

DOCUMENTO
TECNICO

A. Viola

¹ **Alessandro Viola,**
² **Onofrio Corona,**
³ **Margherita Squadrito,**
³ **Giacomo Ansaldo,**
²⁻³ **Rocco Di Stefano**

¹ *Corso di Laurea in Viticoltura ed Enologia, Università di Palermo*

² *Dipartimento ITAF, Facoltà Agraria, Univ. Palermo*

³ *Centro Innovazione Filiera Vitivinicola, Marsala (Tp), Ass. Agric. e For. Reg. Siciliana*

TECNICA DELL'ACIDIFICAZIONE DEI VINI PER DIMINUIRE IL PH O INCREMENTARE L'ACIDITÀ TOTALE

Si riportano i risultati dell'acidificazione dei vini effettuata con gli acidi tartarico, malico e lattico al fine di realizzare una diminuzione del pH o un incremento dell'acidità totale. La stima della quantità di acidificante da aggiungere deve essere ricavata da prove preliminari di acidificazione effettuate su vino sottoposto a stabilizzazione rapida per refrigerazione.

Introduzione

L'abbassamento del pH che si realizza con l'acidificazione dei mosti, nella vinificazione in bianco e in rosato, si propone di limitare le ossidazioni enzimatiche, di realizzare condizioni più idonee allo sviluppo dei lieviti, di indurre questi microrganismi alla produzione di una maggior quantità di aromi positivi di fermentazione e di inibire le attività batteriche. Questa operazione viene effettuata anche nel caso

della vinificazione in rosso, soprattutto per conseguire il primo obiettivo, ma potrebbe essere utile per migliorare la stabilità degli antociani, malgrado gli studi a tale riguardo siano carenti. Nel caso dei vini l'acidificazione ha come obiettivo lo spostamento dell'equilibrio di dissociazione dell'acido solforoso verso la forma indissociata, per realizzare la stabilità microbiologica del vino, il miglioramento della sua percezione sensoriale e il rientro nei valori di acidità totale richie-

sti dalle DOCG. Nella pratica corrente, l'acidificazione dei mosti e dei vini, generalmente, viene effettuata tenendo conto dell'incremento dell'acidità totale, piuttosto che della diminuzione del pH, su cui, invece, si basano la teoria e il procedimento pratico elaborati da Usseglio-Tomasset (1995). Questo Autore ha proposto di determinare la quantità di acido tartarico, l'unico acidificante ammesso dalla normativa CE (Reg. CE n° 1493 del 1999), necessaria per spostare il pH

Tab. 1 - Acidificazione (diminuzione del pH) effettuata sul vino rosso t.q. e successiva stabilizzazione

VINO ROSSO	Acidificazione del vino tal quale					Acidificazione del vino tal quale e successiva stabilizzazione		
	Non Stab.	Stab.	1,77 g/L H ₂ T	0,885 g/L H ₂ T	1,58 g/L Malico	1,77 g/L H ₂ T	0,885 g/L H ₂ T	1,58 g/L Malico
pH	3,93	3,97	3,64	3,77	3,74	3,59	3,77	3,72
Δ pH	-	0,04	-0,29	-0,16	-0,19	-0,34	-0,16	-0,21
Ac. Totale (g/L H ₂ T)	4,84	4,29	-	-	-	4,99	4,54	6,11
Ac. Totale (meq/L)	64,5	57	81,5	75,5	86,5	66,5	60,5	81,5
Δ Ac. Tot. (vino t.q.)	-	-7,5	17	11	22	2	-4	17
Δ Ac. Tot. (vino stab.)	7,5		24,5	18,5	29,5	9,5	3,5	24,5
Potere Tampone	37,59	32,89	-	-	-	29,41	30,3	37,31

Tab. 2 - Calcolo delle costanti miste dell'acido tartarico nel vino

Ac.tot. (meq/L)	Ac.scamb. (meq/L)	Alcol% vol	Forza ionica	A	B
64,5	131	15	0,067	0,579	1,715
pK _{1t}	pK _{2t}	pK _{1m}	pK _{2m}	Ac. tartarico g/L	
3,277	4,644	3,173	4,493	2,5	

di un vino da pH₁ (prima dell'acidificazione) a pH₂ (dopo acidificazione), dove pH₁ > pH₂, attraverso una prova preliminare di acidificazione con un acido forte (HCl). In pratica si aggiunge a 100 mL di vino HCl 0,1 N fino a raggiungere il pH₂; se *v* è il volume di acido impiegato e PE_{H₂T} è il peso equivalente dell'acido tartarico, la quantità di acido tartarico da impiegare per realizzare la stessa diminuzione del pH è data dalla relazione:

$$\text{H}_2\text{T g/L} = \frac{v \times \text{PE}_{\text{H}_2\text{T}}}{1000}$$

Considerato che, in realtà, l'acido tartarico aggiunto, dopo stabilizzazione a freddo, dovrebbe precipitare quasi integralmente come KHT, per realizzare l'effetto desiderato, Di Stefano e Tamborra (1986) hanno proposto di modificare la relazione precedente con la seguente:

$$\text{H}_2\text{T g/L} = \frac{v \times \text{PM}_{\text{H}_2\text{T}}}{1000}$$

Dove PM_{H₂T} è il peso molecolare dell'acido tartarico.

Per tener conto dell'effetto delle precipitazioni tartariche endogene sul risultato finale

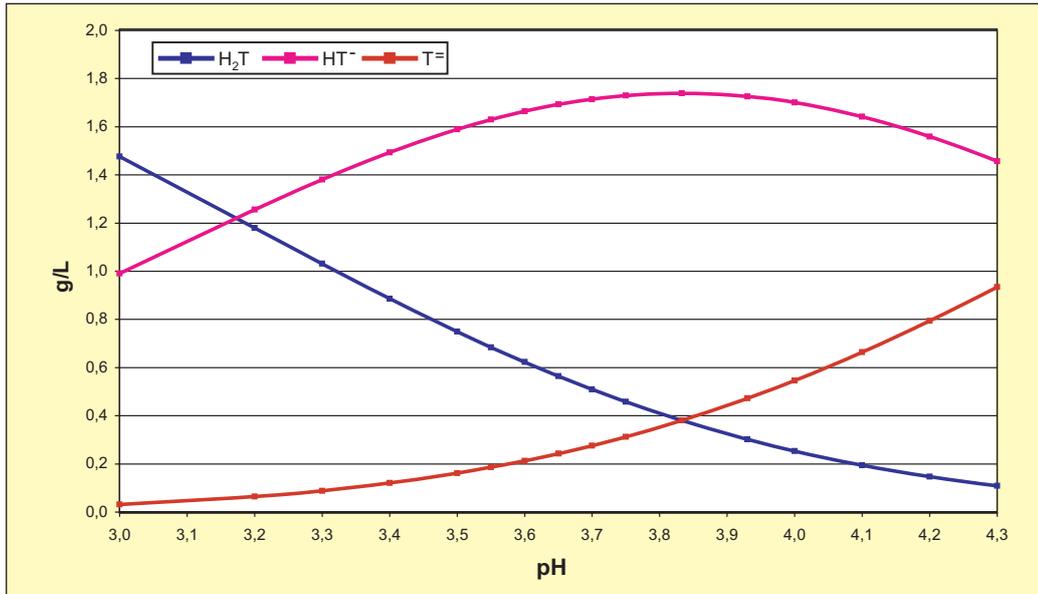
dell'acidificazione, questi ultimi autori, inoltre, hanno proposto di effettuare la prova preliminare di acidificazione con HCl, su 100 mL di vino previamente stabilizzato per refrigerazione a -20 °C. Malgrado questi progressi, l'operazione di acidificazione, come dimostrato dalle recenti edizioni del Trattato di Enologia (1998 e 2004), resta un'operazione mal definita e dai risultati incerti, soprattutto quando viene effettuata allo scopo di incrementare l'acidità totale del vino. Anche la determinazione della quantità di acidificante (acido tartarico) da aggiungere al vino, determinata sulla base della definizione di potere tampone, risulta largamente imprecisa, se si tiene conto della definizione di questo parametro ("quantità di acido forte necessaria per diminuire di una unità il pH, determinata per variazioni infinitesime di pH"), della difficoltà di valutazione di questo parametro, tenuto conto che gli acidi del vino sono diprotici (la formula di Henderson-Hasselbach viene ricavata per un acido monoprotico), e dell'effetto della precipitazione del KHT endogeno, destinato a precipitare, sul pH e sull'acidità totale.

Considerate tali difficoltà, si è giudicato utile riaffrontare il problema in questione per tentare di migliorare i procedimenti utilizzati nella pratica corrente e di chiarirne le conseguenze, nel caso in cui viene impiegato come acidificante l'acido tartarico per realizzare una diminuzione del pH o un incremento dell'acidità totale. Per tener conto di possibili evoluzioni della normativa UE, si è valutato anche l'effetto dell'acidificazione con gli acidi L(-)malico e L(+)lattico.

Acidificazione dei mosti e dei vini

La normativa CE (Reg. CE n° 1493 del 1999) consente l'impiego di acido citrico come stabilizzante nei riguardi della casse ferrica a condizione che la quantità totale di tale acido nel vino al consumo non superi 1 g/L. Questo acido, comunque, costituisce un buon acidificante in quanto possiede un pK₁ simile al pK₁ dell'acido tartarico, due delle sue funzioni acide sono integralmente titolate a pH 7,0 (della terza solo una parte) e i suoi sali sono solubili. Considerato che il contenuto naturale di acido citrico nei mosti e nei vini non supera 0,5 g/L, le quantità di tale acido che si possono aggiungere ai vini sono troppo esigue per poterlo considerare un acidificante.

L'unico acido consentito per acidificazioni significative è l'acido tartarico, che può essere aggiunto alla dose massima di 1,5 g/L nei mosti

Fig. 1 - Tenore delle diverse forme dell'acido tartarico (2,5 g/L) a diversi pH

e di 2,5 g/L nei vini (Reg. CE n° 1493 del 1999). L'impiego di questo acido come unico acidificante non sembra giustificato in quanto gli si potrebbero affiancare, con maggior rispetto della struttura del vino, gli acidi L(-) malico ed L-(+) lattico che, al pari del tartarico, sono dei costituenti naturali del vino.

Inoltre, l'aggiunta di acido tartarico va ad aumentare il prodotto delle concentrazioni degli ioni K^+ e HT^- con la destabilizzazione dello stato di sovraturazione e la precipitazione di KHT, l'impovertimento di K^+ e la diminuzione del potere tampone del vino.

Come sopra è stato evidenziato, le precipitazioni del KHT corrispondente all'acido tartarico aggiunto e del KHT endogeno, che si realizzano durante la stabilizzazione del vino, provocano una variazione del pH del vino, per cui il reale effetto dell'acidificazione con acido tartarico potrà essere valutato soltanto dopo questa operazione.

Materiali e metodi

L'acidità totale è stata determinata secondo i metodi ufficiali CE (Reg. C.E. 2676

del 17/09/90), l'acidità scambiabile secondo Usseglio-Tomasset (1995). Per quest'ultima determinazione è stata impiegata una colonna di 1 cm di diametro, contenente resina cationica forte in forma libera (IR 400 H^+) fino ad un'altezza di circa 15 cm. Dopo attivazione della resina con 50 mL di HCl 0,1N e successivo lavaggio con 100 mL di acqua distillata, fino alla scomparsa della reazione acida, sono stati passati attraverso la resina 10 mL di vino seguiti da 50 mL di acqua distillata. Il vino non assorbito dalla resina e l'acqua di lavaggio, raccolti in una beuta da 250 mL, sono stati titolati fino a pH 7 con NaOH 0,1N.

Ac. scambiabile (meq/L) = mL di NaOH 0,1 N \times 10

Potere tampone al pH del vino

Dopo aver misurato il pH (pH_1) su 100 mL di vino posti in un becker da 150 mL,

se $pH_0 <$ di 3,30 sono stati aggiunti 10 mL di NaOH e determinato il pH_2 risultante;

se $pH_0 >$ di 3,30, sono stati aggiunti 10 mL di HCl 0,1 N o H_2SO_4 0,1 N e determinato pH_1 .

Il potere tampone è stato ricavato per mezzo della relazione:

$$\pi \text{ meq/L} = 10/\Delta pH$$

Per le prove preliminari di acidificazione, la stabilizzazione tartarica rapida dei vini è stata effettuata a $-18^\circ C$ per 24 ore.

Il prodotto delle concentrazioni $PC = [K^+] \times [HT^-]$ nelle condizioni compositive del vino, le K_{1M} , K_{2M} , K_{1T} , K_{2T} , la forza ionica ($I = [As - At]/1000$), il PS_T (prodotto di solubilità termodinamico), il prodotto di solubilità nelle condizioni compositive del vino, la temperatura di saturazione, sono stati ricavati come riportato da Usseglio Tomasset (1978, 1982), tenendo conto delle osservazioni di Ridomi (1991; 2003).

La prima prova di acidificazione

Acidificazione per diminuzione del pH di un vino rosso.

Le prove di acidificazione sono state effettuate su un vino rosso che possedeva un pH di 3,97. Si è programmato di portare questo parametro a 3,60 (Tab. 1). Per abbassare il pH fino a questo valore, con acido tartarico, dovrebbero essere aggiunti al vino il doppio degli equivalenti di questo acido rispetto agli equivalenti di acido forte necessari ad ottenere tale pH, determinati come sopra

riportato.

Considerato che nella prova preliminare di acidificazione sono stati impiegati 11,8 meq/L di acido cloridrico sono state acidificate due porzioni di vino rispettivamente con 11,8 meq/L e con 23,6 meq/L di acido tartarico per valutare l'effetto di queste diverse quantità (la prima che, a differenza della seconda, non tiene conto della stabilizzazione) sul pH e sull'acidità totale.

L'acidificazione è stata effettuata prima sul vino non stabilizzato e poi sul vino previamente sottoposto a stabilizzazione rapida. In entrambi i casi, dopo l'acidificazione, il vino è stato stabilizzato nuovamente. Inoltre ad altre porzioni di vino sono stati aggiunti 23,6 meq/L di acido malico al fine di apprezzare il diverso effetto dell'acidificazione con un acido i cui sali con i cationi presenti nel vino sono solubili.

L'aggiunta di 23,6 meq/L (1,77 g/L) di acido tartarico ha indotto, dopo stabilizzazione, una diminuzione di pH simile a quella realizzata con 11,8 meq/L di acido forte. L'impiego di una quantità di acido tartarico in meq/L pari a quella dell'acido forte ha portato ad una diminuzione del pH, dopo stabilizzazione, nettamente inferiore (-0,16 unità di pH). L'impiego dell'acido malico ad una dose doppia di quella dedotta dalla prova preliminare, per raggiungere un pH di 3,6, porta ad una diminuzione di sole 0,21 unità di pH. L'aggiunta degli acidi tartarico e malico alle dosi, rispettivamente, di 11,8 e 23,6 meq/L, prima della stabilizzazione, provoca un incremento dell'acidità totale quasi uguale a quello teorico. L'acido tartarico alla dose di 23,6 meq/L porta, invece, prima della stabilizzazione, ad un aumento dell'acidità totale sensibilmente minore di quella prevista. Questo risultato può dipendere, nel caso dell'aggiunta di 23,6 meq/L di acido tartarico, dalla precipitazione del bitartrato di potassio, ancor

Tab. 3 - Acidificazione (diminuzione del pH) del vino rosso stabilizzato e successiva stabilizzazione

VINO ROSSO	Vino T.Q.	Vino T.Q. Stab.	Acidificazione del vino stabilizzato			Acidificazione del vino stabilizzato e successiva stabilizzazione		
			1,77 g/L H ₂ T	0,885 g/L H ₂ T	1,58 g/L Malico	1,77 g/L H ₂ T	0,885 g/L H ₂ T	1,58 g/L Malico
pH	3,93	3,97	3,6	3,735	3,7	3,59	3,75	3,74
Δ pH	-	0,04	-0,33	-0,195	-0,23	-0,34	-0,195	-0,19
Ac. Totale (g/L H ₂ T)	4,84	4,29	-	-	-	4,99	4,54	5,81
Ac. Totale (meq/L)	64,5	57	80	68,5	79,5	66,5	60,5	77,5
Δ Ac. Tot. (vino t.q.)	-	-7,5	15,5	4	15	2	-4	13
Δ Ac. Tot. (vino stab.)	7,5	-	23	11,5	22,5	9,5	3,5	20,5
Potere Tampone	37,59	32,89	-	-	-	31,25	31,25	35,97

prima della stabilizzazione, a causa del forte aumento del prodotto delle concentrazioni di questo sale e della destabilizzazione dello stato di sovrasaturazione del KHT. La stabilizzazione del vino acidificato porta ad un risultato interessante: l'impiego dell'acido tartarico alla dose di 11,8 meq/L, anziché un incremento, ha indotto una diminuzione dell'acidità totale rispetto al vino tal quale, mentre alla dose di 23,6 meq/L ha indotto un incremento di soli 2 meq/L. Con acido malico, rispetto al vino tal quale, dopo stabilizzazione, si ha un aumento dell'acidità totale un po' più basso di quello calcolato, ma rispetto al vino stabilizzato l'aumento è quello teorico. La precipitazione del bitartrato di potassio indotta dall'aggiunta dell'acido tartarico ha, pertanto, incrementato l'effetto della stabilizzazione causando una maggior precipitazione di bitartrato di potassio endogeno, mentre con l'aggiunta dell'acido malico tale fenomeno è stato molto meno marcato, in quanto sono stati modificati meno gli equilibri di dissociazione dell'acido tartarico e il prodotto delle concentrazioni degli ioni potassio e bitartrato. La Tab. 1 mostra anche che l'acidificazione con acido tartarico, dopo stabilizzazione del vino porta ad una diminuzione consistente del potere tampone rispetto al vino tal quale. Tale diminuzione, invece, è stata annullata dall'aggiunta di acido malico.

Comportamento dell'ac. tartarico

Il comportamento dell'acido tartarico può essere spiegato considerando che, quando esso viene aggiunto al vino, avvenga la seguente reazione:



Tutto l'acido tartarico aggiunto, pertanto, dopo refrigerazione, dovrebbe precipitare sotto forma di bitartrato di potassio KHT. Per effetto della precipitazione di questo sale, tuttavia, variano il pH, il contenuto in potassio, la forza ionica e il prodotto delle concentrazioni degli ioni K⁺ e HT⁻ del mezzo, con il conseguente scostamento dalle previsioni effettuate sulla base dei suddetti parametri determinati sul vino tal quale e sul vino addizionato di H₂T. A rendere ancora più difficili le previsioni e la costruzione di una teoria coerente per una loro formulazione si innescano i fenomeni della precipitazione del bitartrato di potassio endogeno e l'induzione di una maggior precipitazione di questo da parte del bitartrato che si forma e precipita per effetto dell'aggiunta dell'acido tartarico esogeno. In pratica, la grande quantità di cristalli di bitartrato che si formano per refrigerazione del vino non stabilizzato e addizionato di H₂T produce una grande massa di nuclei di cristallizzazione che determinano una

più efficace stabilizzazione (maggior precipitazione del KHT endogeno).

Il leggero incremento di pH registrato nella stabilizzazione del vino tal quale può essere spiegato sulla base dei dati della Fig. 1, compilata con l'impiego delle formule proposte da Usseglio-Tomasset (1978, 1982) e dei dati della Tab. 2.

Considerato che, al pH del vino utilizzato per la prova, la concentrazione di T⁼ è superiore a quella di H₂T, la formazione di KHT avviene soprattutto a spese del T⁼ secondo la reazione:



La diminuzione degli ioni H⁺ per questa via, si oppone alla formazione di H⁺ per effetto della precipitazione del KHT e spiega, in questo caso, l'innalzamento di pH osservato.

La stabilizzazione dopo l'aggiunta di 11,8 meq/L di acido tartarico avviene ad un pH di 3,77 ma, nonostante precipitino ben 15 meq/L di KHT, il pH non cambia. Questo implica che a pH 3,77 le quantità di H₂T e T⁼ siano uguali. Considerato che, secondo quanto riportato in Tab. 3, tale valore di pH dovrebbe essere 3,833, si deve dedurre che le formule utilizzate per il calcolo delle costanti miste potrebbero aver bisogno di qualche aggiustamento o che qualche dato analitico sia affetto da errore. Tenuto conto che l'eventuale errore riguardi 0,063 unità di pH e del

Tab. 4 - Acidificazione (aumento ac. totale) effettuata sul vino rosso t.q. e successiva stabilizzazione

VINO ROSSO	Vino T.Q.	Vino T.Q. stab.	Acidificazione del vino tal quale				Acidificazione del vino tal quale e successiva stabilizzazione			
			1,5 g/L H ₂ T	3 g/L H ₂ T	1,34 g/L Malico	1,8 g/L Lattico	1,5 g/L H ₂ T	3 g/L H ₂ T	1,34 g/L Malico	1,8 g/L Lattico
pH	3,87	3,88	3,636	3,452	3,712	3,665	3,615	3,345	3,72	3,66
Δ pH (vino t.q.)	-	0,01	-0,234	-0,418	-0,158	-0,205	-0,255	-0,525	-0,15	-0,21
Ac. Tot. (meq/L)	73	71	92	112	92,5	92,5	81	92,5	91,5	90,5
Δ Ac. Tot. (vino t.q.)	-	-2	19	39	19,5	19,5	8	19,5	18,5	17,5
Δ Ac. Tot. (vino stab.)	2	-	21	41	21,5	21,5	10	21,5	20,5	19,5
Potere Tampone	38,46	35,71	-	-	-	-	34,25	32,68	39,68	39,37
Ac. Scamb.	132	130	-	-	-	-	130	135,5	154	151

numero di analisi effettuate per calcolare i suddetti valori, si può considerare che esso sia veramente esiguo e non pregiudichi le deduzioni effettuate. Inoltre bisogna ricordare che le costanti miste sono state calcolate in base ai dati rilevati sul vino tal quale, mentre avrebbero dovuto essere calcolate utilizzando i dati relativi al vino stabilizzato dopo acidificazione, trattamenti che, entrambi, hanno modificato l'acidità totale e l'acidità scambiabile e, di conseguenza, la forza ionica, implicata nel calcolo delle suddette costanti.

Nella stabilizzazione del vino acidificato con 23,6 meq/L di acido tartarico e malico avviene una diminuzione del pH, come atteso.

I risultati di questa prova confermano che l'acido tartarico produce sensibili abbassamenti del pH e piccoli aumenti dell'acidità totale, mentre l'acido malico produce un aumento dell'acidità totale pari agli equivalenti dell'acido aggiunto e un abbassamento del pH molto più limitato.

Infine, appare chiaro che le operazioni di acidificazione (prova preliminare) devono essere programmate tenendo conto della precipitazione del KHT endogeno che induce una variazione sia di pH sia di acidità totale. Questo è ancor più vero nel caso dell'acidificazione con acido tartarico, in cui, riferendo la prova preliminare al vino tal quale, si raggiunge un pH vicino a quello voluto,

ma gli effetti sull'acidità totale e sul potere tampone sono negativi.

L'acidificazione effettuata sul vino previamente stabilizzato, con le stesse dosi di acido tartarico utilizzate per l'acidificazione del vino non stabilizzato, porta, dopo stabilizzazione, a risultati praticamente identici (Tab. 3).

Nel caso dell'acido malico, invece, l'acidificazione del vino non stabilizzato ha portato, dopo stabilizzazione, a valori lievemente superiori di acidità totale. Questo risultato può essere spiegato tenendo conto che la stabilizzazione prima dell'acidificazione, oltre ad indurre la precipitazione del KHT porti ad un impoverimento del vino in colloidali protettori e, di conseguenza ad una maggior precipitazione di KHT. Questo fenomeno appare chiaro dopo acidificazione con un acido diverso dal tartarico e ristabilizzazione, ma non è stato osservato nell'acidificazione con acido tartarico in quanto compensato dalla formazione, per refrigerazione, di una grande quantità di cristalli di KHT che, agendo da centri di cristallizzazione, hanno reso più efficiente la stabilizzazione.

La seconda esperienza

Acidificazione per aumento dell'acidità totale di un vino rosso e di un vino bianco.

Nella seconda esperienza è stata effettuata l'acidificazione di un vino bianco e di un vino rosso con 20 meq/L di

40 meq/L di acido tartarico e 20 meq/L di di acidi lattico e malico per realizzare un incremento dell'acidità totale di 20 meq/L.

L'acidificazione è stata effettuata sui vini tal quali e sui vini previamente stabilizzati. Sono stati determinati i seguenti parametri: pH, acidità totale, potere tampone (calcolato come riportato da Usseglio-Tommasset, 1995) ed acidità scambiabile. I risultati sono riportati nelle Tab. 4, 5, 6 e 7.

Dopo l'acidificazione, si osserva che l'acidità totale del vino tal quale, espressa in meq/L, è aumentata delle quantità dei diversi acidificanti effettivamente aggiunti.

I pH dei vini acidificati rilevati prima e dopo la stabilizzazione, nell'acidificazione con gli acidi malico e lattico, non variano in quanto, per effetto della stabilizzazione, precipitano soltanto circa 2 meq/L di KHT e inoltre il pH a cui avviene la precipitazione è prossimo a quello in cui $[H_2T] = [T^-]$.

Il pH ottenuto nell'acidificazione con acido lattico è solo leggermente inferiore rispetto a quello ottenuto con acido malico in quanto l'acido lattico è un acido monoprotonico con pK, in soluzione acquosa, di 3,81 mentre l'acido malico è un acido diprotico con $pK_1=3,46$ e $pK_2=5,05$;

Nell'acidificazione con acido lattico, pertanto, sono stati aggiunti 20 meq/L di acido con pK 3,81, mentre i 20 meq/L di acido malico corrispondono a 10 meq/L di

Tab. 5 - Acidificazione (aumento ac. totale) del vino rosso stabilizzato e successiva stabilizzazione

VINO ROSSO	Vino T.Q.	Vino T.Q. stab.	Acidificazione del vino stabilizzato				Acidificazione del vino stabilizzato e successiva stabilizzazione			
			1,5 g/L H ₂ T	3 g/L H ₂ T	1,34 g/L Malico	1,8 g/L Lattico	1,5 g/L H ₂ T	3 g/L H ₂ T	1,34 g/L Malico	1,8 g/L Lattico
pH	3,87	3,88	3,615	3,408	3,694	3,65	3,585	3,273	3,706	3,667
Δ pH (vino stab.)	-0,01	-	-0,265	-0,472	-0,186	-0,23	-0,295	-0,608	-0,174	-0,213
Ac.tot. (meq/L)	73	71	92	113	93	92	79	90	91	91
Δ Ac.tot (vino stab.)	2	-	21	42	22	21	8	19	20	20
Potere tampone	38,46	35,71	-	-	-	-	33,78	31,25	40,32	39,37
Ac. Scamb.	132	130	-	-	-	-	125	125,5	149	148

acido con $pK_1 = 3,46$ e a 10 meq/L di acido con $pK_2 = 5,05$.

Prendendo in esame l'acidità totale dopo la stabilizzazione del vino acidificato con acido malico e acido lattico si osserva un aumento di acidità totale di 20 meq/L pari all'effettiva quantità di acidi aggiunti.

Per quanto riguarda l'acidificazione con acido tartarico, i dati riportati in Tab. 5 mostrano che, dopo la stabilizzazione, si ha un aumento dell'acidità totale corrispondente alla metà dei meq di acido aggiunti, confermando quanto osservato nella prima esperienza, ovvero che tutto l'acido tartarico aggiunto precipita sotto forma di KHT liberando tanti meq di ioni H^+ quante sono le moli di acido aggiunte. Tali ioni, liberati nel mezzo, fanno retrocedere la dissociazione (dallo stato dissociato a quello indissociato) di tutti gli acidi presenti in soluzione, in funzione delle loro K_a . Ovviamente, l'incremento dell'acidità totale del vino corrisponde ai meq di ioni H^+ liberati.

Il risultato più significativo di questa esperienza riguarda il fatto che bisogna aggiungere 40 meq/L di acido tartarico per ottenere la stessa acidità totale ottenuta con acido malico e acido lattico, alle dosi di 20 meq/L. L'esame dei dati relativi al pH, inoltre, mostrano che, nonostante le acidificazioni con i tre acidi abbiano portato alla stessa acidità totale (tenuto conto del diverso comportamento degli acidi

malico e lattico rispetto al tartarico), gli effetti sul pH sono del tutto diversi, ottenendo, per realizzare lo stesso incremento di acidità totale, valori di 3,34 per l'acido tartarico, di 3,72 per il malico e di 3,66 per il lattico. A parità di meq/L, si ottiene con l'acido lattico un pH più basso di quello dell'acidificazione con l'acido malico, pur essendo il primo più debole del secondo. Questo risultato, apparentemente paradossale in quanto il malico è un acido più forte del lattico, si spiega tenendo conto, come sopra riportato, delle costanti di dissociazione di questi acidi e del fatto che il primo è un acido diprotico e il secondo monoprotico. Tutto questo evidenzia che, per ottenere significativi aumenti dell'acidità totale, con acido tartarico vengono indotti abbassamenti del pH troppo elevati che possono alterare le caratteristiche sensoriali del vino. Viene, inoltre, ancora una volta dimostrato che l'acidificazione con una mmole di acido tartarico, equivale ad una acidificazione con un meq di acido forte.

L'acidificazione effettuata con acido tartarico, sullo stesso vino (Tab. 6) previamente stabilizzato, porta a valori di acidità totale e di pH leggermente inferiori, dovuti, probabilmente, come sopra riportato, alla precipitazione di colloidi protettori nella prima stabilizzazione. L'acidificazione dei vini previamente stabilizzati, pertanto, dà origine, dopo ristabilizzazione a freddo, a vini

più stabili nei riguardi delle precipitazioni tartariche. Questa tecnica, formulata per i test di laboratorio, tuttavia, non è proponibile in pratica per i costi più elevati rispetto alla singola refrigerazione e per i danni che possono derivare al vino da eccessive manipolazioni. Bisogna, infine, osservare che l'acidificazione con acido tartarico, anche in questo caso, ha causato abbassamenti di pH non più compatibili con la conservazione delle caratteristiche sensoriali del vino.

Aumento della acidità totale

Effetto sulla precipitazione del KHT e sul pH del vino.

Rispetto al vino rosso, il vino bianco tal quale sottoposto ad acidificazione, si trova in uno stato di sovraturazione maggiore nei confronti del bitartrato di potassio. Stabilizzando il vino tal quale si ha una diminuzione dell'acidità totale di 7 meq/L, tale precipitazione non ha sortito effetti sul pH in quanto è avvenuta ad un pH in cui $[H_2T] = [T^-]$.

I valori di acidità totale dopo l'acidificazione e la successiva stabilizzazione sono in tutte le acidificazioni leggermente superiori a quelli attesi. Il motivo di una minore precipitazione di KHT va ricercato nel fatto che la stabilizzazione del vino avviene a pH inferiori. Dall'esame della Tab. 3 ci si rende conto che a pH 3,7 la concentrazione di HT^- , da cui

ha origine il KHT che precipita, è prossima ai valori massimi, mentre, man mano che il pH diminuisce, la sua concentrazione diminuisce ed aumenta sensibilmente H_2T . Di conseguenza, il prodotto delle concentrazioni degli ioni potassio e bitartrato aumenta meno di quanto atteso in base all'acido tartarico aggiunto. La stabilizzazione del vino tal quale acidificato con 40 meq/L di acido tartarico, pertanto, ha fatto registrare un valore superiore di acidità totale, rispetto alla metà degli equivalenti aggiunti, così come rilevato nel vino rosso. Inoltre, man mano che il bitartrato di potassio precipita, il vino si impoverisce in potassio e il prodotto delle concentrazioni $[HT^-] \times [K^+]$ diminuisce sensibilmente.

Pare necessario far notare che, anche in questa prova, l'effetto dell'acidificazione con acido tartarico (alla dose di 40 meq/L), per realizzare un incremento dell'acidità totale di 20 meq/L, è stato disastroso per le caratteristiche sensoriali del vino (in realtà si è ottenuto un incremento di 26 meq/L per i motivi sopra esposti). Si è passati, infatti, da un pH di 3,70 ad un pH di 2,97. Invece, l'acidificazione con gli acidi malico e lattico, alle dosi di 20 meq/L ha consentito di ottenere pH decisamente superiori pur con una acidità totale leggermente inferiore.

I valori di acidità totale ottenuti sul vino previamente stabilizzato, dopo l'acidificazione e successiva stabilizza-

Tab. 6 - Acidificazione (aumento ac. totale) effettuata sul vino bianco t.q. e successiva stabilizzazione

VINO BIANCO	Vino T.Q.	Vino T.Q. stab.	Acidificazione del vino tal quale				Acidificazione del vino tal quale e successiva stabilizzazione			
			1,5 g/L H ₂ T	3 g/L H ₂ T	1,34 g/L Malico	1,8 g/L Lattico	1,5 g/L H ₂ T	3 g/L H ₂ T	1,34 g/L Malico	1,8 g/L Lattico
pH	3,7	3,695	3,43	3,28	3,53	3,483	3,292	2,97	3,504	3,456
Δ pH (vino t.q.)	-	-0,05	-0,27	-0,42	-0,17	-0,22	-0,4	-0,73	-0,2	-0,24
Ac. Tot. (meq/L)	57,5	50,5	74,5	95	77,25	75,75	59,75	76	72	72,5
Δ Ac. Tot (vino t.q.)	-	-7	17	37,5	19,75	18,25	2,25	18,5	14,5	15
Δ Ac. Tot (vino stab.)	7	-	24	44,5	26,75	25,25	9,25	25,5	21,5	22
Potere Tampone	29,94	24,88	-	-	-	-	21,93	23,59	31,25	32,9
Ac. Scamb.	91,5	84	-	-	-	-	82,5	94	107	107

Tab. 7 - Acidificazione (aumento ac. totale) effettuata sul vino bianco stabilizzato

VINO BIANCO	Vino T.Q.	Vino T.Q. stab.	Acidificazione del vino stabilizzato				Acidificazione del vino stabilizzato e successiva stabilizzazione			
			1,5 g/L H ₂ T	3 g/L H ₂ T	1,34 g/L Malico	1,8 g/L Lattico	1,5 g/L H ₂ T	3 g/L H ₂ T	1,34 g/L Malico	1,8 g/L Lattico
pH	3,7	3,695	3,382	3,18	3,496	3,437	3,305	2,964	3,48	3,416
Δ pH (vino stab.)	0,005	-	-0,313	-0,515	-0,199	-0,258	-0,39	-0,731	-0,215	-0,279
Ac.tot. (meq/L)	57,5	50,5	69	90	70	71	60	74,5	67,5	66,5
Δ Ac.tot. (vino stab.)	7	-	18,5	39,5	19,5	20,5	9,5	24	17	16
Potere Tampone	29,94	24,88	-	-	-	-	21,65	23,81	28,57	28,73
Ac. Scamb.	91,5	84	-	-	-	-	83,5	93	100,5	100

zione sono risultati leggermente inferiori. Come rilevato nel caso del vino rosso, questo risultato può essere dovuto al fatto che durante la prima stabilizzazione precipiti una parte dei colloidii protettori con il conseguente incremento della temperatura di cristallizzazione spontanea, rispetto a quanto atteso. Si ha così, nella seconda stabilizzazione una ulteriore precipitazione di bitartrato di potassio rispetto a quella prevedibile sulla base dell'acido tartarico aggiunto.

Considerazioni conclusive

I dati sopra esposti mostrano, innanzi tutto, che l'acido tartarico, come rilevato da Usseglio-Tomasset (1989), si comporta nell'acidificazione dei vini come un acido forte e che tale comportamento è dovuto alla sottrazione del potassio che si realizza con la precipitazione del bitartrato di potas-

sio (KHT) dopo refrigerazione del vino. Per ogni equivalente di ione potassio (K⁺) precipitato come KHT si ha l'incremento di un equivalente di acidità totale. Tutto questo avviene in quanto KHT, oltre ad essere poco solubile in soluzioni idroalcoliche, si trova nel vino in uno stato metastabile di sovraturazione, definito dalla temperatura di saturazione che è, appunto, la temperatura alla quale questo sale è saturo (prodotto delle concentrazioni degli ioni potassio e bitartrato uguale al prodotto di solubilità) nelle particolari condizioni di composizione del mezzo alle quali esso si trova. Nel caso dei vini rossi le temperature di saturazione presentano valori anche superiori a 20 °C, mentre nei bianchi, alla fine dell'inverno dopo la fermentazione, variano nell'intervallo 10 - 20 °C. Per effetto della precipitazione dell'H₂T come KHT, che possiede ancora una funzione acida salificabile,

per realizzare l'incremento di acidità totale di 1 meq/L è necessario acidificare con 2 meq/L di acido tartarico. Se l'acidificazione viene effettuata con gli acidi malico e lattico, invece, per ogni meq/L di acido aggiunto si ha l'incremento di 1 meq/L di acidità totale.

L'acidificazione con questi due ultimi acidi segue regole diverse da quelle viste nel caso dell'acido tartarico in quanto i loro sali di potassio e di calcio sono perfettamente solubili nell'ambiente vino. Di conseguenza, essi si comportano come acidi deboli nelle operazioni di acidificazione dei vini. Paradossalmente, l'acido lattico, acido più debole del malico, a parità di meq/L aggiunti al vino porta ad una maggiore diminuzione del pH rispetto a quest'ultimo acido. Si è dedotto, sulla base degli equilibri di dissociazione dei due acidi, che questo risultato è dovuto al fatto che, in realtà solo circa la metà degli equivalenti di

acido malico aggiunti possono essere salificati e, di conseguenza, generare ioni idrogeno, in quanto la seconda funzione di questo acido è praticamente del tutto indisociata al pH del vino (pK₂ = 5,05). L'acido lattico, monoprotonico, pur dotato di un pK più elevato del pK₁ del malico, consente di realizzare una maggior diminuzione del pH in quanto, a parità di meq aggiunti, maggiore è la quantità di esso che può essere salificata e, di conseguenza, la quantità di ioni H⁺ che può essere prodotta da questa reazione. Nel corso delle prove descritte, si è osservato che, quanto più grande è la quantità di bitartrato di potassio che precipita per effetto della refrigerazione, tanto maggiore è la stabilizzazione prodotta (tanto più grande è la quantità di bitartrato di potassio endogena precipitata). Inoltre, la variazione di pH indotta dall'aggiunta di acidificante, cambiando le percentuali delle diverse forme dell'acido tar-

tarico presenti all'equilibrio, induce scostamenti da quelli attesi, della quantità di bitartrato di potassio precipitata. Questo avviene anche quando gli acidificanti sono gli acidi malico e lattico. Infine, si è osservato che, nel caso dell'acido tartarico, solo l'acidificazione sulla base di variazioni di pH prefissati consente di rispettare (sebbene con qualche riserva e per minimi interventi) le caratteristiche sensoriali del vino.

L'acidificazione con questo acido, per realizzare incrementi di acidità totale, può portare ad una profonda destabilizzazione delle caratteristiche sensoriali e, di conseguenza, della qualità del vino, evidenziabili da diminuzioni troppo significative del pH. Nel caso in cui si voglia realizzare un incremento di acidità totale, indubbiamente, gli acidi malico e lattico (nelle forme presenti nei vini) consentono di risolvere il problema in modo corretto e rispettoso della qualità del vino. Un altro risultato pratico conseguito in questo lavoro, a conferma di studi precedenti, è rappresentato dal fatto che non è possibile prevedere con precisione il risultato dell'acidificazione con l'acido tartarico e con gli acidi malico e lattico se non si effettuano le operazioni preliminari su una piccola frazione di vino previamente stabilizzato. Dopo acidificazione sarebbe necessario far seguire, a livello di prove preliminari, un'altra stabilizzazione accompagnata da prove di degustazione per valutare l'effetto sul piano sensoriale. Infine, si è studiata la variazione delle forme in cui l'acido tartarico si dissocia, utilizzando un procedimento dedotto da quello di Usseglio-Tomasset (1989) e si è valutata ai diversi pH la produzione di ioni H^+ per effetto della precipitazione di KHT.

Gli attuali regolamenti CE (1493/99) non lasciano molta scelta per l'acidificazione dei vini. I dati riportati nelle prove sopra descritte, mettono in risalto le problematiche legate all'acidificazione con acido tartarico.

Se si vuole aumentare sensibilmente l'acidità totale con acido tartarico si deve fare i conti con un abbassamento del pH troppo elevato, in quanto l'acidificazione con tale acido, a causa delle precipitazioni a cui esso dà origine, può provocare modifiche del pH tanto più elevate quanto più basso è il pH a cui la precipitazione avviene e quanto più alta è la quantità di bitartrato di potassio precipitata.

L'acidificazione con acido tartarico, infine provoca una diminuzione troppo spinta del potere tampone determinato sperimentalmente nei riguardi dell'aggiunta di acidi forti. Questo inconveniente non si registra nel caso dell'acidificazione con gli acidi malico e lattico.

Dal punto di vista sensoriale recenti ricerche (Usseglio Tomasset, 1995) hanno dimostrato che acidi di diversa natura hanno lo stesso sapore in soluzione allo stesso pH e alla stessa forza ionica (Usseglio-Tomasset, 1993) e che quindi la sensazione acida percepita dai nostri sensi è provocata esclusivamente dagli ioni H^+ presenti nella bevanda.

La degustazione eseguita sui vini oggetto delle prove sopra descritte, ha messo in evidenza come i vini acidificati con acido malico e acido lattico, siano dotati di un sapore acido delicato e di più lunga durata, mentre i vini acidificati con acido tartarico assumono un sapore acido più aggressivo, che accentua la sensazione di amaro e di astringenza.

Tale differenza è sicuramente attribuibile al fatto che i vini acidificati con acido malico e acido lattico hanno acidità totali superiori ma anche valori di pH decisamente superiori. In pratica, al momento della degustazione del vino la sensazione acida che si avverte è conferita dagli ioni H^+ liberi che analiticamente sono misurati dal pH, mentre subito dopo iniziano a dissociarsi tutti gli acidi indissociati, che sono quantificabili con l'acidità totale.

Questi, per effetto della reazione con la saliva (basica) vengono gradualmente neutralizzati, per cui un'elevata acidità totale si traduce in persistenza, grazie all'elevato potere tampone che conferisce nei confronti delle basi, mentre un pH troppo basso si traduce in una brusca sensazione acida e nell'accentuazione delle sensazioni di amaro e di astringenza.

Sia dai dati sperimentali, sia dalle degustazioni, è risultato evidente che le acidificazioni con gli acidi malico e lattico hanno dato migliori risultati; oltretutto con questi acidi è veramente molto più semplice programmare la quantità da aggiungere per ottenere un determinato risultato.

Considerato che questi acidi, naturalmente presenti nei vini al pari del tartarico, sono più di questo rispettosi della composizione del vino, non sembra giustificata la loro interdizione dai trattamenti enologici.

Riassunto

In questo lavoro è stata studiata la pratica dell'acidificazione dei vini con gli acidi tartarico, malico e lattico al fine di realizzare una diminuzione del pH o un incremento dell'acidità totale. Si è osservato che, come noto dai lavori di Usseglio Tomasset, l'acidificazione con acido tartarico equivale ad una acidificazione con un acido forte in quanto comporta la rimozione di ioni potassio.

La quantità di questi ultimi precipitabile dopo refrigerazione corrisponde alla metà degli equivalenti di acido tartarico aggiunti. Nello stesso tempo si ha liberazione di una equivalente quantità di ioni idrogeno che, in parte, contribuiscono alla retrocessione del grado di dissociazione degli acidi deboli presenti nel vino, in parte alla diminuzione del pH. L'acidificazione con gli acidi malico e lattico, da cui hanno origine sali solubili, porta ad un aumento di aci-

dità totale pari al numero di equivalenti di acido aggiunti e ad una diminuzione del pH funzione del potere tampone del vino e della forza dell'acido.

A causa della variazione di pH indotta dalla precipitazione di KHT endogeno ed esogeno, si è trovato che, per ottenere una stima sufficientemente corretta della quantità di acidificante da aggiungere, è necessario effettuare le prove preliminari di acidificazione su una porzione di vino sottoposto a stabilizzazione rapida per refrigerazione. ■

Bibliografia

Di Stefano R., Tamborra P. (1986). Acidificazione e disacidificazione dei mosti e dei vini. *L'Enotecnico*, (22, 3), 315-319.

Ribéreau-Gayon et al. (2004). *Trattato di Enologia*. Il sole 24 ore, Bologna.

Ridomi A. (1991). Un programma per i calcoli relativi alla conoscenza della struttura acida dei mosti e dei vini ed alla valutazione della loro stabilità tartarica. *L'Enotecnico*, (27, 5), 69-80.

Ridomi A. (2003). Forecasting wine composition after cold treatment, applied to reach a technological stability against potassium bitartrate precipitation, by a Multilanguage software. *Riv. Vitic. Enol.*, (56, 1), 5-14.

Usseglio-Tomasset L. (1978). Determinazione delle costanti di dissociazione dei principali acidi del vino in soluzioni idroalcoliche di interesse enologico. *Riv. Vitic. Enol.*, (31, 9), 2-26.

Usseglio-Tomasset L. (1982). Chiarimenti sperimentali sullo stato di saturazione del bitartrato di potassio nei mosti e nei vini. *Riv. Vitic. Enol.*, (35, 6), 261-296.

Usseglio-Tomasset L., (1995). *Chimica Enologica*, A&B Brescia.

Usseglio-Tomasset L., Bosia P.D. (1993). La sensation acide pour les vins. *Bull. OIV* (66), 855-859.