

IL VINO

1. Vino e bevande alcoliche

Il vino e la birra costituiscono le due più antiche **bevande alcoliche**, consumate da migliaia di anni. Il consumo di bevande contenenti alcol (etanolo) si è sviluppato in tempi antichissimi per vari motivi:

- ragioni igieniche: spesso non era disponibile acqua da bere in modo sicuro; le bevande alcoliche non contengono microrganismi patogeni in quanto l'etanolo ha proprietà antisettiche
- ragioni alimentari: l'etanolo e gli zuccheri contenuti nelle bevande alcoliche hanno un elevato contenuto energetico
- scopi conviviali, per ispirazione mistica o artistica, o come afrodisiaci

Il vino, termine che deriva dall'ebraico "yine" (lievito), viene prodotto dall'uva, una infruttescenza, cioè un insieme di frutti detto grappolo, prodotti dalla **Vitis Vinifera**, una pianta originaria dell'Europa e dell'Asia occidentale. All'asse centrale del grappolo, detto **grapo** (o **raspo**) sono collegate varie diramazioni che inizialmente portano i fiori e infine i frutti, ovvero le bacche dette acini. Dalla Vitis Vinifera derivano tutti i vitigni utilizzati per la produzione del vino.

Vi sono prove archeologiche che testimoniano la crescita spontanea della pianta nella zona del Mar Caspio e in Turchia orientale circa 300.000 anni fa. Il vino fu prodotto casualmente, probabilmente per fermentazione spontanea delle uve conservate in giare di terracotta, nel periodo Neolitico, intorno a 10.000 anni fa; la sua produzione sistematica risale a circa 5.000 anni fa.

La produzione della birra, ottenuta dalla fermentazione dei cereali come l'orzo, è forse ancora più antica: tavolette babilonesi ritrovate in Mesopotamia testimoniano il consumo su larga scala della bevanda già 6.000 anni fa!

Le bevande alcoliche si suddividono in due categorie:

- a **bassa gradazione alcolica**, come vino e birra: si ottengono dalla fermentazione alcolica di substrati zuccherini come il mosto d'uva, zuccheri e amidi di varia provenienza
- ad **alta gradazione alcolica** come acqueviti e liquori, detti anche superalcolici. Le **acqueviti** sono quei liquidi ottenuti per distillazione di prodotti di fermentazioni di sostanze zuccherine (succhi di frutta, prodotti di idrolisi di materiali amidacei, ecc.); i **liquori** sono miscugli di alcol, più o meno diluito, con essenze o estratti di piante aromatiche, quasi sempre addizionati di zucchero.

Le **acqueviti** devono avere una gradazione alcolica non inferiore a 40° e si classificano in:

1. acquevite di vino: si ottiene dalla distillazione del vino di qualsiasi gradazione alcolica; viene denominata **brandy** se sottoposta ad invecchiamento in botti di rovere per almeno un anno; viene invece denominata **cognac** se ottenuta dalla distillazione di vini champagne provenienti dalla regione francese dello Charente
2. acquevite di vinaccia, detta anche **grappa**, ottenuta dalla distillazione delle vinacce, cioè dei residui della vinificazione
3. acqueviti di frutta: si ottengono distillando succhi fermentati di frutta (mele, ciliegie, prugne, pere, fichi, ecc.). Ve ne sono vari tipi: **sidro** (ottenuto dalle mele, tra cui famoso è il Calvados francese), il **kirsh** (dalle ciliegie) prodotto nella Foresta Nera (Germania), il **maraschino** (dalle prugne addizionate con zucchero) prodotto in Dalmazia, ecc.
4. acqueviti di canna da zucchero: si ottengono distillando il mosto della canna da zucchero, addizionato eventualmente con etanolo; la più famosa è il **rum**, prodotto in Giamaica
5. acqueviti di cereali: si ottengono distillando il mosto fermentato di vari cereali, eventualmente addizionato con etanolo. Ve ne sono di vari tipi: il **whisky** è ottenuto dalla distillazione di orzo, segale, mais, avena (originariamente in Scozia era prodotto solo dall'orzo) con i tipi più apprezzati denominati Scotch e Bourbon, che si differenziano per il tipo ed il grado di invecchiamento; la **vodka** prodotta in Russia è un'acquavite di cereali decolorata mediante carbone vegetale; il **sakè** viene prodotto in Giappone ed in Cina dal riso fermentato
6. acqueviti varie: esistono inoltre altri tipi di distillati, tra cui ricordiamo: l'**acquavite di genziana**, ottenuta dall'omonima pianta alpina; la **tequila** ottenuta dall'Agave nei Paesi del Centro America; il **gin** ottenuto dalle bacche di Ginepro fermentate.

I **liquori** hanno una gradazione alcolica variabile si ottengono invece con metodologie diverse e talora più complesse; si classificano in:

1. liquori ottenuti per mescolanza di zucchero ed acqua ad acqueviti
2. liquori ottenuti per infusione di prodotti vegetali, di solito fortemente colorati ed aromatici, essendo ricchi di sostanze estrattive
3. liquori ottenuti per miscelazione a freddo di alcol, zucchero ed essenze vegetali.

Seguono alcuni esempi:

- il **curaçao** ottenuto per distillazione di un infuso alcolico della buccia di un arancio presente a Curaçao nelle Antille
- il **kümmel** ottenuto dalla distillazione di alcol di cereali insieme a semi di cumino (Carum carvi)
- il **fernet** ottenuto dalla distillazione di infusi di genziana, rabarbaro, china, aloe, agarico, che conferiscono al liquore il caratteristico sapore amaro

- il ratafià ottenuto dalla distillazione di infusi di frutta; particolarmente apprezzato è quello prodotto ad Andorno Micca (BI) ottenuto da ciliegie selvatiche

2. Vinificazione

La produzione del vino è un'industria con un giro di affari enorme in tutto il mondo e questo spiega il gran numero di analisi a cui può essere sottoposto questo materiale, per controllarne la qualità e la genuinità. Le caratteristiche del vino dipendono ovviamente dalla qualità dell'uva da cui si parte, a prescindere dal suo colore: ad esempio da uva nera si può ottenere vino rosso o bianco a seconda del tipo di vinificazione, ovvero se si lasciano più o meno tempo a contatto le bucce (vinacce) degli acini con il mosto in fermentazione. Ciò che conta veramente è il **grado di maturazione dell'uva** e quindi il suo contenuto zuccherino, insieme a molte altre sostanze chimiche che daranno luogo all'aroma del prodotto finale (bouquet). Il contenuto zuccherino dell'uva determina la caratteristica essenziale del vino, ovvero il suo **grado alcolico**, definito come ml di etanolo presenti in 100 ml di vino e quindi si tratta di una % v/v.

Il vino viene ottenuto dal **processo di vinificazione**, nel quale avvengono complessi processi chimici facenti parte della **fermentazione alcolica**. Il processo si articola in varie fasi: produzione del mosto, fermentazione, svinatura, invecchiamento, eventuali correzioni dei difetti e delle malattie del vino.

2.1. Produzione del mosto

L'uva fresca, o leggermente appassita, raccolta al giusto grado di maturazione, viene sottoposta a **pigiatura**, che rompe l'acino e ne lacera la buccia, esponendo i componenti interni all'azione dell'aria. Viene effettuata di solito meccanicamente e deve essere completa, per solubilizzare anche le sostanze coloranti presenti nella buccia ed una parte dei tannini presenti nei grappi e nei vinaccioli.

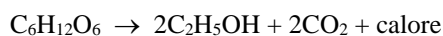
Si ottiene in questo modo il succo d'uva detto **mosto**, una soluzione zuccherina e acida avente la seguente composizione:

- 75-80% di acqua;
- 15-25% di carboidrati, in prevalenza zuccheri semplici come fruttosio e glucosio;
- 0,5-1,5% di acidi organici, tra cui tartarico, malico e citrico;
- quantità minori, ma importantissime, di sostanze azotate (proteine, aminoacidi, enzimi), polisaccaridi (pectine), polifenoli (tannini), coloranti naturali (flavoni e antocianine), vitamine (C e B), sali minerali di potassio, calcio, magnesio e sodio, tra i quali prevale il tartrato acido di potassio (cremor tartaro).

E' questo il substrato che verrà fermentato e si trasformerà nel vino.

2.2. Fermentazione

A contatto dell'aria, si depositano sul mosto dei funghi unicellulari, in parte già presenti anche sulle bucce degli acini, detti **Saccaromiceti** (*Saccharomyces*) o lieviti, che secernono un complesso sistema enzimatico, la **zimasi alcolica**. La zimasi catalizza una serie di reazioni di fermentazione del mosto, dette nel loro complesso **fermentazione alcolica**, che avvengono spontaneamente e che sono riassunte nella seguente reazione:



La fermentazione è prodotta da vari tipi di lieviti: *Saccharomyces apiculatos*, *cerevisiae*, *ellipsoideus*, *carlsbergensis*, ecc. In poco tempo, ad opera dei lieviti, inizia la fermentazione del mosto, detta **fermentazione primaria o tumultuosa**. Si tratta di un **processo anaerobico** che porta alla trasformazione degli zuccheri dell'uva (fruttosio, glucosio) in etanolo, CO₂, glicerina, acido acetico, succinico, tartarico e tracce di aldeidi, oltreché ad altri composti complessi (alcoli superiori, ecc.). E' dall'accurata miscelazione di questi componenti che deriva il gusto, l'aroma ed in generale tutte le caratteristiche organolettiche del vino finale.

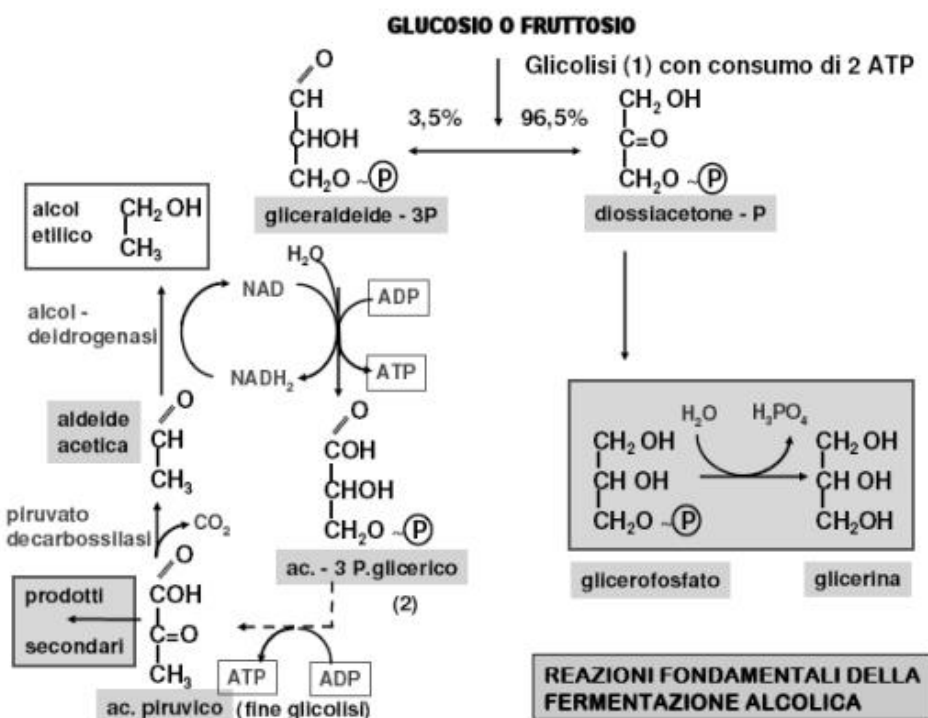
Poiché la fermentazione alcolica è **decisamente esotermica**, la temperatura deve essere controllata tra 18°C e 35°C per evitare l'inattivazione dei lieviti. Durante il processo si ha abbondante schiumeggiamento, a causa della CO₂ prodotta, che porta in superficie bucce e grappi, che possono essere eventualmente eliminati. In questa fase si dice che il mosto "bolle" dato che si riscalda e che produce molta schiuma.

La fermentazione alcolica non viene completata, cioè gli zuccheri non vengono esauriti dai lieviti: quando si raggiunge un grado alcolico intorno al 17-18% l'etanolo agisce da inibitore verso i microrganismi e quindi la fermentazione si arresta. Quindi qualsiasi prodotto fermentato non può superare questo limite nel grado alcolico. Dopo alcuni giorni la fermentazione primaria termina e si passa alla svinatura.

La **qualità del mosto** è determinata dal rapporto zuccheri/acidi: se il contenuto di zuccheri è troppo basso è ammessa dalla legislazione italiana l'aggiunta di mosto concentrato, ma non di zuccheri (per tutelare la qualità dei vini italiani), pratica consentita in altri Paesi europei come ad esempio la Francia.

Se l'acidità fosse troppo bassa è consentita l'aggiunta di acido tartarico o citrico, per prevenire future fermentazioni indesiderate del vino in formazione.

L'analisi chimica e quindi il controllo analitico devono pertanto seguire l'intero processo di fermentazione, per garantire l'ottenimento di un vino di qualità. Di seguito è riportato uno schema semplificato e riassuntivo della fermentazione alcolica:



Durante la vinificazione possono essere necessari **interventi correttivi sul mosto** in fermentazione, per evitare danni al prodotto finale. In particolare si attua quasi sempre la **solfitazione**, che consiste nell'aggiunta di SO_2 al mosto, sotto forma di metabisolfito sodico (disolfito sodico) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. L' SO_2 è un antimicrobico e un antiossidante e migliora la stabilità del vino in fermentazione, limitando eventuali fermentazioni secondarie. Viene favorita la defecazione del mosto, cioè la precipitazione dei colloidi e quindi la chiarificazione del vino. L'aggiunta di solfiti deve essere dichiarata in etichetta.

2.3. Svinatura

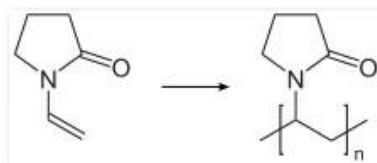
Al termine della fermentazione principale, eliminate bucce e graspi, il mosto-vino viene travasato in botti pulite, non completamente chiuse e lasciato a riposo. Avviene una seconda fermentazione detta **fermentazione secondaria**, più lenta della precedente, che dura 2-3 mesi. In questo periodo continua la trasformazione in etanolo dello zucchero residuo ed avvengono altre complesse trasformazioni, che causano anche il deposito sul fondo delle botti dei fermenti morti, delle gomme, dei tannini, del cremor tartaro; questo deposito è detto **feccia**. Infine il **vino giovane**, separato dalla feccia, viene travasato nelle botti finali, dove completerà la propria maturazione diventando **vino maturo** e quindi, dopo successivi travasi, potrà essere imbottigliato e consumato. La maggior parte dei vini dovrebbe essere consumata entro un anno. Solo alcuni vini sopportano l'invecchiamento, prima in botti particolari in grado di cedere ulteriori aromi al vino e quindi in bottiglia, ma in ogni caso dopo 4-5 anni nel vino avvengono reazioni di ossidazione che ne alterano il colore e il sapore, rendendoli di fatto imbevibili.

2.4. Correzione dei difetti

È l'ultima fase della produzione del vino e ha lo scopo di rendere il più possibile uniforme la produzione di uno stesso tipo di vino da un anno all'altro e/o di rimediare alla comparsa di "difetti" cioè di modificazioni indesiderate nelle caratteristiche del vino prodotto.

I **principali interventi correttivi** sono i seguenti:

- **Chiarificazione**: aggiunta di gelatine naturali o prodotti sintetici come il polivinilpirrolidone (PVP) del tutto insolubili, che produce la precipitazione delle sostanze colloidali residue



sintesi del PVP dal pirrolidone

- **Taglio**: vini a basso grado alcolico possono essere miscelati con vino a più alto grado alcolico per migliorarne la qualità. Si possono utilizzare vini "forti" come quelli prodotti nelle zone meridionali dell'Italia
- **Correzione acidità**: vini troppo acidi possono essere addizionati con carbonati o bicarbonati
- **Carbonatazione**: aggiunta di CO₂ al vino per renderlo frizzante
- **Pastorizzazione**: riscaldamento del vino fino a 85°C per tempi brevissimi, per inattivare la carica microbica e garantire quindi una lunga conservabilità.

Ovviamente i vini di qualità richiedono pochissimi interventi correttivi, oppure tali interventi non vengono affatto praticati: è l'ottimo processo di vinificazione, insieme alla qualità delle uve di partenza, che permette di ottenere un prodotto perfetto.

2.5. Correzione delle malattie

Durante l'intero processo di vinificazione possono verificarsi delle fermentazioni secondarie non desiderate, che producono odori di muffe o gusti sgradevoli, dovute a eccesso di tannini (tannicità) che impartiscono al vino un sapore astringente o alla fermentazione acetica, che ossida una parte dell'etanolo ad acido acetico per opera del *Micoderma aceti*, con il conseguente sapore di aceto.

Esistono vere e proprie malattie del vino, tra cui:

- la **fioretta**: è una malattia aerobica, che si sviluppa se penetra aria all'interno dei recipienti di fermentazione. E' dovuta al fungo *Micoderma vini* che trasforma l'etanolo in CO₂ e H₂O, formando durante il suo sviluppo un sottile velo bianco in superficie
- la **casse** (dal francese "casser": rompere): è una malattia anaerobica che produce precipitazioni di sostanze varie e modifica del colore e della limpidezza del vino. Vi sono diverse varianti: la "casse proteica" causa la precipitazione delle proteine a causa di svariati processi di ossidazione; la "casse ferrica" causa l'ossidazione di Fe²⁺ a Fe³⁺ e successiva precipitazione con i tannini; la "casse tartarica" causa la precipitazione di cristalli di tartrato di calcio.

Si possono contrastare le malattie attraverso interventi specifici senza utilizzare addizione di prodotti tossici al vino.

2.6. Rifermentazione

Se un vino, al termine del processo di fermentazione, presenta un grado alcolico troppo basso, può essere sottoposto alla rifermentazione. E' ammessa l'addizione di "mosto muto" (non fermentato) o di "filtrato dolce" (mosto parzialmente fermentato): ciò produce una nuova fermentazione, che aumenterà il grado alcolico o produrrà un vino frizzante, sia nelle botti che in bottiglia.

2.7. Invecchiamento

Al termine dei processi di fermentazione e dopo gli interventi correttivi il vino, ormai pronto, passa alla fase di invecchiamento. Si tratta di una **fase di riposo**, che può avvenire in botti (barriques, da cui l'espressione "vino barricato"), dalle quali il vino estrae tannini preziosi per l'aroma, oppure direttamente in bottiglia. In questo periodo, che dura da qualche mese e qualche anno, gli alcoli superiori vengono ossidati ad aldeidi, si formano acetali tra le aldeidi e gli alcoli, oppure esteri con gli acidi presenti, arrivando a sviluppare completamente l'odore e il sapore caratteristici di un determinato tipo di vino.

I vini, specie quelli bianchi, andrebbero consumati giovani; solo i grandi vini (Barolo, ecc.) richiedono alcuni anni per affinare completamente l'aroma che li rende famosi. In ogni caso dopo 4-5 anni iniziano processi di degradazioni del colore e del gusto che dopo poco tempo rendono il vino pressoché imbevibile.

3. Frodi sul vino

Possono essere molto numerose e perciò il vino viene sottoposto a svariate analisi per controllo di qualità. Insieme agli oli il vino è uno dei prodotti alimentari potenzialmente più soggetto a frodi.

Si distinguono vari tipi di frode:

- **soffisticazione**: aggiunta di sostanze estranee al vino per migliorarne la qualità o abbassarne il prezzo; ad esempio l'aggiunta di acqua oppure di alcoli come l'etanolo (o il metanolo, estremamente tossico!)
- **adulterazione**: modifica della composizione del vino mediante addizione o sottrazione di determinati componenti; ad esempio addizione di zucchero per aumentare il grado alcolico, di glicerina per aumentare la "morbidezza" del gusto, di sieroalbumina per stabilizzare il prodotto, di antifermentativi o antisettici (acido salicilico o acido bórico)
- **alterazione**: modifica, anche involontaria, delle caratteristiche dell'alimento, dovute a utilizzo di uve scadenti o errori nel processo di vinificazione
- **sostituzione**: vendita di un vino comune con etichette di prodotti pregiati

4. Analisi del vino

4.1. Composizione del vino

Al termine del complesso ciclo di lavorazione costituito dalla fermentazione alcolica, che deve essere attentamente controllato in ogni momento per evitare reazioni indesiderate, si ottiene il **vino**, che può essere definito come una soluzione colloidale satura di sostanze in parte sospese e in parte disciolte. La **composizione del vino** è molto complessa (forse circa 500 sostanze diverse!) e in media risulta essere la seguente:

- acqua
- alcoli: metanolo (massimo 0,2-0,3 g/l in quanto fortemente tossico), etanolo, alcoli superiori C₃, C₄ e oltre, glicerina, sorbitolo
- zuccheri: glucosio, fruttosio, pentosi (arabinosio)
- aldeidi: acetica
- acidi organici: acetico, tartarico, citrico, malico
- esteri: acetato di etile, succinato di etile
- tannini: varie sostanze polifenoliche, come il resveratrolo presente nei vini rossi
- sostanze azotate: proteine, polipeptidi e vari aminoacidi liberi, tra cui la prolina
- elementi minerali: K, Na, Ca, Fe, tracce di Cu, Zn, Pb
- cremor tartaro (tartrato acido di potassio)

I vini possono essere classificati in svariati modi: in base al vitigno, alla zona di produzione, al colore, alle caratteristiche organolettiche, alle tecniche di vinificazione, ecc. Una **classificazione dei vini** utile anche a livello commerciale può essere la seguente:

- vini da tavola: sono vini comuni, anche di qualità
- vini IGT: Indicazione Geografica Tipica
- vini DOC: Denominazione di Origine Controllata
- vini DOCG: Denominazione di Origine Controllata e Protetta

La legge italiana li classifica in questo modo, secondo un livello di qualità crescente. Sono numerose le **analisi** che vengono fatte sui vini, sia per accertare eventuali sofisticazioni (per es. aggiunta di alcoli sintetici per aumentare il grado alcolico, ecc.), sia per stabilirne la corretta conservazione.

4.2. Analisi del vino

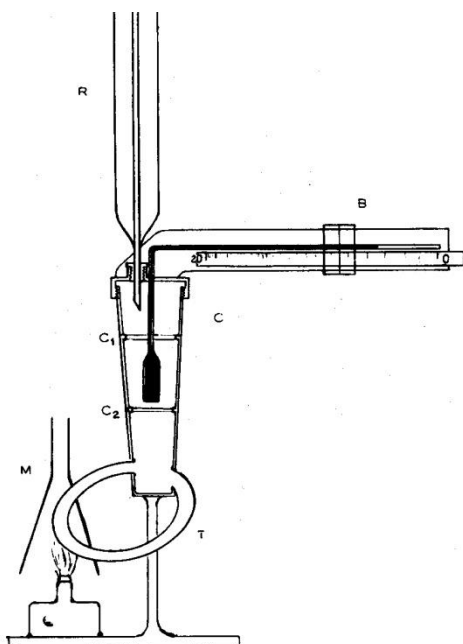
4.2.1. Grado alcolico

Il grado alcolico (GA) è definito come i ml di etanolo presenti in 100 ml di vino (è quindi la % v/v); si distingue in:

- grado alcolico svolto (GAS): corrisponde all'alcol etilico effettivamente presente nel vino;
- grado alcolico potenziale (GAP): corrisponde all'alcol ulteriore ottenibile teoricamente dalla fermentazione completa degli zuccheri residui presenti nel vino;
- grado alcolico totale (GAT): è la somma dei due precedenti.

Il grado alcolico si può determinare con due diversi metodi: ebuliometrico, per distillazione.

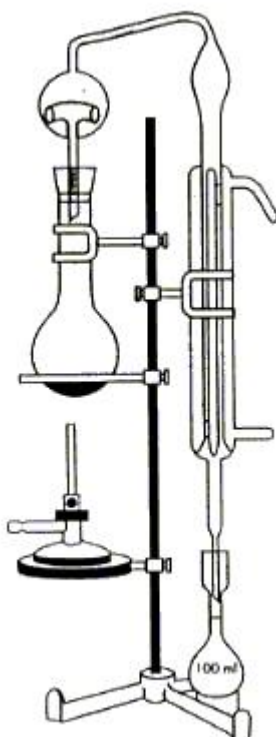
Metodo ebulliometrico: si usa un apparecchio dedicato, detto **ebullimetro di Malligand**, che misura il punto di ebollizione del campione, correlato alla % di alcol presente. Dopo taratura con acqua, per adeguare la risposta alla pressione atmosferica, l'apparecchio fornisce direttamente un risultato in grado alcolico. Si possono analizzare campioni di vino o anche ai super alcolici (grappe, ecc.) preventivamente diluite, tenendo in seguito conto della diluizione nella determinazione del risultato.



R: refrigerante a ricadere
 B: scala graduata
 C: caldaia
 T: sifone ad anello
 M: fornello ad alcool

Inizialmente si procede alla taratura. La caldaia C viene riempita di acqua fino al livello inferiore C₂. Si avvita il coperchio contenente il termometro (senza il refrigerante a ricadere) e quindi si riscalda mediante il fornello ad alcool. L'acqua circola attraverso il sifone ad anello T, si scalda e quindi bolle; il mercurio sale nella scala fino ad assestarsi in una posizione costante. Si sposta il segno di zero della scala in tale punto.

In seguito si procede alla misura, riempiendo la caldaia con il campione fino al livello superiore C₁, quindi si avvita il coperchio e si inserisce il refrigerante a ricadere, che ha lo scopo di evitare la prematura distillazione dell'etanolo, molto volatile. Anche in questo caso il mercurio sale fino ad assestarsi nella posizione che permette di leggere direttamente il grado alcolico.



Metodo per distillazione: 100 ml di vino vengono neutralizzati con una piccola quantità di NaOH per eliminare l'acidità volatile, cioè gli acidi del vino a catena più corta che distillerebbero insieme all'etanolo. Quindi si procede alla distillazione, raccogliendo circa $\frac{3}{4}$ del campione iniziale, pari a un volume di circa 70 ml di distillato.

Il distillatore ha **dimensioni normalizzate** e comprende un pallone in cui si inserisce il campione, una bolla forata che impedisce agli schizzi di liquido di arrivare al refrigerante, ed un refrigerante a tubo diritto, che condensa il distillato in un matraccio di raccolta. Si può utilizzare un distillatore che opera in corrente di vapore e quindi permette una distillazione più rapida del campione.

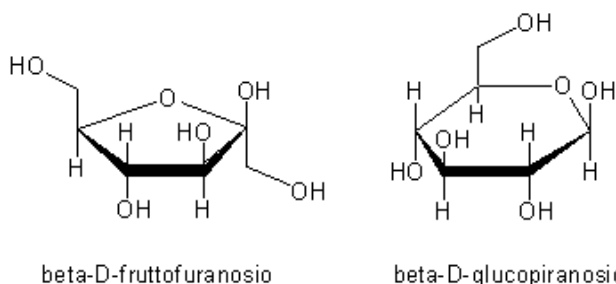
Il distillato viene riportato a volume a 100 ml con acqua di grado analitico e quindi il grado alcolico si può determinare mediante:

- misura della **densità**, ricorrendo a picnometri, aerometri oppure alla bilancia di Westphal. Dalla densità, mediante opportune tabelle, come ad esempio le tabelle di Reichard, si risale al contenuto alcolico
- misura dell'**indice di rifrazione**, mediante ad esempio il rifrattometro di Abbe-Zeiss; l'indice di rifrazione è correlato, mediante apposite tabelle al contenuto alcolico

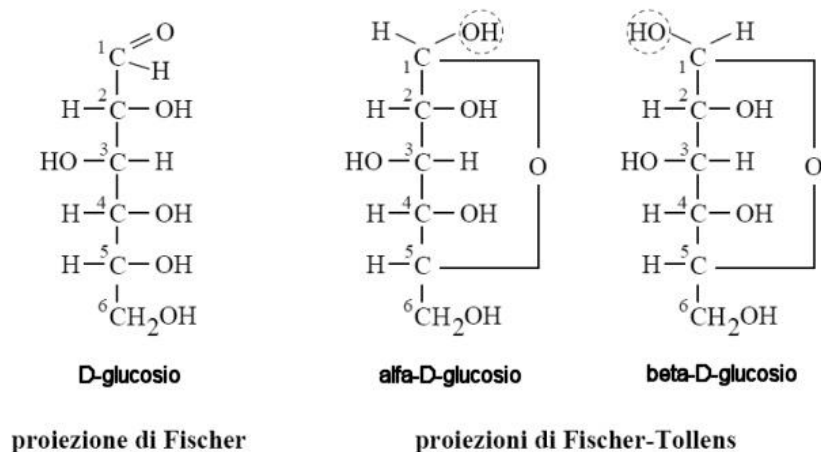
Il grado alcolico è intorno 9-10 per i vini da pasto, intorno 15-18 per quelli da taglio (che vengono cioè miscelati a vini giovani, che non hanno completato la fermentazione, per migliorarne il grado alcolico ed il sapore).

4.2.2. Zuccheri

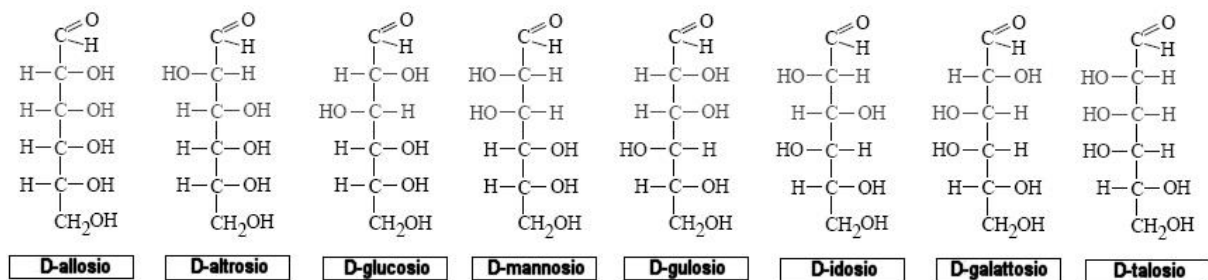
Gli zuccheri residui presenti nel vino sono principalmente glucosio e fruttosio, provenienti dagli acini d'uva. Di solito la quantità presente è intorno ai 2 g/l per i vini secchi, tra 10 g/l e 30 g/l per i vini dolci.



Le denominazioni degli zuccheri derivano dalla chimica dei carboidrati e dalle sue convenzioni.

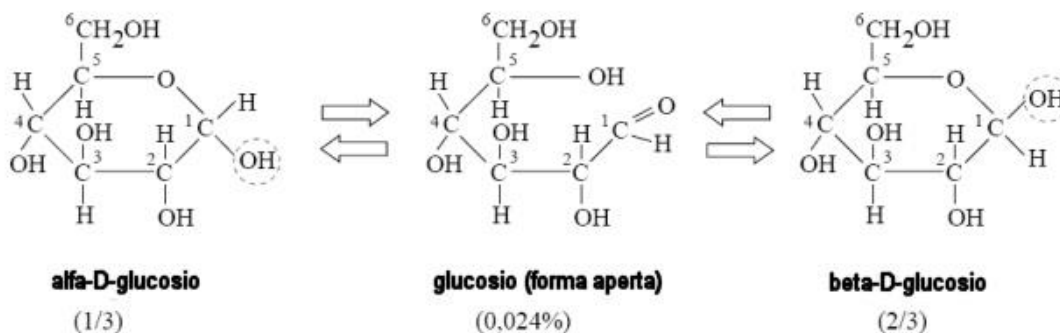


E' noto che il glucosio è un aldoso a 6 atomi di C che viene rappresentato in forma aperta con la formula proiettiva di Fisher. E' noto che in natura esiste il D-glucosio: si intende quello in cui il gruppo OH più lontano dal gruppo CHO è messo a destra nella formula proiettiva di Fisher. Esistono altri isomeri del glucosio, tutti con formula bruta $C_6H_{12}O_6$: di seguito è riportata la serie D di tali isomeri, che in totale sono 8:



Il D-glucosio non esiste in forma aperta ma esiste in forma ciclica, attraverso la reazione del gruppo OH del C^5 con il gruppo aldeidico, con formazione di un semiacetale ciclico. La reazione di ciclizzazione produce un anello eteroatomico a 6 atomi (5 C ed 1 O) e dà luogo un nuovo gruppo OH la cui posizione può essere rappresentata in modo approssimativo con le proiezioni di Fisher-Tollens.

Per meglio rappresentare la posizione del nuovo OH semiacetalico formato si possono utilizzare le formule di Haworth, in cui i gruppi vengono posti sopra (posizioni β) o sotto (posizioni α) al piano medio della molecola.

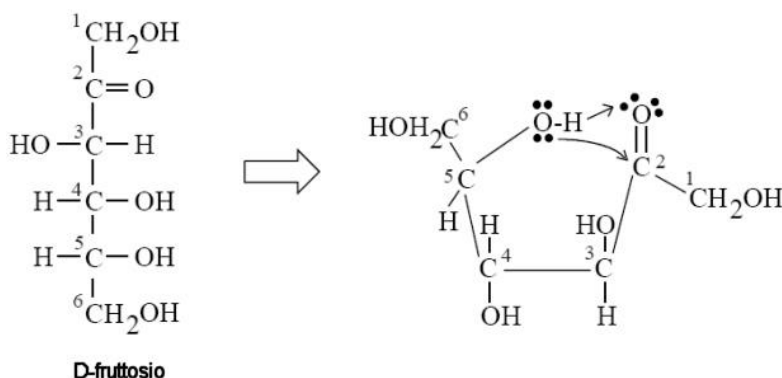


formule di Haworth

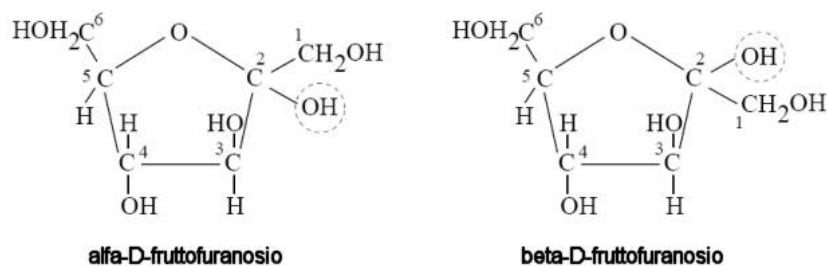
In queste formule si rappresenta l'anello eteroatomico visto di sbieco con l'O nella posizione in alto a destra; partendo dall'O e girando in senso orario si trova il C¹ e quindi gli altri. Da notare la corrispondenza nelle posizioni degli OH: se l'OH è messo a destra nella formula di Fisher, deve trovarsi in basso in quella di Haworth, mentre se si trova a sinistra nella formula di Fisher sarà in alto nella formula di Haworth. Convenzionalmente il gruppo CH₂OH è messo in alto.

Le due possibili strutture si interconvertono tra loro (mutarotazione) con prevalenza della forma β più stabile. Le forme cicliche si possono anche chiamare α-D-glucopiranosio e β-D-glucopiranosio facendo riferimento al fatto che l'anello eteroatomico a 6 atomi è quello dell'idrocarburo pirano.

L'altro zucchero dell'uva, il fruttosio, è invece un chetoso a 6 atomi di C; anch'esso può ciclizzare formando il semiacetale ma si ottiene un anello eteroatomico a 5 atomi:



Anche in questo caso il nuovo OH semiacetalico si può porre in posizione β (sopra il piano dell'anello) o in posizione α (sotto il piano dell'anello):



L'anello a 5 atomi è simile a quello dell'idrocarburo furano e pertanto tali zuccheri vengono detti furanosi.

Il dosaggio degli zuccheri può essere fatto in vari modi; i più importanti sono descritti di seguito.

Zuccheri riducenti: sono quelli che hanno un gruppo aldeidico -CHO libero (per es. il glucosio ed il fruttosio sono riducenti, non lo è invece il saccarosio perché è un disaccaride privo del gruppo aldeidico). Un volume noto di vino viene neutralizzato con KOH, parzialmente evaporato in capsula, quindi addizionato con acetato basico di piombo Pb(OH)(CH₃COO): si provoca in tal modo la precipitazione dei tannini e delle sostanze ad alto peso molecolare presenti in soluzione. Dopo filtrazione, si addiziona un eccesso noto del **reattivo di Loof-Schoorl** (miscela di CuSO₄, acido citrico e Na₂CO₃): gli zuccheri riducenti R-CHO si ossidano a R-COOH, provocando la riduzione di Cu²⁺: R-CHO + Cu²⁺ → Cu⁺ + R-COOH

Quindi si aggiunge un eccesso di KI, che viene ossidato dagli ioni Cu^{2+} residui a I_2 : $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{I}_2$

Infine si titola lo I_2 prodotto con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a titolo noto e salda d'amido: $\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Si conduce in parallelo una prova in bianco con le stesse quantità di reattivo di L.S. addizionato alla stessa quantità di acqua rispetto al vino analizzato. Dalla differenza dei volumi di tiosolfato sodico impiegati, mediante opportune tabelle di correlazione, si risale alla quantità di zuccheri riducenti presenti nel campione.

Zuccheri totali: si procede come per quelli riducenti sino al trattamento con acetato basico di piombo; quindi si procede all'inversione mediante trattamento con 5 ml di HCl concentrato a 70°C per 10'. Si ha la trasformazione degli zuccheri non riducenti (come il saccarosio) in glucosio ed altri zuccheri semplici in seguito all'idrolisi degli zuccheri complessi; poiché questa reazione di solito provoca una inversione del segno del potere rotatorio il processo è detto **inversione**. Gli zuccheri semplici prodotti nell'inversione si sommano a quelli già esistenti ed in seguito vengono determinati quantitativamente col reattivo di Loof-Schoorl come per gli zuccheri riducenti, determinando gli zuccheri totali cioè sia quelli riducenti che quelli non riducenti, trasformati in riducenti dall'inversione

Zuccheri non riducenti: si ottengono per differenza tra quelli totali e quelli riducenti; il loro valore deve essere pressoché nullo perché altrimenti si potrebbe sospettare l'aggiunta di saccarosio, una pratica enologica vietata perché aumenta il grado alcolico in modo non naturale.

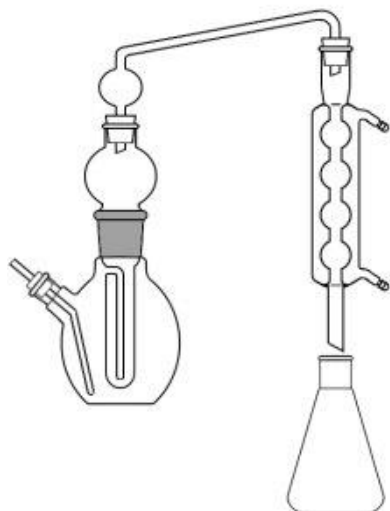
4.2.3. Acidità

Questo parametro è essenziale per la commerciabilità del prodotto: un vino troppo acido ha un sapore sgradevole, mentre uno poco acido può essere attaccato da muffe e batteri. Oltre al pH vero e proprio (che deve essere compreso tra 2,8 e 3,6 a temperatura ambiente), si distinguono vari tipi di acidità: volatile, totale, fissa.

Acidità volatile: è dovuta alle sostanze acide distillabili in corrente di vapore: in pratica acido acetico e, in misura minore, propionico e butirrico, cioè gli acidi del vino a catena più corta, con esclusione della SO_2 (che può essere aggiunta al vino per la sua conservazione) e della CO_2 .

È un parametro importante per stabilire lo stato di conservazione del vino: un eccesso di acido acetico (acescenza) è indice di inizio di fermentazione acetica dell'etanolo. L'acidità volatile viene espressa convenzionalmente come meq/l o g/l di acido acetico CH_3COOH .

Un campione di vino di 50 ml viene inizialmente agitato sotto vuoto per 10' per eliminare la CO_2 disciolta.



Quindi viene distillato in corrente di vapore con l'**acidimetro di Cazenave**, un particolare distillatore in corrente di vapore normalizzato. È costituito da un pallone (caldaia) in cui si mette l'acqua che dovrà generare il vapore, con all'interno una provetta in cui si introduce il campione di vino da distillare; è presente anche uno scarico verso l'esterno per evitare sovrappressioni.

Quando si riscalda la caldaia il vapore generato penetra attraverso un tubicino laterale nel campione e vi gorgoglia dentro, provocando la distillazione dei componenti acidi volatili. Tramite una bolla paraspruzzi, che abbatte gli schizzi di liquido trascinati, i vapori passano in un refrigerante a bolle che li condensa e vengono raccolti in una beuta. In alcuni modelli, al posto della bolla, è inserita una colonna di Vigreux per facilitare la separazione degli acidi volatili. Si raccolgono circa 200 ml.

Il distillato viene titolato con NaOH 0,1 N e blu di bromotimolo, fino a viraggio, oppure si procede ad una titolazione potenziometrica e rilevazione della curva di titolazione per determinare il punto finale.

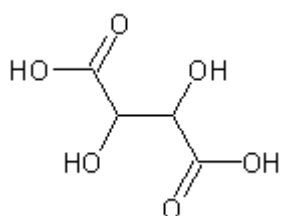
Sul medesimo distillato si determina l' SO_2 mediante titolazione diretta con I_2 (per i vini che sono stati trattati con questo prodotto nel processo di solfitazione, che ne migliora la conservabilità), in modo da detrarre l'acidità impartita dall'anidride solforosa dal valore di acidità volatile. L'acidità volatile deve essere 18-20 meq/l

Acidità totale: è dovuta a tutte le sostanze acide presenti nel vino (oltre agli acidi volatile predetti, vi sono anche gli acidi non volatili, tra cui l'acido tartarico, lattico, malico, succinico, citrico).

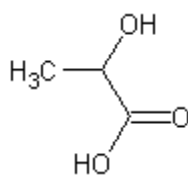
Da un campione di vino di 50 ml si elimina la CO_2 per agitazione sotto vuoto; quindi si titola con NaOH 0,5 N, utilizzando come indicatore il blu di bromotimolo o il rosso fenolo, oppure seguendo la titolazione per via

potenziometrica fino a pH = 7. In questo caso è necessario tarare, prima delle misure, l'elettrodo a vetro a pH = 7 e pH = 4 e quindi procedere alla titolazione, senza diluire con acqua. Dopo aver tracciato la curva di titolazione, si legge il volume equivalente in corrispondenza del pH = 7 della curva e quindi si determina, con un opportuno calcolo stechiometrico, l'acidità totale, che si esprime convenzionalmente come meq/l o g/l di acido tartarico. I valori ammessi di acidità totale per il vino sono 60-120 meq/l

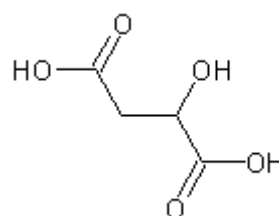
Acidità fissa: è determinata dagli acidi non volatili: tartarico, lattico, malico, succinico, citrico presenti nel vino. Si determina per differenza tra le altre due acidità, quando sono espresse in meq/l: ac. fissa = (ac. totale - ac. volatile). Può variare entro un ampio intervallo ed è significativa in caso di alterazioni del prodotto: per esempio nel caso di acescenza si avrà un aumento dell'acidità totale e volatile ma rimarrà costante l'acidità fissa.



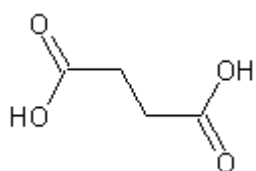
Acido tartarico



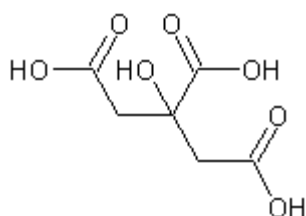
Acido lattico



Acido malico



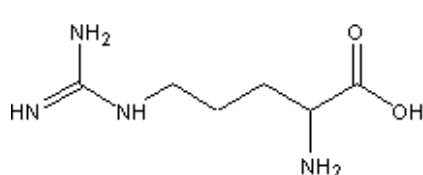
Acido succinico



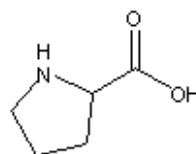
Acido citrico

4.2.4. Sostanze azotate

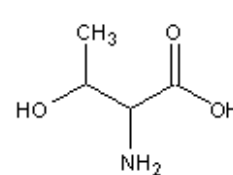
Nel vino sono presenti varie proteine, polipeptidi (cioè catene proteiche corte) e aminoacidi liberi; questi ultimi costituiscono il 10-40% dell'azoto totale; gli aminoacidi più comuni sono: l'arginina, la prolina, la treonina, l'alanina, l'acido glutammico, l'acido aspartico.



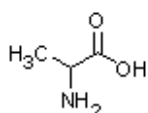
arginina



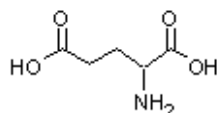
prolina



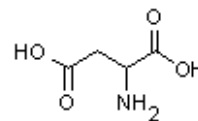
treonina



alanina



ac. glutammico



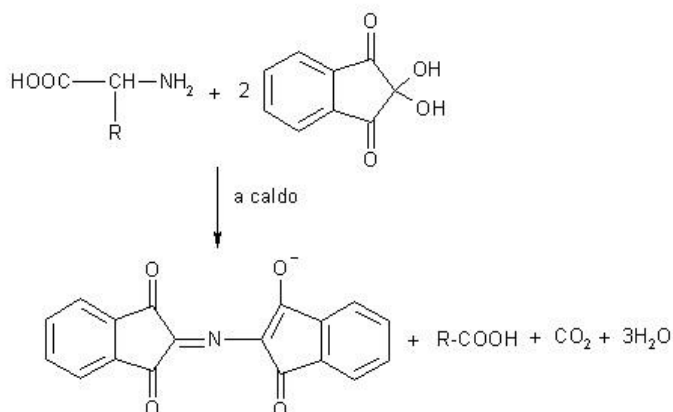
ac. aspartico

Si possono determinare vari tipi di sostanze azotate presenti nel vino: N totale, AA, prolina.

Azoto totale: si determina col metodo di Kjeldhal; il campione di vino viene concentrato, si mineralizza la sostanza organica con H₂SO₄ concentrato in presenza di CuO o Se e quindi si distilla l'NH₃ prodotta in un eccesso di H₂SO₄ 0,1 N, retrotitolato con NaOH 0,1 N e fenolfaleina come indicatore.

Amminoacidi: vengono determinati sia qualitativamente che quantitativamente mediante cromatografia su strato sottile TLC o HPLC

Prolina: è un particolare amminoacido presente nel vino, in quantità molto elevata (da 150-250 mg/l fino a 2000 mg/l). Può essere determinata per via spettrofotometrica nel VS secondo il **metodo di Ought**, mediante reazione con ninidrina, con cui produce una colorazione gialla.



La reazione con la ninidrina avviene a caldo e forma con tutti gli amminoacidi un colorante caratteristico blu-violetto.

La prolina è in realtà un imminoacido, e quindi produce una reazione diversa e distinguibile dagli altri AA: si forma un diverso cromoforo, di colore giallo e che può essere dosato mediante la consueta retta di lavoro.

Un valore di prolina nel vino inferiore a 100 mg/l indica un prodotto sicuramente annacquato.

4.2.5. Anidride solforosa

L'aggiunta di SO₂ o di solfiti e metabisolfiti al vino (solfitazione) è ammessa per la prevenzione delle malattie dovute a microrganismi, anche se la quantità totale non deve superare i 175 mg/l nei vini rossi e 200 mg/l nei vini bianchi. L'SO₂ è presente sia in forma libera, come gas disciolto, sia in forma combinata, dopo reazione col gruppo aldeidico degli zuccheri riducenti: $R-CH=O + SO_2 + H_2O \rightarrow R-CHOH-O-SO-OH$

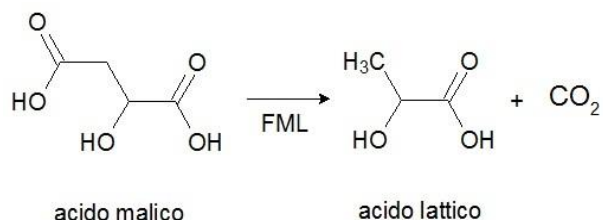
L'**SO₂ libera** viene determinata mediante titolazione diretta di un campione con una soluzione di I₂ 0,05 N, secondo la reazione: $SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 4H^+$

Poiché vi possono essere altri riducenti, si fa una titolazione di confronto su un analogo campione, addizionato con aldeide acetica CH₃CHO che blocca l'SO₂ libera; dalla differenza dei volumi utilizzati si risale al contenuto di anidride solforosa libera.

L'**SO₂ combinata** si determina sullo stesso campione: dopo aver completato la prima titolazione, si aggiunge bicarbonato di sodio NaHCO₃ che, essendo un sale acido, sposta l'SO₂ (acido più debole) dai gruppi aldeidici a cui è legata e quindi si titola come nel caso precedente.

4.2.6. Controllo della fermentazione malo-lattica

L'acido malico è molto comune nella frutta, in particolare nell'uva acerba e nei vini giovani. Durante l'invecchiamento del vino, il primo stadio di tale processo è la decarbossilazione dell'acido malico per effetto di **batteri lattici** come gli Oenococcus oeni e sua trasformazione in acido lattico (fermentazione malo-lattica):



La reazione si innesca sul vino in invecchiamento, dopo il termine della fermentazione alcolica, a condizione che il pH del vino non sia troppo acido, che il grado alcolico non superi i 15°C, che il contenuto di SO₂ sia basso e che la temperatura non sia inferiore a 20°C, come accade in primavera quando le temperature sono più miti.

Poiché l'acido lattico ha un carbossile in meno rispetto al malico, si ha una riduzione dell'acidità totale del vino. Un acido dal sapore aspro come l'acido malico viene trasformato in un acido dal sapore gradevole come l'acido lattico: si ha quindi una diminuzione dell'asprezza del sapore tipica dei vini giovani ed un aumento della "morbidezza" del bouquet, caratteristica di vini come il Bordeaux, e un complessivo affinamento della qualità

del vino, oltre che un miglioramento della stabilità batterica del prodotto. La fermentazione malo-lattica (FML) in ogni caso non deve essere eccessiva per evitare di danneggiare, alla fine, lo stesso aroma del vino.

Il **controllo semiquantitativo** della FML, che si effettua in tempi successivi durante l'invecchiamento, viene effettuato mediante TLC (cromatografia su strato sottile): si utilizza una lastrina di cellulosa ed un eluente costituito da una miscela di butanolo + acido acetico. Accanto al campione si seminano come standard gli acidi: malico, lattico, tartarico, succinico e citrico. Dopo lo sviluppo della lastrina e successivo essiccamento, si procede alla rivelazione mediante nebulizzazione di una miscela reattiva costituita da verde di bromocresolo, blu di bromofenolo e KMnO_4 : i diversi analiti vengono visualizzati come macchie gialle su sfondo blu.

La presenza e la dimensione della macchia relativa all'acido lattico ed agli altri acidi, insieme alla progressiva scomparsa della macchia relativa all'acido malico, fornisce una valutazione qualitativa del grado di avanzamento della FML nel vino in invecchiamento.

4.2.7. Estratto secco e ceneri

L'**estratto secco** è determinato pesando le sostanze che rimangono dopo evaporazione in capsula a 105°C per 24 ore delle sostanze volatili (acqua, alcoli, ecc.) di un volume noto di vino. E' costituito dalle sostanze organiche (amminoacidi, acidi, flavoni e antociani) e inorganiche minerali (sali vari). Da tale peso devono essere dedotti gli zuccheri, determinati con i loro specifici metodi, perché possono essere aggiunti dal vinificatore in modo più o meno lecito.

Le **ceneri** sono il residuo inorganico che si ottiene calcinando in muffola a 550°C il residuo secco; sulle ceneri è possibile la determinazione di cationi e anioni inorganici presenti nel vino (cloruri, solfati, metalli vari).

4.2.8. Metalli

Nel vino sono presenti numerosi metalli, che derivano dall'attività metabolica della vite e, nel caso del Cu, anche dai trattamenti antiparassitari che vengono effettuati sulla pianta. I metalli vengono determinati sulle ceneri ottenute per evaporazione del vino e calcinazione in muffola del residuo.

I metalli più importanti sono:

- **sodio**: si esegue mediante fotometria di fiamma in emissione, direttamente su di un campione di vino opportunamente diluito, oppure su di una soluzione ottenuta riprendendo le ceneri, misurando l'emissione a 589 nm
- **ferro**: si può utilizzare l'assorbimento atomico, oppure la tecnica spettrofotometrica nel VIS, che sfrutta la formazione di un complesso colorato in rosso intenso con l'o-fenantrolina
- **calcio, magnesio, potassio**: si utilizza l'assorbimento atomico
- **rame, zinco, piombo**: si usa analogamente l'assorbimento atomico, data la piccola quantità di metallo presente.

La determinazione dei metalli del vino può costituire una specie di "firma chimica" del terreno in cui si è sviluppata la vite; per confronto con archivi specifici si può verificare la provenienza del vino da uno specifico territorio e quindi valutare la correttezza della denominazione DOC o DOCG.

5. LA BIRRA

5.1. Processo di produzione

La birra è una bevanda leggermente alcolica ottenuta dalla fermentazione del mosto preparato dal malto d'orzo o di altri cereali (mais, riso, frumento), addizionata di sostanze amare ed aromatiche; è ricca di CO_2 perché si trova in uno stato di continua fermentazione secondaria.

La preparazione della birra classica (birrificazione), prodotta dal malto d'orzo, si articola nelle seguenti fasi:

Preparazione del malto: l'orzo umidificato viene messo a germinare fino a sviluppo della radichetta: in tal modo si ha la produzione di un enzima (diastasi) che è in grado in seguito di scindere l'amido in zuccheri fermentabili; dopo 7-8 giorni si interrompe la germinazione per riscaldamento e quindi, dopo eliminazione meccanica delle radichette, si ottiene il **malto**. Il malto essiccato viene macinato e quindi tostato a temperatura e tempi variabili. All'aumentare del grado di tostatura il malto assume un colore via via più scuro, dando origine in seguito alle birre bionde, rosse o scure.

Preparazione del mosto: il malto d'orzo viene mescolato con acqua nei tini di saccarificazione, dove si opera da 35°C fino a 60-70°C: l'amido dell'orzo viene idrolizzato dalla diastasi con formazione di zucchero; al termine della saccarificazione il mosto viene filtrato e quindi concentrato (cottura) in caldaie a vapore per 2-3 ore, in modo da far precipitare le sostanze proteiche e da sterilizzarlo.

Aggiunta del luppolo: durante la cottura si aggiunge un'opportuna quantità di luppolo (le infiorescenze femminili dell'*Humulus lupulus*, della famiglia delle Moracee), che contiene oli essenziali, resine e tannini, che conferiranno alla birra il caratteristico aroma ed il sapore amaro. Esso contribuisce anche alla sua chiarificazione e conservazione; al termine del processo il mosto viene raffreddato. Le aggiunte di luppolo, dette **luppolatura**, possono essere diverse in tempi successivi e a temperature diverse durante la fase di cottura, in modo da determinare particolari aromi nella birra, secondo l'esperienza del mastro birraio.

Fermentazione alcolica: al mosto si aggiungono colture di **lieviti** selezionati, che costituiscono un segreto industriale dei produttori, tra cui il *Saccharomyces cerevisiae* e *Saccharomyces carlsbergensis*, mantenendo la temperatura tra 2°C e 15°C; gli zuccheri prodotti nella saccarificazione vengono fermentati ad alcol etilico, con copiosa produzione di CO₂. Questa prima fase, detta fermentazione primaria, si completa in circa 15 giorni; la birra viene travasata in recipienti appositi, dove a 0°C prosegue la fermentazione secondaria per 2-3 mesi, in cui la CO₂ rimane nel recipiente. Infine viene travasata nelle bottiglie, che contengono ancora l'anidride carbonica che ne provoca il caratteristico schiumeggiamento quando vengono aperte.

E' possibile produrre la birra anche da altri substrati contenenti amido, come mais, frumento, riso, ecc. con modalità simili.

5.2. Analisi della birra

Sono simili a quelle del vino e delle altre bevande alcoliche; in particolare si determina il grado alcolico (3-4% in volume), ceneri, acidità, contenuto di CO₂, metalli presenti, sostanze azotate con le stesse tecniche utilizzate nell'analisi del vino.