



QUALITÀ E SICUREZZA DEGLI ACETI DI VINO ITALIANI

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di investigare le frodi più diffuse nella produzione degli aceti di vino e dei vini base aceto. Lo studio è stato eseguito su 100 campioni di aceto di vino del commercio e su 100 campioni di vini base aceto, provenienti da tutta Italia.. Sono stati applicati anche i metodi isotopici. È stata condotta anche la misura del Radiocarbonio. La frode principale è l'aggiunta di acido acetico di sintesi per gli aceti e per i base aceto i parametri isotopici.



Di
Valentina Dell'Oro
Tecnologo Centro di Ricerca per l'Enologia
(CREA-ENO) - Asti

Christos Tsolakis
Collaboratore Centro di Ricerca per l'Enologia
(CREA-ENO) - Asti

Aldo Ciambotti
Tecnologo Centro di Ricerca per l'Enologia
(CREA-ENO) - Asti

(Da sinistra nella foto)

INTRODUZIONE

■ L'aceto è un liquido acido derivante dall'ossidazione dell'etanolo del vino $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ che ha subito la fermentazione degli zuccheri. Il risultato è la produzione dell'acido acetico CH_3COOH , il principale componente dell'aceto. Questo processo fu spiegato per

la prima volta da Pasteur che nel 1864 contribuì in maniera determinante allo studio scientifico di questa sostanza, dimostrando in laboratorio che l'ossidazione dell'etanolo per mezzo di batteri acetici portava alla formazione dell'acido acetico.

■ L'aceto è una sostanza conosciuta ed apprezzata da lungo tempo. Nell'antica Grecia, in epoca romana e nel Medioevo veniva im-

piegato principalmente in cucina come ingrediente e conservante ma era spesso utilizzato anche per altri usi e in campo sanitario, come medicamento e disinfettante. Il termine italiano "aceto" deriva dal latino acetum, un liquido acido ed aspro ottenuto dal vino. In realtà, l'aceto può essere prodotto utilizzando sostanze quali malto, sidro, frutta, riso, cocco, canna da zucchero, birra, miele,



DOCUMENTO TECNICO

ecc. Tuttavia, quello più comune sul mercato italiano è ancora quello di vino.

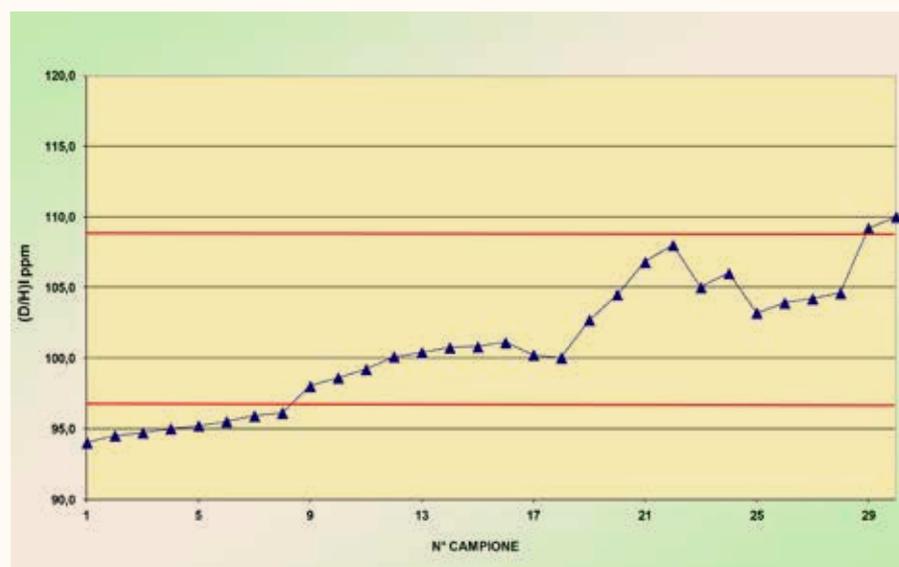
■ Nonostante la vigilanza degli enti preposti, anche nel campo degli aceti non mancano le frodi. Lo scopo di questo studio è quello di rilevare le pratiche illegali più diffuse nell'ambito degli aceti commerciali italiani, gli standard qualitativi richiesti e gli eventuali rischi per la salute. Essendo l'aceto ampiamente usato in cucina e nella conservazione degli alimenti, la qualità e la sicurezza alimentari devono essere pertanto garantiti. La Legge del 20 Febbraio 2006 n° 82, incorporando le direttive della UE per l'Organizzazione del Mercato Comune (OCM), regola la produzione del vino e dell'aceto. Per gli aceti sono stati fissati i seguenti limiti di legge: acidità totale, grado alcolico, ceneri, anidride solforosa, zinco, rame, piombo, acido boric, bromo e sorbitolo.

■ La normativa nazionale stabilisce che i vini destinati all'acetificio (vini base aceto) devono rispettare tutti i limiti di legge ed essere affetti soltanto dallo spunto.

■ Il Ministero dell'Agricoltura vigila, su tutto il territorio nazionale, sulla produzione di numerosissimi alimenti, non solo l'aceto, per evitare la messa in opera di frodi o di infrazioni alla legge. Il termine frode generalmente indica un'azione volontaria finalizzata all'ottenimento di un vantaggio ingiusto oppure di un guadagno illecito. Il nostro laboratorio partecipa alla prevenzione e al controllo delle frodi in campo enologico, verificando la qualità dei prodotti vinicoli. In particolare, effettua anche analisi chimico-fisiche ed isotopiche su campioni di aceto e di vini base aceto già risultati irregolari all'analisi di primo grado, con il fine di confermare o meno i risultati ottenuti dai laboratori di prima istanza. Si tratta del Servizio Revisione Analisi.

■ In questo lavoro sono stati analizzati 100 campioni di aceto commerciale e 100 campioni di vini base aceto. I risultati ottenuti sono stati confrontati con i limiti di legge per determinare quali siano ancora oggi le frodi più comuni. In riferimento all'aceto, abbiamo dapprima cercato l'aggiunta di acido acetico di sintesi, una pratica illegale ancora molto diffusa che grazie all'introduzione del metodo analitico del Radiocarbonio (^{14}C) può essere determinata con molta accuratezza (Re-

Fig. 1 - Valore del rapporto isotopico (D/H) in ordinata ottenuto su 30 campioni di vino base aceto etichettati da 1 a 30



smini e Volonterio 1984) (Matta e Giannessi 1987). Il contenuto naturale del ^{14}C negli aceti, relativamente all'anno di produzione, è ufficialmente determinato dagli organismi preposti.

■ Altre alterazioni, quali lo zuccheraggio e l'annacquamento sono ora facilmente rilevabili con i metodi isotopici (SNIF- NMR e tecniche IRMS), introdotti in Francia verso la fine 1980 e che hanno trovato larga applicazione anche in enologia (Martin *et al*, 1986), (Forstel *et al*, 1986), (Jamin *et al*, 2004), (Thomas *et al*, 2009). Tali tecniche si basano sul fatto che una particolare molecola può contenere isotopi differenti, risultanti dal diverso processo biochimico di sintesi della molecola stessa. L'identificazione delle molecole, consente anche il controllo della contraffazione, una frode effettuata sia sui vini che sui distillati. Per mezzo delle analisi isotopiche si può determinare, ad esempio, l'impiego di uva da tavola come il Pergolone.

■ L'uva da tavola e l'uva da vino hanno parametri isotopici simili, ma un grado alcolico potenziale diverso. Spesso si usa uva da tavola a buon mercato nei processi di vinificazione per incrementare i profitti. Inoltre, per aumentare il grado alcolico di tali vini, si aggiunge una soluzione di acqua e zucchero.

MATERIALI E METODI

Materiali

a) Aceti di vino bianchi e rossi del commercio.

■ In questo lavoro sono stati esaminati 100 aceti di vino bianchi e rossi italiani provenienti dalle analisi di revisione, analizzati in modo anonimo con l'indicazione di un numero progressivo.

b) Vini base aceto bianchi e rossi.

■ Sono stati inoltre considerati anche altri 100 campioni di vini base aceto bianchi e rossi, provenienti dalle revisioni di analisi, utilizzati nella produzione di aceto, per verificare la regolarità dei loro parametri chimico-fisici, in quanto soltanto il valore dell'acidità volatile può superare il limite di legge.

Metodi

Aceti commerciali bianchi e rossi

■ Le analisi chimico-fisiche sugli aceti sono state condotte secondo quanto stabilito dai metodi ufficiali italiani e dal «Compendium of International Methods of Analysis of Wine and Musts»- approvato dall'Organizzazione



DOCUMENTO TECNICO

Fig. 2 - Valore del rapporto isotopico $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in ordinata ottenuto su 30 campioni di vino base aceto etichettati da 31 a 60

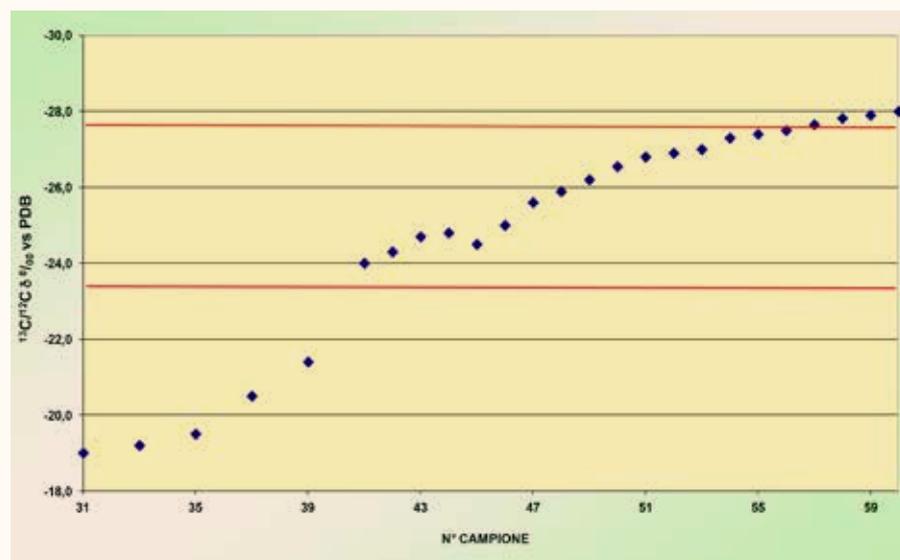
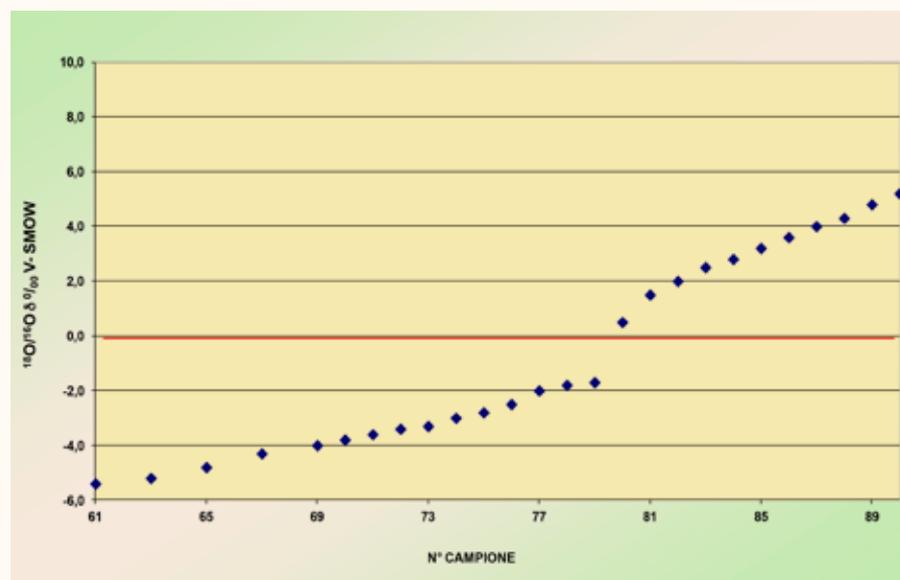


Fig. 3 - Valore del rapporto isotopico $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in ordinata ottenuto su 30 campioni di vino base aceto etichettati da 61 a 90



Internazionale Vite e Vino (OIV).

■ I parametri ricercati sono i seguenti: acidità totale, grado alcolico, zinco, rame, piombo, diossido di zolfo, acido acetico di sintesi e estratto.

■ I metalli pesanti sono stati determinati con

lo spettrofotometro di assorbimento atomico "Perkin Elmer, mod. Zeeman 5100"; il rame e lo zinco con la fiamma, il piombo con il fornello.

■ L'acido acetico di sintesi è stato quantificato mediante il metodo del Radiocarbonio, utilizzando uno spettrometro a scintillazione

liquida. Come riferimento, sono stati usati campioni di aceto naturale di cui è stata determinata la radioattività.

VINI BASE ACETO BIANCHI E ROSSI

■ I parametri ricercati sono i seguenti: zinco, rame, piombo, diossido di zolfo, parametri isotopici e analisi organolettiche.

- **Diossido di Zolfo.** È stato misurato mediante l'ossidazione con acido solforico e acqua ossigenata e infine titolato con idrossido di sodio 0.1 N e indicatore misto.

- **Metalli pesanti.** Sono stati determinati mediante lo spettrometro di assorbimento atomico mod. "Perkin Elmer, mod. Zeeman 5100"; il rame e lo zinco con la fiamma, il piombo con il fornello.

- **Metanolo.** È stato misurato secondo il metodo gas cromatografico stabilito dell'OIV, utilizzando un gas cromatografo "Carlo Erba, mod. 5300" equipaggiato con una colonna Innowax e con un detector a ionizzazione di fiamma.

Parametri isotopici

- **Il Rapporto Isotopico (D/H),** viene misurato, sul vino distillato, mediante lo spettrometro di risonanza magnetica nucleare "Bruker Mod. Avance AC 300 - Cryomagnet 300/52".

- **Il Rapporto Isotopico $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$** che rappresenta la variazione ‰ rispetto ad una sostanza di riferimento definita dall'Agenzia Internazionale per l'Energia Atomica (IAIE) di Vienna (PDB). Questo rapporto viene misurato, sul vino distillato, mediante la Spettrometria di massa dei rapporti isotopici.

- **Il Rapporto Isotopico $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$** rappresenta la variazione ‰ rispetto ad un riferimento convenzionale del contenuto dell'acqua dell'Oceano (V-SMOW Vienna Standard Mean Ocean Water). Anche questo parametro viene determinato, sul vino tal quale, con la Spettrometria di Massa dei Rapporti Isotopici. I parametri isotopici relativi agli isotopi leggeri consentono di differenziare le zone di produzione del Nord, da quelle del Centro e Sud Italia. Sono in genere utilizzati per determinare alcuni parametri che consentono di verificare l'origine e genuinità dei prodot-



DOCUMENTO TECNICO

ti impiegati nella vinificazione. Al Ministero dell'Agricoltura è demandato il compito di costituire e aggiornare le banche dati nazionali sui vini genuini.

Analisi Organolettiche

■ Al fine di rilevare i difetti organolettici dei vini base aceto, un panel del CRA-ENO, formato da 5 assaggiatori esperti, ha condotto alcuni assaggi.

RISULTATI DEL LAVORO

Aceti bianchi e Rossi

■ In alcuni aceti bianchi e rossi abbiamo riscontrato l'aggiunta di acido acetico di sintesi e talora aceti prodotti con vini derivati da uve appassite.

Addizione di acido acetico di sintesi

■ Nel passato, l'aggiunta di acido pirolegnoso o aceto di legno era una pratica molto comune. Si tratta di un acido acetico di sintesi difficile da distinguere dall'acido acetico dell'aceto, in quanto le due molecole posseggono la stessa struttura chimica. Ora, grazie alle tecniche isotopiche ed attraverso l'analisi del ^{14}C , è possibile rilevare tale addizione illegale. Nei campioni di aceto analizzati abbiamo riscontrato un valore minimo di 11.29 dpm/g C e un valore massimo di 14 dpm/g C.

■ Il valore di riferimento per gli aceti genuini determinato dal nostro laboratorio è di 14 dpm/g C: i valori che sono superiori oppure inferiori del 5% rispetto al valore di riferimento sono da considerarsi irregolari, per addizione di acido acetico di sintesi. Dei campioni sottoposti ad analisi, 20 sono risultati irregolari. Sebbene l'incidenza di questa frode stia diminuendo, rimane ancora tra le più diffuse.

Addizione di uva passa

■ L'aggiunta di uva passa in vinificazione è una pratica diffusa. La sua presenza nel vino di partenza fa variare i parametri isotopici. Nell'aceto derivato da vino addizionato non è sempli-

ce rilevarla, a meno che non sia stata aggiunta dell'acqua per diluire il vino utilizzato nella produzione dell'aceto, rilevabile attraverso le tecniche isotopiche. Dei campioni di aceto sottoposti ad analisi, 3 sono risultati irregolari.

Vini bianchi e rossi base aceto

■ Per i vini base aceto bianchi e rossi abbiamo riscontrato i seguenti rapporti isotopici:

la misura dal rapporto (D/H)I (**Fig. 1**) produce valori oscillanti tra un minimo di 94 ppm ad un massimo di 108 ppm. I valori di riferimento sono quelli della banca dati nazionale su vini sicuramente genuini: l'intervallo degli stessi oscilla da 98 ppm a 108 ppm. Sono stati trovati 10 campioni irregolari per zuccheraggio. Valori da 94 a 98 ppm sono dovuti ad addizione di zuccheri di barbabietola al vino, mentre valori uguali o superiori a 110 ppm sono generati da addizione di zucchero di canna. I valori del rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (**Fig. 2**) ottenuti vanno da un massimo di -19 ‰ a un minimo di -28 ‰. L'intervallo stabilito sulla banca dati nazionale va da -24 a -28 ‰. I risultati al di sotto di -24 ‰ in valore assoluto indicano aggiunta di zuccheri esogeni di canna o mais. Sono stati rilevati 5 campioni con questa irregolarità.

■ I risultati del rapporto isotopico $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ mostrano valori che vanno da un minimo di -5 ‰ (v-Smow) a valori positivi (**Fig. 3**). I valori di riferimento, determinati annualmente, sono tutti positivi per l'anno relativo ai campioni esaminati. La presenza di valori negativi è indice di annacquamento del vino base aceto. La diluizione è una pratica illecita che aumenta il volume del vino prodotto.

■ Quindici campioni sono risultati irregolari per annacquamento. Sono stati anche trovati 5 campioni per i quali tutti e tre i parametri isotopici sono risultati essere diversi da quelli di riferimento. Ciò potrebbe indicare l'uso di uve da tavola, quali il Pergolone, al posto di uve da vino e l'aggiunta di acqua e zucchero. Queste pratiche illecite possono essere rilevate mediante le analisi isotopiche descritte precedentemente.

Rame

■ Nei campioni presi in esame, abbiamo indagato anche l'eventuale presenza di rame ed altri metalli pesanti. Il solfato di rame

penta idrato è un fungicida; in miscela con l'ossido di calcio forma la cosiddetta miscela Bordolese. Nei vini, il tenore di questo metallo è di solito basso inferiore a 1 mg/l, in quanto viene in buona parte eliminato durante la fermentazione sotto forma di sali insolubili (tartrato e solfuro) e come tale assorbito dalle fecce.

■ A volte si possono riscontrare nei vini tenori superiori alla norma dovuti quasi sempre al contatto con materiali quali il rame o il bronzo mal stagnati presenti in tubazioni, valvole, pompe. Un'altra fonte d'inquinamento è spesso dovuta alla non corretta esecuzione della pratica enologica, prevista dai regolamenti comunitari, che consente di trattare il vino con solfato di rame, purché la quantità residua non sia maggiore di 1 mg/l, per eliminare gli odori e sapori sgradevoli. Se il trattamento viene effettuato con quantità di solfato di rame maggiori di quanto stabilito dalla legge, si possono trovare tenori di rame piuttosto elevati.

■ Per i campioni analizzati abbiamo riscontrato un minimo di 0.3 mg/l ed un massimo di 3 mg/l. La concentrazione massima tollerabile di rame nei vini immessi al consumo è 1 mg/L; come risultato dell'indagine abbiamo trovato 12 campioni superiori al limite di legge.

Piombo

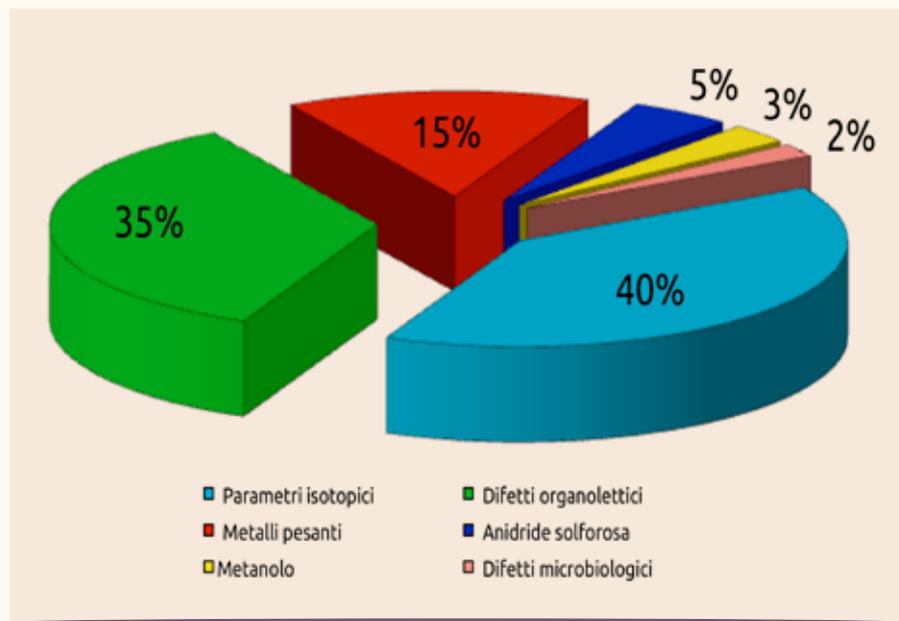
■ Il piombo è un metallo pesante pericoloso da un punto di vista sanitario, poiché può provocare gravi intossicazioni a causa della sua elevata tossicità. Fortunatamente, il contenuto di piombo nei vini è calato nel tempo (OIV 1985) ma comunque è stato fatto oggetto di rigorosi controlli da parte dell'OIV e dell'UE. Il limite legale è 0.2 mg/L, che è un valore molto basso.

■ I valori riscontrati nelle analisi condotte sui nostri campioni sono compresi tra un minimo di 0.1 ed un massimo di 0.6, 2 campioni sono risultati irregolari. In passato, le piccole quantità presenti nei vini venivano originate dal piombo tetraetile contenuto allora nelle benzine. Attualmente può essere dovuto a trattamenti nel vigneto con sali di rame contaminati da piombo, dal rilascio da parte di contenitori di stoccaggio e macchinari utilizzati in cantina, da bottiglie chiuse con capsule di piombo.



DOCUMENTO TECNICO

Fig. 4 - Le frodi più comuni dei vini base aceto



Zinco

■ Lo zinco è un elemento che, in tracce, è essenziale per la salute umana, mentre può arrecare gravi disturbi a concentrazioni maggiori. Nel vino, la sua presenza è dovuta in particolare al rilascio da parte di contenitori di stoccaggio. Le leghe di zinco sono state usate per secoli: l'ottone è senza dubbio la più antica. Il suo uso si diffuse per la sua particolare resistenza e la facilità di reperimento delle materie prime. L'introduzione dell'acciaio in cantina ha limitato sensibilmente i problemi dovuti al rilascio dello zinco. I valori riscontrati variano tra un minimo di 2 mg/l e un massimo di 6 mg/l. Il limite massimo di zinco nel vino è stato fissato a 5 mg/l. Abbiamo trovato un campione superiore al limite di legge.

Metanolo

■ Il metanolo è un composto molto nocivo. Alla fine degli anni ottanta, l'aggiunta di questo alcol al vino distrusse all'estero l'immagine del vino italiano per molti anni. Da allora quel tipo di frode non è più rilevata. Generalmente i contenuti in metanolo superiori alla media sono riscontrati nei cosiddetti vini

super - torchiati, ma sono dovuti alla naturale degradazione delle pectine durante la fermentazione. I valori trovati nei nostri campioni variano tra un minimo di 0.1 ml % di alcol anidro ad un massimo di 0.45 ml % alcol anidro. Il limite legale è 0.20 ml % di alcol anidro per i vini bianchi e 0.25 ml % di alcol anidro, 5 campioni sono risultati irregolari.

Diossido di zolfo

■ Alti contenuti di diossido di zolfo sono tossici. Il diossido viene spesso aggiunto al vino, in dosi piuttosto elevate, specialmente nei vini dolci. I valori determinati nei nostri campioni variano tra un minimo di 50 mg/L ed un massimo di 360 mg/L. I limiti legali sono 150 mg/L per i vini rossi e 200 mg/L per i vini bianchi. Abbiamo trovato 3 campioni irregolari.

Difetti organolettici

■ Per completare la nostra ricerca, abbiamo anche rilevato la presenza di difetti organolettici o di contaminazioni microbiologiche. Abbiamo riscontrato alcuni difetti organolettici in 25 campioni di vino base aceto: ossidazione, la casse e fioretta. I difetti or-

ganolettici generalmente non vengono considerati delle frodi vere e proprie, in quanto sono generalmente legati a problemi di cattivo stoccaggio.

Contaminazione microbiologiche

■ Per quanto riguarda quest'aspetto, in 2 campioni abbiamo riscontrato la presenza di batteri lattici e rifermentazione.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

■ Al giorno d'oggi, la qualità degli aceti di vino è molto migliorata rispetto al passato, grazie alla sanificazione delle cantine, all'uso dell'acciaio, all'impiego di tecnologie e metodi di analisi sempre più sofisticati. La maggiore attenzione posta sulla filiera agroalimentare ha portato inoltre all'emanazione di leggi più restrittive ed a controlli più severi. Nonostante ciò, le nostre analisi sugli aceti e sui vini base hanno messo in evidenza un certo numero di frodi (Fig. 4). Pertanto, è importante proseguire nell'opera di prevenzione e di controllo per assicurare la qualità e la sicurezza dei vini e di prodotti vinosi quali l'aceto. ■

BIBLIOGRAFIA

- Forstel, H., Martin, G.J., Olschmke, D., Wittkowski, R., 1996. Détermination du rapport isotopique 18O/16O de l'eau des vins, Office International de la Vigne et du Vin FV N° 1035 2366/190396.
- Giannessi P., Matta M., 1987 - Trattato di scienza e di Enologia, vol I, p 122-137 OIV 1995. Cahier scientifique et technique: le plomb. Bulletin OIV.
- Jamin, E., Martin, F., Martin G.G., 2004. Determination of the 13C/12C ratio of Ethanol derived from fruit juices and maple syrup by Isotopic Ratio Mass Spectrometry. Journal of AOAC International 87 (3): 621-630.
- Martin, G.J., Guillou, C., Naulet, N., Brun, S., Tep, Y., Cabanis J.C., Sudraud, P., 1986. Control of origin and enrichment of wine by Specific Isotope Analyses. Sciences des Aliments 6: 385-405.
- Resmini P., Volonterio G., 1974. Determinazione del livello naturale di 14C nell'alcol etilico mediante scintillazione liquida: ottimizzazione delle condizioni di conteggio. Rivista di Viticoltura e di Enologia di Conegliano 10: 420-430.
- Thomas, F., Jamin, E., 2009. 2H NMR and 13 C-IRMS Analyses of acetic acid from vinegar, 18O-IRMS analysis of water in vinegar (International Collaborative Report), Analytica Chimica Acta, 649: 98-105.