

IMPIEGO DI CARBOSSIMETILCELLULOSA IN ENOLOGIA. NOTA 1: SOLUBILIZZAZIONE ED EFFETTO COLLOIDE PROTETTORE IN RAPPORTO AD ALTRI ADDITIVI

Piergiorgio Comuzzo ^{1*}, Lara Tat ¹, Andrea Scala ², Franco Battistutta ¹, Roberto Zironi ¹

¹ Università degli Studi di Udine, Dipartimento di Scienze degli Alimenti - Via Sondrio, 2/A,
33100, Udine

² Garzanti Specialties S.p.A. - via Tito Speri, 8, 1-20154, Milano

Riassunto

La carbossimetilcellulosa (CMC) è un additivo recentemente autorizzato per la stabilizzazione tartarica dei vini. Nonostante la presenza di evidenze bibliografiche che testimonino a favore delle potenzialità di tale prodotto, il suo utilizzo, come del resto accade per molte nuove tecnologie, stenta a prendere piede nelle aziende. Con questa prima nota tecnica, si vogliono chiarire alcuni punti relativi all'utilizzo pratico di CMC in enologia e più in particolare alcuni aspetti riguardanti la sua solubilizzazione ed il suo effetto "colloide protettore" nei confronti delle precipitazioni tartariche; quest'ultima caratteristica è stata messa a confronto con altri stabilizzanti colloidali più "classici", quali la gomma arabica, l'acido metatartarico e le mannoproteine. Alcuni dati relativi all'effetto della CMC sulla stabilizzazione di vini Novelli, sono infine riportati.

Introduzione

Le problematiche relative alla stabilizzazione tartarica dei vini sono ben note agli enologi; nonostante questo, le difficoltà ad orientarsi fra l'interpretazione di test di stabilità le cui risposte analitiche sono spesso discordanti e le performance non sempre riproducibili di additivi e trattamenti tecnologici, fanno sì che il problema sia più che mai attuale per i tecnici.

Oggi giorno, lo sviluppo del settore ha fatto in modo che le svariate tecnologie percorribili per la stabilizzazione siano rese facilmente disponibili anche alle realtà aziendali medio-piccole: ciò vale anche per trattamenti come l'elettrodialisi che, pur presupponendo la disponibilità di impianti di una certa complessità, attraverso l'attività di terzisti, diventano applicabili anche a masse relativamente piccole.

* Autore a cui indirizzare la corrispondenza: Tel: 0432 55 8166; Fax: 0432 55 8130; e-mail: piergiorgio.comuzzo@uniud.it

La carbossimetilcellulosa (CMC) rappresenta, dal punto di vista legislativo, lo strumento tecnologico più recente; questo additivo è stato infatti introdotto dall'O.I.V. nel Codice Internazionale delle Prassi Enologiche soltanto nel 2008 (1). L'impiego previsto è quello per la stabilizzazione tartarica dei vini bianchi e spumanti, fino ad un limite massimo di 100 mg/L; le caratteristiche del prodotto sono specificate nel Codex Enologico Internazionale (2).

Dal punto di vista normativo, la Commissione Europea si è di conseguenza adeguata agli standard suggeriti dall'O.I.V., ammettendone l'utilizzo solamente su vini (compresi spumanti e frizzanti) fino ad un massimo di 100 mg/L, a decorrere dal primo Agosto 2009 (3).

Il settore enologico, dal canto suo, conosceva già tale sostanza; basti ricordare gli studi di Berta e collaboratori in Italia (4,5), ma anche quelli di altri ricercatori in Francia (6) o in Germania (7,8).

Tali studi sono concordi nel riportare gli effetti positivi del trattamento con CMC: Wucherpfennig e colleghi, ad esempio, già nel 1984, riportavano come l'aggiunta di carbossimetilcellulosa avesse pressoché gli stessi effetti sulla stabilità tartarica, di una pari aggiunta di acido metatartarico (7); sottoponendo i vini ad una serie di test di stabilità a 40 e a -5 °C, gli stessi autori osservavano come la formazione di cristalli diventasse visibile nei campioni non trattati e in quelli aggiunti di metatartarico, ma non in quelli addizionati di CMC.

Crachereau e colleghi (6) riportano come l'efficacia della CMC al dosaggio di 40 mg/L, sia per lo meno confrontabile con gli altri metodi abitualmente utilizzati per la stabilizzazione tartarica (additivi o metodi fisici); essa presenta inoltre una buona resistenza alle temperature elevate e al pH acido, mantenendo quindi, in rapporto all'acido metatartarico, il proprio effetto stabilizzante, anche in seguito al prolungato riscaldamento a 55-60 °C dei vini trattati.

Nonostante tali premesse positive e nonostante la carbossimetilcellulosa abbia dato ottimi risultati anche su matrici complesse dal punto di vista della stabilità tartarica, quali ad esempio i vini base per la produzione dello Champagne (9), essa fatica a trovare collocazione d'uso nel comparto enologico Italiano.

Obiettivo di questo documento è pertanto quello di chiarire alcuni aspetti pratici legati all'impiego della CMC per la stabilizzazione tartarica dei vini, ed in particolare quelli legati alla sua dissoluzione prima dell'utilizzo in cantina ed al suo effetto "colloide protettore", quest'ultima caratteristica messa a confronto con altri additivi normalmente utilizzati per la stabilizzazione colloidale dei vini.

Solubilizzazione della CMC

Il Codex Enologico Internazionale (2) riporta che la carbossimetilcellulosa ad uso enologico deve essere una "polvere granulosa o fibrosa, bianca o leggermente giallastra o grigiasta, leggermente

igroscopica, inodore e insipida. Essa può essere fornita sotto forma di soluzione da diluire nel vino prima dell'utilizzo. Le soluzioni devono contenere almeno 3,5 % di carbossimetilcellulosa".

Va detto, che quando si parla di CMC, sarebbe più appropriato riferirsi al suo sale sodico; si tratta infatti di carbossimetilcellulosa sodica (**Figura 1**), derivata dalla cellulosa resa idrosolubile attraverso un processo chimico. Chimicamente parlando, si tratta di un etere di cellulosa, ottenuto funzionalizzando la cellulosa stessa con dei gruppi carbossimetilici ($-\text{CH}_2\text{COO}^-$), che ne aumentano appunto la solubilità. L'introduzione di queste funzioni acide nella catena, rende la CMC un polielettrolita anionico, dotato cioè di carica superficiale negativa, carica che diventa tanto più elevata quanto più elevato è il pH (**Tabella 1**).

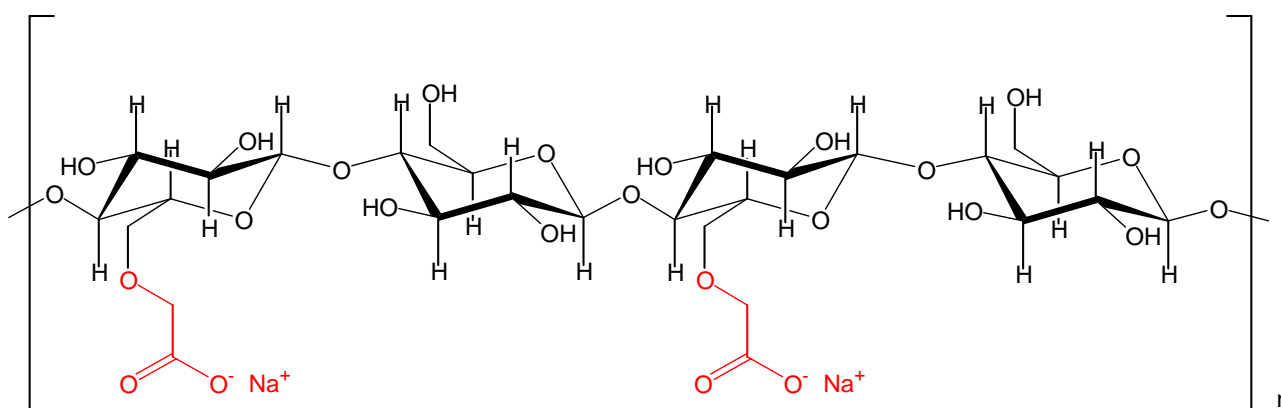


Figura 1. Struttura chimica della CMC: catena di cellulosa [legame β-(1→4)-glicosidico] funzionalizzata con gruppi carbossimetilici (in rosso)

Tabella 1. Carica elettrica superficiale di una soluzione di CMC, preparata in acqua ed in soluzione modello (pH 3,20; etanolo 12,00 % v/v)

Codice campione	pH	Carica elettrica superficiale (-) (meq/L)
DW_DW	6,59 ± 0,08	0,44 ± 0,01
DW_HTH	3,34 ± 0,01	0,37 ± 0,00

Legenda:

- DW_DW: CMC solubilizzata in acqua (concentrazione finale: 100 mg/L)
- DW_HTH: CMC solubilizzata in acqua (5 % p/v) e successivamente diluita in soluzione modello (concentrazione finale: 100 mg/L)

La carbossimetilcellulosa risulta pertanto perfettamente solubile in acqua. Per il suo normale utilizzo di cantina, la CMC viene dispersa in 20-50 volumi d'acqua (che in breve significa una soluzione al 2-5 % p/v), meglio se calda (es. 55-60 °C), miscelando in continuo ed accuratamente fino alla completa dissoluzione. Per evitare la formazione di grumi, che comunque si sciolgono

completamente, ma finirebbero per aumentare i tempi di preparazione, è consigliabile aggiungere la polvere all'acqua calda mantenuta in agitazione, lentamente ed in filo sottile.

Una volta che la CMC si è completamente solubilizzata e raffreddata (secondo alcuni dopo un'attesa di circa 24 ore), si procede all'aggiunta di un uguale volume di vino, sempre sotto agitazione, in modo da ridurre la viscosità della soluzione e facilitarne il dosaggio; quindi, si può facilmente aggiungere il prodotto alla massa da trattare, ad esempio dosandola dall'alto dei serbatoi, o mediante pompe munite di un semplicissimo sistema venturi.

Ovviamente, vista l'elevata viscosità delle soluzioni, è opportuno, se non fondamentale e logico, provvedere ad omogeneizzare accuratamente i serbatoi trattati, in modo da evitare che il prodotto si depositi pressoché completamente sul fondo.

Tanto per dare un'indicazione seppur orientativa dei tempi di preparazione, in base a quanto detto, e da prove condotte in laboratorio, abbiamo osservato come un formulato di CMC ad uso enologico, preparato al 5 % in acqua calda (60 °C) e sotto agitazione, si solubilizzi completamente in non più di una ventina di minuti.

I tempi di lavorazione possono inoltre essere ulteriormente ridotti se si considera che le soluzioni sono conservabili nel tempo: una volta preparate, le soluzioni di carbossimetilcellulosa possono essere introdotte ancora calde in taniche o contenitori perfettamente puliti e sanificati; in tal modo è possibile conservare il prodotto anche per i trattamenti successivi, seppur per tempi limitati.

Tabella 2. Viscosità apparenti e cariche microbiche (muffe, lieviti, batteri totali e batteri lattici) rilevate in soluzioni acquose di CMC al 5 %, preparate fresche (CMC_1) e conservate per 3 mesi a temperatura ambiente (CMC_90). Campioni preparati e analizzati in tre repliche (a,b,c)

Codice campione	Tempo di conservazione (giorni)	Viscosità apparente * (mPa s)	Lieviti totali (UFC/mL)	Muffe totali (UFC/mL)	Batteri totali (UFC/mL)	Batteri lattici ** (UFC/mL)
CMC_1 a	1	422	< 10 ¹	10 ¹	< 10 ¹	-
CMC_1 b	1	331	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	-
CMC_1 c	1	422	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	-
CMC_90 a	90	429	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	-
CMC_90 b	90	415	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	-
CMC_90 c	90	433	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	-

* valutata ad una *share rate* di 131,0 s⁻¹

** assenti

Da prove condotte in laboratorio, alcune preparazioni acquose al 5 %, confezionate a caldo in fiale sterili, sono risultate conservabili per periodi fino a tre mesi, mantenendo le stesse caratteristiche di

viscosità del prodotto fresco (**Tabella 2**) a significare la stabilità chimico-fisica del polimero, e le stesse proprietà stabilizzanti di soluzioni di CMC appena preparate (**Tabella 3**). Nei tempi presi in esame, non abbiamo inoltre rilevato presenza di contaminazioni microbiche significative (**Tabella 2**).

Ovviamente, la conservabilità di queste soluzioni liquide nelle condizioni di cantina, potrebbe essere diversa, in funzione delle condizioni igieniche dei locali e delle attrezzature utilizzate, nonché del livello di un'eventuale contaminazione microbica delle polveri di partenza; nella nostra esperienza, queste ultime sono apparse prive di microrganismi contaminanti nella confezione d'origine, tuttavia, non si può escludere che in determinati ambienti di lavoro, si possa verificare una contaminazione successiva, una volta che la confezione sia più volte aperta e richiusa per il suo normale utilizzo.

Tabella 3. Effetto di preparazioni acquose di CMC al 5 % sulla stabilità tartarica di un vino bianco (test mini-contatto); lettere diverse marcano differenze statisticamente significative all'Analisi della Varianza per $p < 0,001$; i campioni sono stati analizzati in tre repliche, a 6 settimane dal trattamento; maggiore è la caduta di conducibilità, più instabile è il campione

Codice campione	Tsat (°C)	Dosaggio (mg/L)	Δ conducibilità (μS/cm)		
T_6	14,0	0	58	± 2	a
CMC_6	14,5	100	36	± 2	b
CMC Fresh_6	14,1	100	36	± 1	b

Legenda:

T_6	Testimone non trattato
CMC_6	Trattamento con soluzione acquosa di CMC al 5 % p/v conservata per 3 mesi a temperatura ambiente
CMC Fresh_6	Trattamento con soluzione acquosa di CMC al 5 % p/v preparata fresca

Oltre che in soluzione acquosa, la carbossimetilcellulosa si può solubilizzare anche direttamente in vino, a temperatura ambiente; ovviamente i tempi necessari sono maggiori rispetto a quanto consentito dall'uso di acqua calda, praticamente raddoppiano: abbiamo osservato che per preparare una soluzione al 2,5 % in vino, sono mediamente necessari 45-50 minuti di agitazione continua. Ad ogni modo i risultati che abbiamo ottenuto in laboratorio sono osservabili in **Figura 2**: si nota come la soluzione preparata in vino sia perfettamente limpida.

Sulla base delle evidenze finora riscontrate pertanto, la carbossimetilcellulosa è un prodotto che non appare diverso dal punto di vista della gestione e preparazione da altri coadiuvanti o additivi comunemente utilizzati in enologia (si vedano ad esempio le bentoniti, che necessitano di essere

rigonfiate in acqua), né tanto meno le soluzioni risultano particolarmente complesse da dosare sulla base della loro viscosità (si veda per similitudine i trattamenti con mosto concentrato rettificato). Visto tuttavia il fatto che i dati scientifici a disposizione in merito alla sua efficacia non sono sempre facilmente reperibili, risulta assolutamente comprensibile che ci siano ancora delle reticenze da parte dei produttori per un suo utilizzo capillare in cantina.



Figura 2. Confronto visivo fra una soluzione di carbossimetilcellulosa al 2,5 % preparata direttamente in vino (a sinistra) e lo stesso vino non addizionato di CMC (a destra)

Effetto colloidale protettore della CMC in rapporto ad altri additivi

I dati pubblicati nei lavori riportati nella sezione bibliografica risultano ampiamente confermati dalle nostre esperienze: in **Figura 3** si possono osservare gli effetti di due diversi preparati di CMC (ad un dosaggio pari a 50 mg/L) sulla stabilità tartarica di un vino bianco, in rapporto ai più comuni stabilizzanti colloidali utilizzati in enologia: gomma arabica (100 mg/L), mannoproteine (100 mg/L) e acido metatartarico (50 mg/L); i campioni in oggetto sono stati analizzati al test mini-contatto, un mese (**Figura 3a**) e sei mesi (**Figura 3b**) dopo il trattamento; il vino di partenza aveva una temperatura di saturazione pari a $16,1 \pm 0,2$ °C, ed aveva subito solamente una stabilizzazione di tipo naturale, senza ricorso quindi al freddo artificiale.

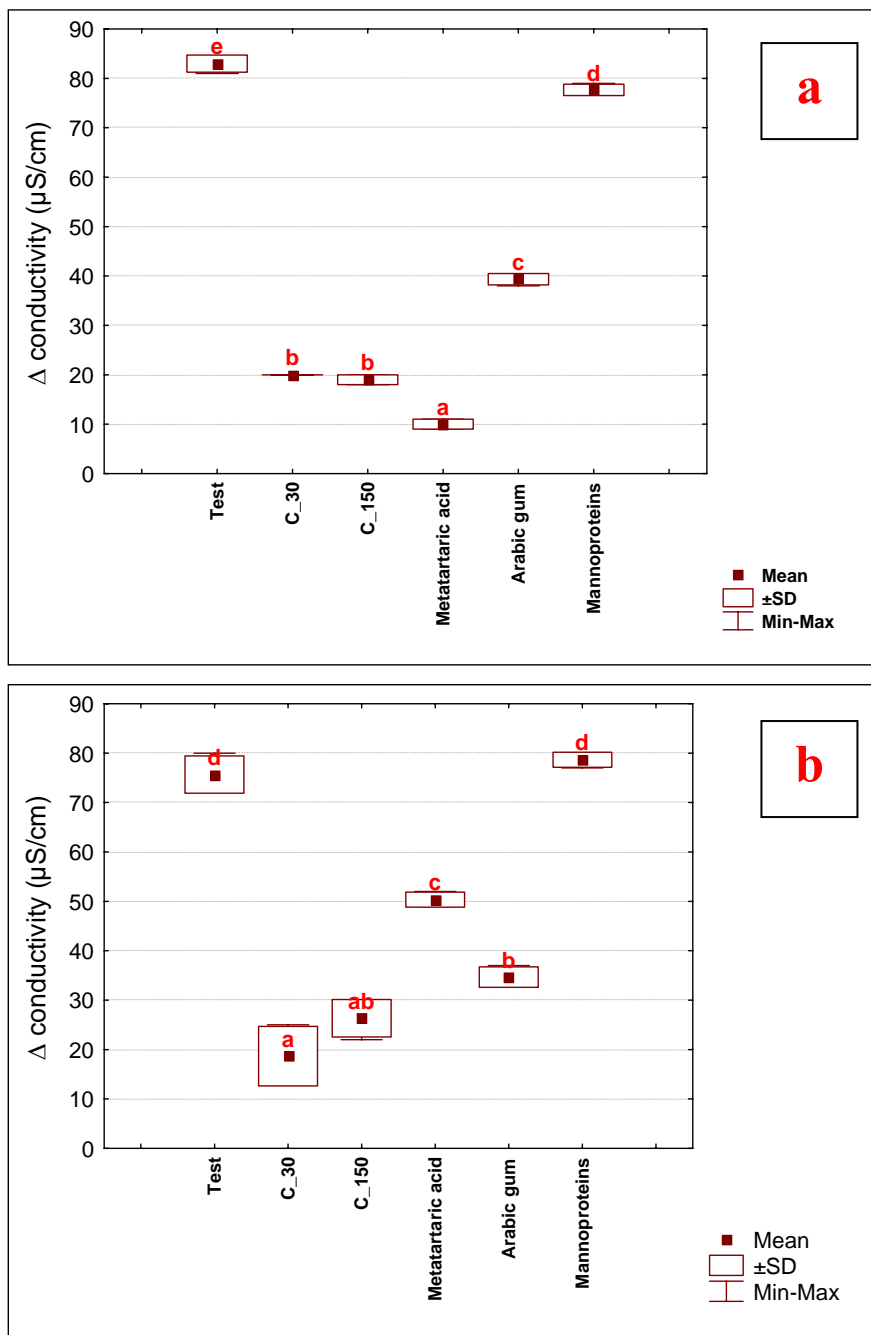


Figura 3. Effetto di diversi prodotti ad azione colloidale protettore sulla stabilità tartarica di un vino bianco (test mini-contatto); lettere diverse marcano differenze statisticamente significative all'Analisi della Varianza per $p < 0,01$; i campioni sono stati analizzati in tre repliche, ad 1 mese (a) e a 6 mesi dal trattamento (b); maggiore è la caduta di conducibilità, più instabile è il campione

Si osserva chiaramente come, già dopo un mese dal trattamento, le due CMC danno prestazioni quasi comparabili a quelle date dall'acido metatartarico (seppur leggermente inferiori), mentre la gomma arabica e le mannoproteine sono risultati significativamente meno attivi (il preparato di

mannoproteine utilizzato, in particolare, non è risultato adatto all'impiego per la stabilizzazione tartarica).

L'effetto colloidale protettore delle carbossimetilcellulose ha dimostrato mantenersi anche nel corso dei sei mesi di conservazione dei vini, a differenza dell'acido metatartarico, che sembra perdere efficacia indubbiamente in seguito ad idrolisi. Ulteriori prove sono in corso per valutare se le cadute di conducibilità dei campioni trattati con CMC, si mantengano fino ad un anno di conservazione dei campioni.

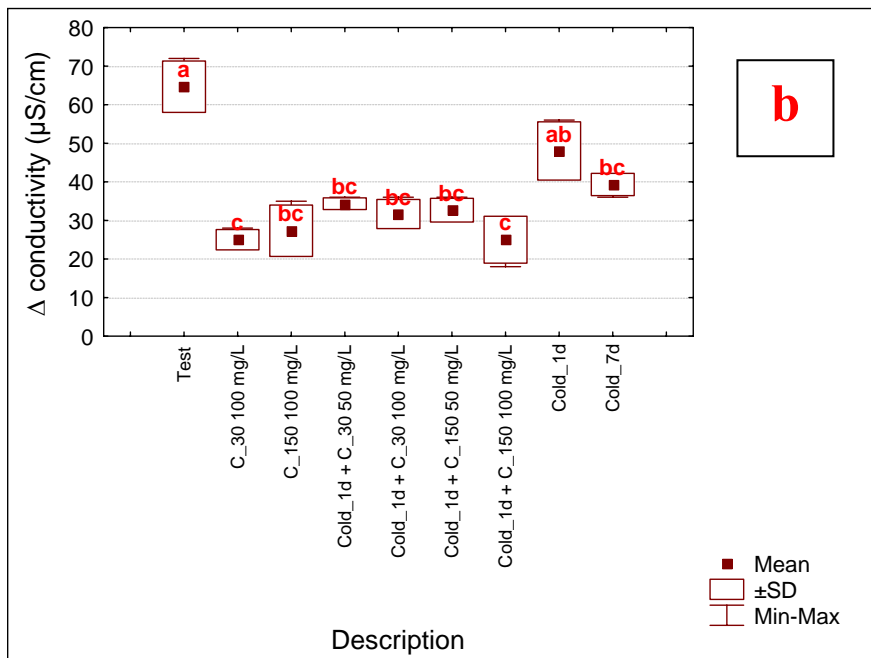
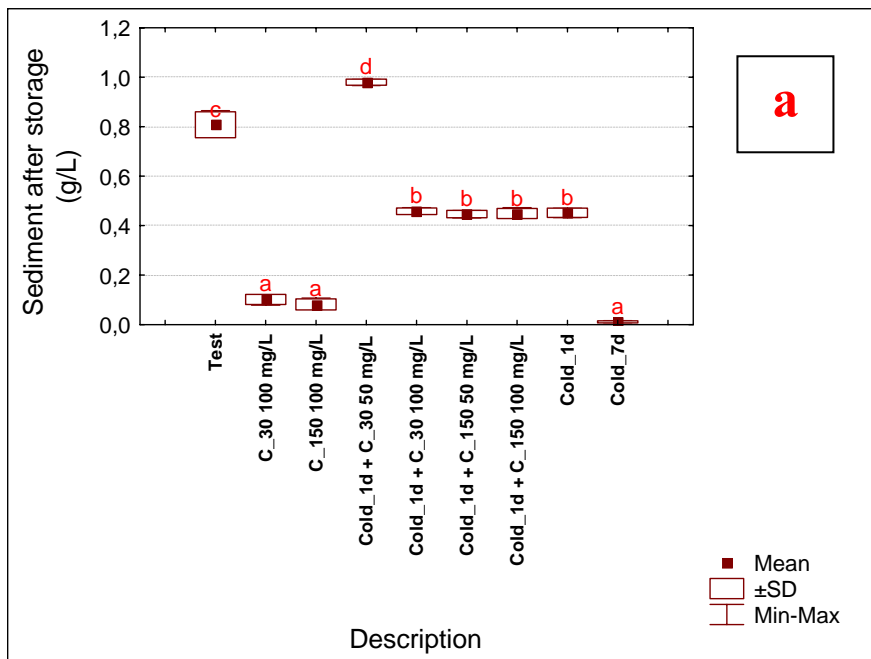
Altri aspetti legati all'uso di CMC

La stabilizzazione tartarica con carbossimetilcellulosa risulta pertanto una tecnologia estremamente interessante; da una prima analisi, le CMC sono in grado di svolgere un'azione di colloidali protettori analoga a quella dell'acido metatartarico, ma soprattutto sembrano in grado di mantenerla almeno nel medio periodo (fino a 6 mesi). Ulteriori approfondimenti sono necessari per valutare l'efficacia dell'additivo per tempi di conservazione più lunghi, ma comunque sia la sua azione stabilizzante risulta confermata.

Per quanto riguarda le applicazioni di tale additivo, Tusseau e colleghi (9) ne hanno valutato l'utilizzo in confronto con la stabilizzazione a freddo su vini base per la produzione di Champagne, riportando buoni risultati. Nella nostra esperienza abbiamo avuto conferma dell'efficacia della CMC su matrici altrettanto complesse come i vini Novelli; in **Figura 4** possiamo osservare come il trattamento con le due carbossimetilcellulose testate, al dosaggio di 100 mg/L, abbia determinato cadute di conducibilità paragonabili a quelle riscontrate con la stabilizzazione a freddo e formazione di precipitato in bottiglia di poco (anche se non significativamente) superiore.

Ulteriori approfondimenti sono in corso per valutare la CMC in rapporto all'uso del freddo su un numero maggiore di campioni; da questo punto di vista ricordiamo quanto riportato da Wucherpfennig e colleghi (8), ovvero che la stabilizzazione con CMC non è sempre realizzabile in tutti i casi e per tutte le condizioni di sovrasaturazione, risultando a detta degli autori, impossibile per vini in cui la sovrasaturazione relativa sia maggiore di 1,6 g/L. Comunque sia, gli effetti finora riportati anche su matrici difficili sembrano aprire la possibilità di utilizzare tale additivo in abbinamento ad un trattamento a freddo più breve, o alla stabilizzazione naturale. Ulteriori conferme sono tuttavia necessarie da questo punto di vista.

Infine, prima di eliminare ogni dubbio sulle potenzialità delle carbossimetilcellulose, andranno chiariti alcuni aspetti tuttora oscuri, quali il presunto effetto colmatante dell'additivo, e la sua capacità di interagire con le proteine instabili dei vini.



Legenda:	
Test	Vino testimone non trattato
C_30; C_150	Preparati di CMC
Cold_1d	Trattamento a freddo (-2 °C) per 1 giorno
Cold_7d	Trattamento a freddo (-2 °C) per 7 giorni

Figura 4. Effetto di diversi trattamenti sulla stabilità tartarica (test mini-contatto) di un vino Novello ($T_{sat} 27,2 \pm 0,2$ °C); lettere diverse marcano differenze statisticamente significative all'Analisi della Varianza per $p < 0,001$; i campioni sono stati analizzati in tre repliche, a 2 settimane dal trattamento; (a) sedimento cristallino recuperato dopo la conservazione; (b) cadute di conducibilità al test minicontatto (maggiore è la caduta di conducibilità, più instabile è il campione)

Bibliografia

- (1) Risoluzione ENO 2/2008. <http://www.oiv.int/it/accueil/index.php> (2010).
- (2) Risoluzione OIV/ENO 366/2009. <http://www.oiv.int/it/accueil/index.php> (2010).
- (3) Reg. (CE) 606/2009. Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea L 193. 24 Luglio 2009.
- (4) Berta, P., M. Carosso, e M. Spertino. La stabilità tartarica. Parte I: Comportamento di additivi nella stabilizzazione tartarica dei mosti. *OICCE Times* 3S:61-66 (2001).
- (5) Berta, P., M. Carosso, e M. Spertino. La stabilità tartarica. Parte III: Comportamento di additivi nella stabilizzazione tartarica dei vini bianchi. *OICCE Times* 3:16-21 (2002).
- (6) Crachereau, J.C., N. Gabas, J. Blouin, B. Hebrard, e A. Maujean. Tartaric stabilisation of wines by carboxymethylcellulose (C.M.C.). *Bull. O.I.V.* 841-842:151-159 (2001).
- (7) Wucherpfennig, K., H. Dietrich, W. Goetz, e S. Roetz. Effect of colloids on crystallization of tartrate, with special consideration of stabilization of wine by means of carboxymethylcellulose. *Weinwirtschaft-Technik* 120:13-23 (1984).
- (8) Wucherpfennig, K., K. Otto, e U. Kern. Practical application of carboxymethylcellulose. *Weinwirtschaft-Technik* 124:13-16, 18-19 (1988).
- (9) Tusseau, D., D. Bunner, e M. Valade. Stabilisation des vins d'acide tartrique des vins par les gommes de cellulose. *In: XXXI Congresso Mondiale della Vigna e del Vino - VI Assemblea Generale dell'O.I.V.* 15-20 Giugno 2008. Verona – Italia (2008).

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano le Cantine “Viticoltori Friulani La Delizia” (Casarsa della Delizia - PN) e “Fossa Mala” (Fiume Veneto - PN), per aver fornito i vini per la sperimentazione.