

Differenze compositive fra aceti da materie prime diverse

Gerbi V.¹, Antonelli A.², Carnacini A.², Zeppa G.¹

¹ Di.Va.P.R.A. Microbiologia e Industrie agrarie, Università di Torino

² Istituto di Industrie agrarie, Università di Bologna

INTRODUZIONE

La trasformazione dei prodotti agricoli è sempre più orientata verso i prodotti altamente qualificati, identificabili quanto ad origine e tecnica di produzione.

Anche l'aceto non sfugge a questa tendenza che fino a pochi anni fa riguardava esclusivamente il nobile aceto balsamico.

Oggi si propongono sul mercato aceti di vino destinati alla alta ristorazione o all'uso familiare di una schiera crescente di consumatori esigenti, contraddistinti da marchi aziendali famosi, ma anche da indicazioni inerenti l'origine geografica ed il vitigno di origine. Non è raro trovare nelle enoteche aceti monovarietali o di vini DOC venduti a prezzi molto elevati. Molte aziende enologiche si stanno attrezzando per diversificare la loro offerta di prodotti comprendendo anche gli aceti di qualità nei loro listini.

Nell'ambito degli aceti non di origine enologica si assiste peraltro ad un crescente interesse verso gli aceti di mele, già noti da tempo, ma oggi entrati più decisamente nel circuito dei prodotti naturali e biologici, ed una autentica curiosità è costituita dagli aceti di miele, anch'essi venduti nelle reti commerciali dei prodotti naturali e biologici e accreditati di virtù terapeutiche.

L'aceto è un prodotto apparentemente semplice, contraddistinto essenzialmente da una elevata acidità da acido acetico, ma è in realtà il frutto di una complessa serie di reazioni biochimiche, raggruppabili in una duplice serie di processi: quelli della fermentazione alcolica e, successivamente, della bioossidazione acetica.

Degli oltre cinque milioni di hL di aceto prodotti in Europa circa il 60% deriva da alcol di distillazione, il 30% è di vino, il 6% di malto ed il restante 4% di altre materie alcoliche di origine agricola.

Spagna e Italia producono insieme il 20% dell'aceto europeo, quasi esclusivamente a partire da vino di uva. Risulta evidente l'interesse dei paesi mediterranei a valorizzare la produzione di origine enologica, derivante da una materia prima più complessa e di maggior valore commerciale.

A tal fine risulta indispensabile una adeguata caratterizzazione degli aceti di vino e di altre materie agricole che si troveranno nell'immediato futuro a competere in un mercato più aperto e non difeso da misure protezionistiche.

In Europa la maggior parte dei lavori scientifici sull'aceto si devono alla scuola spagnola di Llaguno e coll. In Italia, ad eccezione delle ricerche dedicate all'aceto balsamico, la maggior parte dei lavori furono svolti da Mecca e coll. ed avevano principalmente per oggetto lo studio di metodiche analitiche per la ricerca delle adulterazioni.

Nel progetto finalizzato R.A.I.S.A del Consiglio Nazionale delle Ricerche è stata affrontata la tematica dei "modelli analitici per la caratterizzazione dei prodotti alimentari trasformati" ed in quell'ambito il nostro gruppo di lavoro si è occupato della caratterizzazione degli aceti dal punto di vista chimico-fisico e sensoriale, tralasciando la ricerca dei parametri di genuinità già disponibili in letteratura (7, 8, 9).

Nell'ambito degli aceti di vino quelli di vino rosso sono più facilmente caratterizzabili in quanto la componente polifenolica non viene particolarmente modificata dal processo di acetificazione (dati non pubblicati).

In particolare lo studio delle antocianine monomere può essere utilizzato per confermare il contributo di *Vitis vinifera* alla produzione del vino di partenza e addirittura per verificare l'attribuzione a un determinato vitigno.

Gli aceti bianchi rivestono una maggiore importanza commerciale e nei loro confronti è più elevata la concorrenza di aceti di altre materie agricole, magari di minor pregio come l'alcol di distillazione.

Considerato che la composizione degli aceti è fortemente influenzata, oltre che dalla materia prima di origine, dalla tecnica di produzione in relazione al meccanismo di ossidazione, dall'entità della eventuale diluizione ed dalle tecniche di stabilizzazione, risulta opportuna la costruzione di modelli matematici con i parametri che risultino maggiormente discriminanti tra le varie categorie.

Tra questi parametri non sono esclusi quelli sensoriali, che assumono importanza crescente nel settore alimentare, ma la cui determinazione, nel caso dell'aceto, trova ostacolo nella difficoltà di addestramento degli assaggiatori alla valutazione di prodotti molto aggressivi per l'olfatto e il gusto.

CARATTERIZZAZIONE COMPOSITIVA DEGLI ACETI

Il lavoro di caratterizzazione ha riguardato inizialmente un centinaio di campioni di aceti reperiti sul mercato nazionale e negli altri paesi della CE. Per la identificazione delle diverse categorie si può far riferimento alla Tab. 1.

Nel corso delle indagini condotte è risultato utile alla discriminazione degli aceti di mele e di alcol da quelli di vino il tenore in polialcoli (2). I primi risultano particolarmente ricchi in sorbitolo, i secondi sono praticamente privi di polialcoli, mentre tra quelli di vino tali sostanze non sono in grado di determinare distinzioni.

I composti volatili degli aceti, determinabili per iniezione diretta in gas-cromatografia o previa estrazione liquido-liquido o su resina, non sono risultati utili alla discriminazione degli aceti in funzione dell'origine geografica e della materia prima di base, ad esclusione degli aceti di alcol risultati praticamente privi di alcol superiori e di metanolo, con un tenore molto basso di acetoino (3 idrossi-2-butanone), ma con una elevata concentrazione di acetato di etile (1). Per quanto riguarda i composti volatili a più bassa concentrazione, che normalmente caratterizzano l'aroma dei vini, la notevole variabilità legata all'origine delle masse acetificate e alle tecniche di produzione e invecchiamento ne determinano una eccessiva variabilità.

Risultati maggiormente interessanti sono stati ottenuti dall'esame dei composti fissi, influenzati in minor misura dal processo di biossidazione acetica.

Si riportano i risultati ottenuti esaminando 71 aceti di colore bianco (5) relativamente ai principali parametri analitici, alle diverse frazioni dei polifenoli, al colore ed ai principali cationi (Tab. 2).

Gli aceti di origine enologica sono caratterizzati da elevati contenuti di acido tartarico, prolina, glicerina, composti fenolici e minerali.

Quelli di alcol si distinguono per l'assenza della maggior parte dei composti esaminati e la loro acidità è dovuta esclusivamente alla frazione volatile. Il loro colore in assenza di una componente fenolica è da attribuire probabilmente alla aggiunta di caramello. Nella tabella sono riportate anche le composizioni di due campioni unici, rispettivamente di malto e di miele, molto rari sul mercato, per i quali non si possono ovviamente trarre considerazioni definitive.

Nel campione di aceto di miele esaminato sono da notare la particolare ricchezza di estratto, dovuta probabilmente ad un residuo di zuccheri, e la presenza in misura rilevabile di acido malico, citrico e lattico, quest'ultimo in misura maggiore.

L'acido lattico e il malico possono essere frutto di fermentazioni anomale nella fase di produzione del vino (idromele). Risulta infatti molto difficile condurre fermentazioni in

purezza nella produzione dell'idromele se non si procede ad un abbassamento del pH iniziale. L'acido citrico può essere stato prodotto anch'esso da fermentazioni anomale (lieviti apiculati), ma può anche essere stato aggiunto come stabilizzante.

Il confronto tra le composizioni degli aceti italiani di vino al 6 e 7% di acidità e quelli, prevalentemente tedeschi e francesi, di sidro, ha evidenziato differenze statisticamente significative per un elevato numero di variabili. (Tab. 3).

Gli aceti di sidro presentano un contenuto particolarmente elevato di potassio. Altre differenze imputabili alla materia prima sono quelle che riguardano le sostanze fenoliche, l'estratto, l'acido malico, la glicerina e la prolina. Gli aceti di mele esaminati risultano particolarmente ricchi in catechine e procianidine e ciò è giustificabile con le tecniche non certo delicate che vengono adottate per l'ammostamento e l'estrazione del succo dalle mele.

Tuttavia nel confronto tra aceti di vino e di mele l'impiego della analisi discriminante lineare (LDA) sui parametri riportati in Tab. 2 ha dimostrato che, fra i parametri determinati, quelli risultati più efficaci per operare la discriminazione tra i campioni sono stati acido tartarico, residuo alcolico, prolina, saturazione e chroma .

E' quindi possibile creare modelli matematici in grado di discriminare gli aceti di diversa origine sulla base di un numero limitato di parametri. In Fig. 1 è riportata, a titolo di esempio, la distribuzione sul piano individuato delle prime due funzioni discriminanti, dei campioni di aceto di vino e mele esaminati (5).

L'uso del modello matematico individuato è risultato efficace nella corretta riclassificazione degli aceti non utilizzati nella costruzione del modello. In particolare in nessun caso aceti di alcol sono stati attribuiti alla categoria degli aceti di vino di qualità (7% di acidità).

CARATTERIZZAZIONE SENSORIALE DEGLI ACETI

La caratterizzazione di un prodotto alimentare non può prescindere da una descrizione sensoriale, soprattutto se l'obiettivo è anche quello di valorizzare e proteggere la produzione di maggiore qualità.

Per gli aceti balsamici tradizionali esiste una autentica tradizione nell'assaggio e il responso degli assaggiatori è indispensabile alla qualificazione commerciale del prodotto (3).

Nel caso degli aceti il compito è reso particolarmente difficile a causa della aggressività del prodotto, che produce nell'assaggiatore notevole stanchezza.

Preliminarmente al lavoro di analisi sensoriale sono stati provati dei metodi per ridurre l'aggressività dei campioni, quali la diluizione o la parziale neutralizzazione, ma tutte le procedure adottate comportavano una distorsione dell'aroma ed una attenuazione delle differenze sensoriali. Quindi le uniche precauzioni adottate sono state quelle di limitare ad un massimo di sei i campioni assaggiati in ogni seduta, servendo gli aceti in normali bicchieri da assaggio per effettuare l'esame visivo ed olfattivo, mentre per limitare la quantità di prodotto da introdurre in bocca nel corso dell'esame gustativo veniva utilizzata una bacchetta di vetro o un cucchiaino di acciaio inox per prelevare poche gocce di aceto dal bicchiere.

Nel corso del lavoro di caratterizzazione sensoriale sono stati impiegati complessivamente 57 assaggiatori. Di questi 20 hanno ricevuto un addestramento specifico all'uso di schede per la valutazione quantitativa-descrittiva degli aceti i cui descrittori sono stati scelti con la tecnica della scheda libera (4). In Fig. 2 è riprodotta la scheda utilizzata per gli aceti bianchi.

Dei 15 descrittori presenti nella scheda 5 riguardano attributi visivi, 7 olfattivi e 3 gustativi. Di tali descrittori 12 implicano una misura dell'intensità dell'attributo, 1 fa riferimento all'assenza di difetti e 2 comportano la misura di parametri di tipo edonistico (armonia dei profumi, armonia del gusto). Parimenti edonistica è la valutazione complessiva espressa in centesimi ed effettuata dall'intero gruppo di assaggiatori.

L'applicazione di tecniche di analisi statistica multivariata al set di dati raccolti con le schede quantitative descrittive, escludendo gli aceti di malto e di miele per cui non erano disponibili repliche, ha consentito di tentare una caratterizzazione sensoriale degli aceti esaminati (6).

L'applicazione della Analisi Discriminante Lineare (LDA), effettuata sui dati raggruppati in base al tipo di materia prima di origine, ha permesso di calcolare una funzione discriminante capace di riclassificare correttamente gli aceti solo nel 73% dei casi. In particolare non sono stati riclassificati correttamente le miscele di aceto di alcol e di vino e qualche caso di sovrapposizione si è verificato anche tra aceti di mele e di vino.

Dal punto di vista descrittivo le caratteristiche delle diverse categorie di aceti bianchi sono comunque state evidenziate.

In Fig. 3 è rappresentata la distribuzione delle diverse categorie di aceto sul piano individuato dalle prime due funzioni canoniche discriminanti. Attraverso l'esame dei coefficienti delle variabili sensoriali nelle due funzioni discriminanti (Tab. 4) è stato possibile evidenziare che gli aceti di vino al 7% di acidità presentano intensità maggiore dei profumi fruttati, una maggiore persistenza e una migliore armonia del gusto.

Gli aceti di alcol hanno un odore molto intenso, ma poco armonico e molto aggressivo; il gusto è molto sapido, ma scarsamente persistente ed armonico.

Gli aceti di mele presentano una sufficiente separazione dagli altri, determinata da toni di colore intensi per la componente giallo dorata e da aromi fruttati intensi.

Per quanto riguarda le preferenze espresse dagli assaggiatori in generale gli aceti di vino, quelli rossi in particolare, hanno ottenuto le migliori valutazioni, mentre quelli di alcol le peggiori.

Lo studio della regressione lineare multivariata tra le componenti principali calcolate per i parametri chimico-fisici ed il punteggio della valutazione complessiva dell'assaggio, ha dimostrato che gli aceti sono maggiormente apprezzati quando presentano una elevata acidità, ma un pH relativamente alto, un residuo alcolico apprezzabile, una maggiore dotazione di acidi fissi, di glicerina, di estratto e di sostanze fenoliche.

Si potrebbe affermare che il gradimento sia positivamente influenzato dalla ricchezza di composti derivati dalla materia prima di origine.

CONCLUSIONI

Le differenze compositive tra aceti di materie prime diverse sono ben evidenziabili utilizzando parametri chimico-fisici, soprattutto quelli della componente fissa, mentre quelli volatili risultano molto influenzati dal processo di acetificazione e dalla conservazione.

L'individuazione di modelli statistici discriminanti utilizzando l'analisi sensoriale quantitativa descrittiva non risulta agevole, probabilmente per la difficoltà che i soggetti addestrati incontrano nell'esaminare prodotti aggressivi come gli aceti.

Viceversa l'espressione della qualità ottenibile attraverso la valutazione di preferenza è risultata positivamente correlata con il valore delle materie prime utilizzate per l'acetificazione.

BIBLIOGRAFIA

1) ANTONELLI A., ZEPPA G., GERBI V., NATALI N., CARNACINI A. - 1994 - *Caratterizzazione degli aceti di origine diversa mediante i componenti volatili determinabili per iniezione diretta in gascromatografia*. Report RAISA, Sottoprogetto 4, Sarteano (Si), 26-28 ottobre.

2) ANTONELLI A., ZEPPA G., GERBI V., CARNACINI A. - 1997 - *Polyalcohols in vinegar as an origin discriminator*. Food Chemistry, 60, 3: 403-407.

- 3) COSTANZINI M. - 1989 - *Gli esami non finiscono mai*. Il Consenso, 3, 4: 49-51.
- 4) GERBI V., UBIGLI M., ZEPPA G. - 1990 - *Problemi di analisi sensoriale dell'aceto*. Quad. Vitic. Enol. Univ. Torino, 14: 79-92.
- 5) GERBI V. , ZEPPA G., ANTONELLI A., NATALI N., CARNACINI A. - 1997 - *Multivariate analysis of composition and sensory quality criteria of white vinegars*. Sciences des aliments, 17, 4: 349-359.
- 6) GERBI V., ZEPPA G., ANTONELLI A., CARNACINI A. - 1997 - *Sensory characterisation of wine vinegars*. Food Quality and Preference, 8, 1: 27-34.
- 7) MECCA F., VICARIO G. - 1971 - *Determinazione dell'acido acetico non biogenico negli aceti mediante misura della radioattività naturale del radiocarbonio*. La chimica e l'industria, 51: 985-986.
- 8) MINISTERO DELL'AGRICOLTURA DELLE FORESTE - 1986 - *Metodi ufficiali di analisi, per i mosti, i vini e gli aceti*. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana N. 161 del 14.7.1986. Istituto Poligrafico dello Stato, Roma.
- 9) SAKATA K., KAWAI S., YAGI A., INA K., KAWAMURA Y. -1991 - *Carbon-13-NMR spectroscopic analysis of vinegar*. J. Jap. Food Sci. Technol., 38: 765-769.

Differenze compositive di aceti da materie prime diverse
Gerbi V.¹, Antonelli A.², Carnacini A.², Zeppa G.¹

Legenda delle tabelle e delle figure

Tab.1. Categorie di aceto analizzate e loro codice di identificazione.

Tab.2. Valori medi (\bar{X}) e deviazioni standard (s) dei parametri analitici delle diverse categorie di aceto (per l'interpretazione delle sigle si veda la Tab.1).

Tab. 3. Risultati dell'analisi della varianza e del test di Duncan eseguiti per gli aceti vino al 6% , 7% e gli aceti di mele. Lettere uguali indicano differenze non significative per $P \leq 0,05$.

Tab. 4. Coefficienti dei parametri sensoriali degli aceti bianchi nelle funzioni canoniche discriminanti.

Fig. 1. Distribuzione nel piano individuato dalle due funzioni discriminanti calcolate con alcuni parametri chimici dei campioni di aceto di vino e di mele (per l'identificazione delle categorie si veda Tab.1).

Fig. 2. Scheda non strutturata utilizzata nell'analisi sensoriale degli aceti bianchi.

Fig. 3. Distribuzione nel piano individuato dalle prime due funzioni discriminanti calcolate con i parametri sensoriali dei campioni di aceto bianco (per l'identificazione delle categorie si veda Tab.1).