraverso l'erbario di F. Minà Palumbo*. – *Museol. Sci.*, 7(3-4): 259-273.
- MAZZOLA P., SCHICCHI R., SPADARO V., 2006 – *Ricerche finalizzate al recupero e conservazione del germoplasma dei frassini da manna sulle Madonie (Sicilia settentrionale)*. Atti 101° Congresso Soc. Bot. Ital., Caserta, p. 137.
- MINÀ PALUMBO F., 1847 – *Notizie sui frassini di Sicilia e sulla coltivazione dell'Amolleo in Castelbuono*. – *Calendario Agric.*, Palermo, Estratto pp. 17.
- MINÀ PALUMBO F., 1875-1876 – *Monografia sulla coltivazione del frassino*. – *Agric. Ital.*, 2(19): 307-312; (20): 363-366; (21): 407-411; (22-23): 487-491; (24): 554-559; (25): 606-612.
- ODDO E., SAIANO F., BELLINI E., ALONZO G., 1997 – *Analisi del contenuto in mannitolo di manna da due specie di frassino coltivate in Sicilia*. – *Quad. Bot. Ambientale Appl.*, 8(1997): 61-63.
- OIENI S., 1953 – *Il frassino da manna in Sicilia*. – *Monti Boschi*, 4: 113-123.
- RAIMONDO F. M., BONOMO R., LENTINI F., 1980 – *Il frassino da manna in Sicilia, pianta officinale da rivalutare*. – *Giorn. Bot. Ital.* 114(3-4): 141-142.
- RAIMONDO F. M., ILARDI V., SCHICCHI R., 1995 – *Una presentazione dei resti della coltura del frassino da manna nel Mediterraneo*. *L'Eco di Gibilmanna*, pp. 157-164.
- REDGWELL R. J., 1980 – *Fractionation of plant extracts using ion-exchange Sephadex*. – *Anal. Biochem.* 107: 44-50.
- SCHICCHI R., 1978 – *Il frassino da manna a Castelbuono*. – Tesina inedita. Istituto Professionale di Stato per l'Agricoltura, Castelbuono.
- SIRENA CORLEO S., 1912 – *Il frassino da manna e la sua coltivazione*. – *Tip. Priulla*, Palermo, pp. 76.
- SPOLETI U., 1907 – *La coltivazione del frassino da manna nel circondario di Cefalù*. – *Nuovi Ann. Agric. Sicil.*, 18: 233-248.
- VERZERA R., 1925 – *Manna e Mannite*. – Ed. Marescalchi, Casale Monferrato, pp. 93.

RINGRAZIAMENTI – Ricerca effettuata nell'ambito della convenzione "Metabolismo del mannitolo del frassino da manna" tra Ente Parco delle Madonie e Dipartimento di Scienze Botaniche di Palermo, e con fondi dell'Assessorato Agricoltura e Foreste della Regione Siciliana (L. R. 25/93).

RIASSUNTO – Nel presente contributo vengono riportati i risultati inerenti alle analisi chimiche, condotte su campioni di manna in cannolo, in sorte e in rottame, nel triennio 2004-2006 nell'ambito dei territori di Castelbuono e Pollina. In particolare, sono state prese in considerazione sei cultivar di *Fraxinus angustifolia* subsp. *angustifolia* e una di *F. ornus*. Dalle analisi effettuate risulta che il costituente più abbondante è la mannite. La sua incidenza percentuale varia in relazione alla specie di frassino considerata, alla cultivar, alla localizzazione dei frassineti, all'anno di produzione ed al momento del campionamento. In generale, in funzione del tempo di permanenza della manna sulla pianta, diminuisce il contenuto in mannite ed aumenta quello dei monosaccaridi e degli oligosaccaridi. Riguardo alla frazione minerale della manna, l'elemento più rappresentato è il potassio. L'analisi sui componenti volatili della manna fresca, ha permesso l'identificazione di tre sostanze principali, il palmitoleato di metile, il palmitoleato di etile e il terpene esaidrofarnesolo, unitamente ad altre sostanze presenti in tracce. Con riferimento alla stabilità chimica della manna, è stato osservato che più lungo è l'intervallo di tempo dal momento della raccolta, maggiori sono le trasformazioni che intervengono in essa. In particolare, diminuisce il contenuto di mannite ed aumenta quello degli idrati di carbonio. Durante l'invecchiamento del prodotto varia sensibilmente la composizione della componente cumarinica a causa delle trasformazioni chimiche cui vanno incontro queste sostanze. Da un campione di manna in rottame sono state isolate e caratterizzate due nuove cumarine.

Estratto da *Quaderni di Botanica Ambientale e Applicata* 17/2 (2007)

Stampato nel mese di Dicembre 2006 presso la Tipolitografia Luxograph s.r.l., Palermo