

PAOLO CIAMBELLI(\*), MARISA DI MATTEO(\*), GIORGIO NOTA(\*\*),  
RAFFAELLA ROMANO(\*\*), SALVATORE SPAGNA MUSSO(\*\*)

## ABBATTIMENTO DELL'ACIDITÀ VOLATILE DEI VINI MEDIANTE ADSORBENTI A BASE DI ZEOLITI

### INTRODUZIONE

L'acido acetico è praticamente l'unico costituente dell'acidità volatile dei vini. I valori normali di concentrazione dipendono da diversi fattori, quali specie e razza dei lieviti, tenore zuccherino del mosto e temperatura di fermentazione, ma possono aumentare notevolmente nel corso della conservazione a causa di attacchi batterici che comportano, tra l'altro, l'ossidazione dell'alcool etilico.

La correzione acetica dei vini che presentino un valore dell'acidità volatile superiore ai limiti legali è in pratica effettuata esclusivamente a mezzo della rifermentazione in quanto l'impiego di basi comporta preferenzialmente la neutralizzazione degli acidi a pH più elevato di quello dell'acido acetico.

Di qui l'interesse a sperimentare, per la disacidificazione acetica, l'impiego di adsorbenti a base di zeoliti che possano sfruttare la loro capacità di adsorbenti selettivi.

Le zeoliti, allumosilicati idrati di elementi alcalini (Na e K) e alcalino terrosi (Ca, Mg, Ba) e strutturalmente appartenenti alla classe di tetrasilicati sono materiali cristallini dotati di un'elevata microporosità e di un elevato sviluppo superficiale (600-800 m<sup>2</sup>/g), attivo per l'adsorbimento (Breck, 1974). Queste caratteristiche consentono da un lato di realizzare alte capacità di adsorbimento, dall'altro di ottenere un adsorbimento selettivo, sfruttando le dimensioni delle molecole e/o la loro polarità. Tali proprietà sono state utilizzate al fine di ridurre il contenuto di acido acetico nel vino.

### MATERIALI E METODI

Per la sperimentazione sono state scelte come materiali di partenza zeoliti che, per composizione chimica, non potessero cedere ioni K<sup>+</sup> e determinare quindi fenomeni di precipitazione nel vino, con conseguente abbattimento dell'acidità fissa. Le zeoliti di partenza sono state trattate al fine di aumentare la capacità di adsorbimento selettivo nei confronti dell'acido acetico, e di ridurre al minimo l'influenza sul pH del vino. Sugli adsorbenti ottenuti è stata quindi eluita una soluzione di acido acetico di concentrazione pari a 3 g/L, e sono stati valutati l'abbattimento dell'acidità e le variazioni di pH.

In tab. I sono riportati gli adsorbenti a base di zeoliti prescelti ed evidenziati quelli più promettenti. Successivamente, per valutare se gli adsorbenti scelti A, B, B1 e C fossero selettivi per l'acido acetico, si è proceduto alla eluizione di una soluzione dei

---

(\*) Dipartimento di Ingegneria Chimica ed Alimentare - Università degli Studi di Salerno - 84084 Fisciano (SA)

(\*\*) Dipartimento di Scienza degli Alimenti - Università degli Studi "Federico II" - Napoli

principali acidi presenti nel vino; l'eluato raccolto è stato poi sottoposto a cromatografia ionica con rivelazione in conducibilità per calcolare la concentrazione finale degli acidi.

#### Strumentazione adoperata

- colonna in pyrex lunga 200 mm con diametro interno di 20 mm e setto poroso di supporto porosità zero;

- soluzione standard di acidi in miscela: acetico 3 g/L, malico 2 g/L, tartarico 3 g/L, citrico 0,5 g/L;

- cromatografo HPLC Dionex mod. EDH II con rivelatore PED e soppressore AMMSI;

- colonna HPLC ion PAC AS 11;

- eluenti: metanolo (E1), soluzione 5 mM di NaOH (E2), acqua ultra deionizzata (E3), soluzione 100 mM di NaOH (E4);

- programma di eluizione:

T = 0 min	E1 = 16%	E2 = 0%	E3 = 84%	E4 = 0%
T = 6 min	E1 = 16%	E2 = 84%	E3 = 0%	E4 = 0%
T = 24 min	E1 = 16%	E2 = 24%	E3 = 0%	E4 = 60%

Tabella 1 - Effetto del tipo di adsorbente sulla percentuale di acido acetico adsorbito e sul valore di pH della soluzione trattata.

Adsorbenti	acido acetico (3 g/L; pH 3)	% di acido acetico adsorbito
A	3,20 - 3,50	92,5
B	3,24 - 3,72	75,1
B1	2,80 - 3,33	77,7
C	2,60 - 3,05	27,5
D3	6,63 - 6,70	56,2
D4	7,05 - 7,12	90,1
D5	7,62 - 7,80	58,9
E	4,02 - 4,10	23,6
E1	4,50 - 4,80	25,1
F	3,30 - 3,65	11,3
G	3,87 - 4,06	30,5
G1	4,14 - 4,44	41,2

Valori ottenuti dopo il passaggio della soluzione sui corrispondenti adsorbenti.

Per le prove di abbattimento selettivo dell'acido acetico, 2 g di adsorbente sono stati impaccati nella colonna a setto poroso. Su di essa è stata fatta eluire la soluzione standard (100 mL) di acidi in miscela ad un flusso di 5 mL/min. Porzioni di 20 µL dell'eluato sono state utilizzate per l'analisi cromatografica.

Per determinare le variazioni cromatiche del vino prima e dopo i trattamenti di abbattimento dell'acido acetico è stato utilizzato un colorimetro Minolta Chroma M CR 200. I dati sono stati espressi nella scala Hunter.

## RISULTATI E CONCLUSIONI

Dall'esame della fig. 1 si può notare che l'adsorbente contrassegnato A ha presentato una maggiore capacità adsorbente per l'acido acetico rispetto agli altri (70% circa), con una diminuzione di concentrazione modesta per l'acido tartarico e del tutto trascurabile per l'acido malico e per il citrico. L'adsorbente C ha confermato la sua bassa capacità di fissazione degli acidi in genere, mentre la B e la B1 hanno evidenziato un sensibile abbattimento per l'acido malico.

In fig. 2 viene riportata la variazione della concentrazione dei principali acidi prima e dopo eluizione sulla colonna adsorbente A. Si può osservare come gli acidi siano ben separati per una corretta analisi quantitativa.

I risultati ottenuti indicano che gli adsorbenti scelti inducono, se pur modestamente,

una diminuzione della concentrazione dell'acido tartarico. Dai dati ottenuti si è rilevato che le concentrazioni finali degli acidi malico e citrico non variano apprezzabilmente e, essendo la loro concentrazione nel vino relativamente contenuta, la loro diminuzione non ne influenza significativamente l'acidità fissa.

Per tale motivo tutte le prove successive sono state condotte su soluzioni dei soli acidi tartarico ed acetico.

La fig. 3 mostra la variazione del rapporto delle concentrazioni di tali acidi dopo eluizione di una miscela standard dei due acidi sugli adsorbenti. Dal valore di tali rapporti si può notare che i risultati migliori si sono ottenuti con l'adsorbente A, mentre per l'adsorbente C il valore è prossimo a quello iniziale.

I dati ottenuti dall'analisi degli eluati di miscele standard di acidi sui quattro adsorbenti ci hanno condotto a selezionare l'adsorbente A per le successive prove di abbattimento dell'acidità volatile di una serie di vini acescenti.

In tab. 2 sono riportati la variazione di concentrazione degli acidi acetico e tartarico ed i corrispondenti valori di variazione del pH prima e dopo passaggio sull'adsorbente per 20 vini diversi. Si può osservare come vi sia stata una diminuzione del 63-70% del contenuto

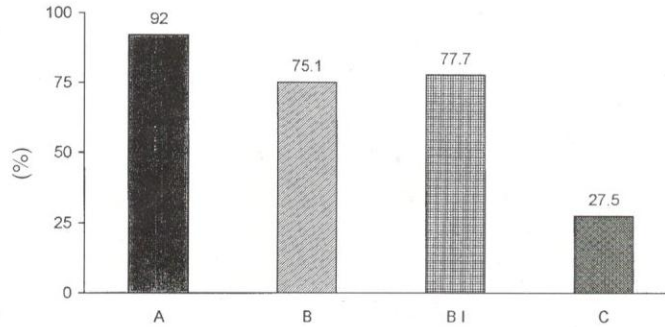


Fig. 1 - Abbattimento percentuale dell'acido acetico su adsorbenti.

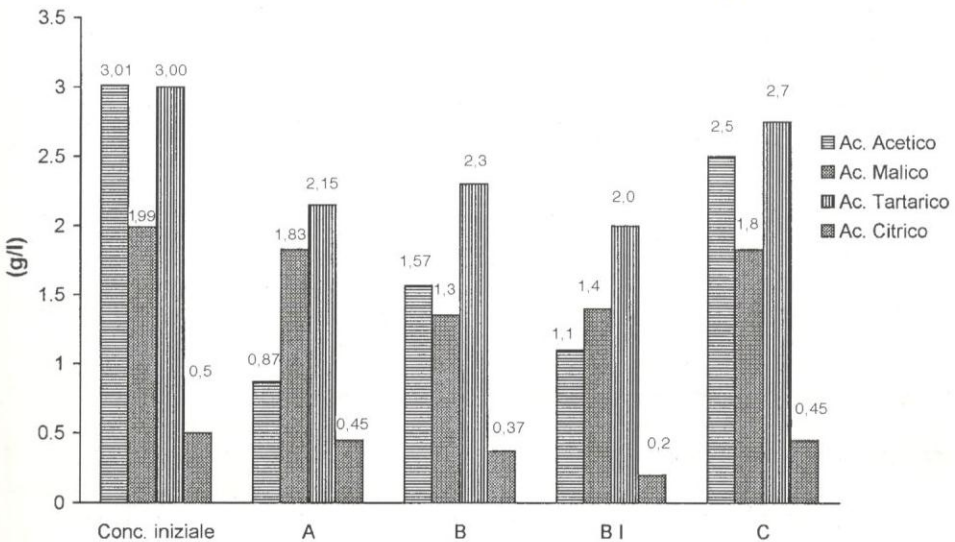


Fig. 2 - Variazione della concentrazione dei principali acidi in miscela dopo passaggio su adsorbenti.

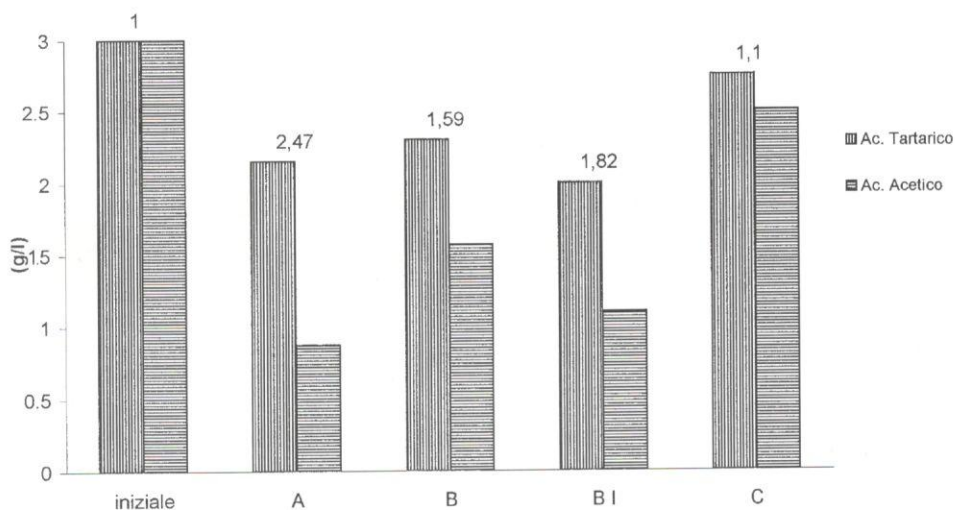


Fig. 3 - Rapporto acido tartarico/acido acetico dopo passaggio su adsorbenti.

Tabella 2 - Concentrazione, in diversi vini, di acido acetico e acido tartarico prima e dopo passaggio sull'adsorbente A e corrispondenti variazioni di pH.

Campione	acido acetico (g/L)		acido tartarico (g/L)		pH	
	prima	dopo (*)	prima	dopo (**)	prima	dopo
1	1,73	0,61	3,90	3,12	3,20	3,47
2	1,51	0,50	2,45	1,91	3,25	3,49
3	1,89	0,68	4,40	3,30	3,11	3,50
4	2,45	0,86	3,90	2,96	3,05	3,27
5	3,30	0,99	4,47	3,31	3,01	3,30
6	3,71	1,19	5,00	3,65	3,12	3,18
7	2,92	1,02	3,95	3,04	3,18	3,25
8	1,73	0,62	4,72	3,59	3,22	3,36
9	1,94	0,66	4,50	3,38	3,17	3,40
10	2,43	0,80	3,24	2,53	3,10	3,41
11	2,91	0,96	5,33	3,94	3,15	3,38
12	3,41	1,09	4,24	3,22	3,06	3,35
13	3,73	1,16	5,10	3,93	3,09	3,13
14	3,15	1,01	4,00	3,00	3,00	3,20
15	2,84	0,94	3,72	2,90	3,13	3,45
16	2,24	0,83	2,84	2,27	3,16	3,41
17	2,77	0,97	4,15	3,15	3,07	3,17
18	2,54	0,91	3,87	2,90	3,12	3,26
19	3,48	1,18	2,73	2,46	3,03	3,10
20	3,00	0,96	5,18	3,83	3,16	3,39

(\*) 63-70% di abbattimento; (\*\*) 20-27% di abbattimento

di acido acetico associata ad una limitata variazione (20-27%) dell'acido tartarico; inoltre i vini presentano tutti dei valori di pH nei limiti.

Il ridotto abbattimento dell'acido acetico rispetto a quanto riportato nella tab. 1 può essere spiegato considerando che esiste comunque una competizione tra gli acidi acetico e tartarico, per cui la percentuale di acido adsorbita si è ridotta dal 92,5 al 63% (nel caso meno favorevole). Questo risultato, che in prima istanza potrebbe limitare l'interesse della ricerca, ha in realtà una ricaduta limitata nei suoi effetti, in quanto i vini che dovrebbero essere disacidificati sono quelli a più basso rapporto acido tartarico/acido acetico. Data comunque l'azione selettiva nei confronti dell'acido acetico, le condizioni sono favorevoli per il recupero di detti vini.

Tale interpretazione è confortata dall'esame della tab. 3 in cui sono riportati i valori del colore. Dai dati si può evincere che un vino ad acidità volatile normale dopo passaggio su zeolite vede incupirsi il suo colore mentre, per lo stesso vino addizionato di acido acetico, l'eluato presenta un colore praticamente identico a quello del campione iniziale.

È stata anche valutata la possibilità di rigenerazione dell'adsorbente dopo saturazione, effettuata con lavaggi con acqua distillata ed essiccazione termica. Prove con adsorbenti rigenerati fino a cinque volte sono state effettuate con risultati assai soddisfacenti.

In conclusione possiamo affermare che questo sistema di disacidificazione è valido. Tuttavia, tenendo presente che il vino è un alimento, e che la disacidificazione deve mirare ad ottenere un prodotto organoletticamente armonico e stabile sotto gli aspetti fisico-chimico e biologico, saranno effettuate ulteriori prove per valutare queste caratteristiche.

Si ringrazia la sig.ra Paola Orilio per il prezioso contributo offerto alla parte sperimentale.

## BIBLIOGRAFIA

D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley & Sons 1974.

## RIASSUNTO

In questo lavoro viene proposto un semplice e rapido metodo di abbattimento dell'acidità volatile dei vini mediante adsorbimento selettivo dell'acido acetico.

Si è dapprima proceduto ad una selezione di adsorbenti a base di zeoliti in base alla loro stabilità in ambiente acido (pH 3), poi è stata valutata la loro selettività nell'adsorbimento di acido acetico da soluzioni modello dei principali acidi presenti nel vino.

Dall'analisi dei risultati ottenuti sono stati scelti quattro adsorbenti, che hanno presentato una buona stabilità nelle condizioni di esercizio ed una buona selettività nell'adsorbimento dell'acido acetico.

Sono quindi state stabilite le condizioni cromatografiche per il passaggio di campioni di vino sugli adsorbenti prescelti e si è proceduto ad analizzare il vino prima e dopo il passaggio.

Tabella 3 - Valori dei parametri di colore L\*, a\*, b\* del vino tal quale e addizionato di acido acetico prima e dopo eluizione sull'adsorbente A.

	L	a	b
Vino	45	11,5	3
Vino + acido acetico	46	11	3
Vino eluito su A	51	7	0
Vino + acido acetico eluito su A	45	11	2,5

È stata determinata quindi la concentrazione dei principali acidi presenti ed il colore. I risultati ottenuti appaiono positivi, essendosi ottenuto un abbattimento dell'acidità volatile del 60% e una variazione accettabile nella composizione del vino campione.

### *SUMMARY*

#### *ABATEMENT OF VOLATILE ACIDITY IN WINES WITH ZEOLITE BASED ADSORBENTS*

*In this work the AA propose a simple and quick method to reduce the volatile acidity in the wine through the selective adsorption of the acetic acid.*

*After the selection of zeolite based adsorbents in accordance with their stability in acid environment (pH 3), the AA have determined their selectivity in the adsorption of acetic acid from model solutions containing the main acids present in the wine.*

*From the analysis of the results they have been selected four adsorbents which showed satisfactory stability and high selectivity in the adsorption of acetic acid.*

*The AA have also established the best chromatographic conditions for the treatment of wine samples and their composition has been analysed before and after such treatment.*

*Specifically the concentrations of the main acids present and the colour of the wine have been determined.*

*The final results are positive, because it has been obtained a 60% abatement of the volatile acidity and a limited change of the wine sample composition.*