

6. SULLA RICERCA DELLA DESTRINA NEI VINI.

Per l'identificazione della destrina nei vini sono stati proposti vari metodi, del resto non numerosi, tutti più o meno basati sulla proprietà della destrina di venire precipitata dall'alcool etilico: ritengo però che nessuno di essi possa essere considerato veramente soddisfacente e capace di dare sicuri risultati.

Il saggio più noto consiste nell'aggiungere alcool etilico al vino fortemente concentrato per evaporazione a bagno maria. Si ottiene in ogni caso un precipitato, che viene disciolto in acqua e riscaldato con acido cloridrico diluito per idrolizzare la destrina eventualmente presente. Sul liquido così ottenuto e neutralizzato con soda si determinano gli zuccheri con il reattivo di Fehling: le sostanze precipitabili con alcool esistenti nei vini genuini non darebbero zuccheri per riscaldamento con acido cloridrico. Ho controllato il procedimento su alcuni vini sicuramente genuini ed ho constatato che si osserva sempre una debole, ma non trascurabile riduzione del Fehling; tale osservazione non costituisce una novità, perchè vari trattati di analisi bromatologica ⁽¹⁾ affermano che anche i vini esenti da destrina danno in queste condizioni tracce di zuccheri riduttori. Tale fatto fa sorgere nell'analista il dubbio se la riduzione osservata debba effettivamente essere attribuita alla presenza nel vino di piccole quantità di destrina, e sia quindi necessaria l'esecuzione di prove di confronto con vino dello stesso tipo e sicuramente genuino. Il metodo non è poi affatto applicabile nel caso dei vini dolci, i quali contengono sempre, anche dopo completa fermentazione degli zuccheri, sostanze insolubili in alcool, che dopo idrolisi riducono il Fehling ⁽²⁾.

L'esame polarimetrico del vino può dare un buon indizio sull'eventuale presenza della destrina, ma è ovvio che non può costituire da solo una prova sufficiente per dichiarare che un vino è stato alterato con destrina.

Un altro saggio per la ricerca della destrina nei vini è indicato nell'« Handbuch der Lebensmittelchemie » (2).

« 25 cm³ di vino vengono trattati con due cm³ di acetato di piombo e agitati bene. Dopo aggiunta di circa 0,1 gr. di cloruro di sodio si scalda a bagno maria per alcuni minuti e si filtra. Nel filtrato si precipita il piombo con acido solfidrico gassoso. Ad 1 cm³ del filtrato limpido si aggiungono due gocce di acido cloridrico ($d = 1,19$) e poi 10 cm³ di alcool assoluto. In presenza di destrina si ottiene subito un intorbidamento lattiginoso. Se la destrina è assente la soluzione rimane invece completamente limpida ».

Ho voluto controllare anche tale procedimento, e l'ho trovato poco sensibile, dato che il saggio è riuscito negativo con vino contenente gr. 2 di destrina per litro. Ciò dipende probabilmente dal fatto che, come dirò più avanti, l'acetato di piombo esercita una notevole azione precipitante sulla destrina. Ho potuto inoltre constatare che molta influenza ha anche il metodo adottato per eliminare dal liquido il piombo in eccesso: una soluzione acquosa di destrina all'1 ‰ trattata con acetato di piombo neutro, riscaldata per qualche minuto a bagno maria, indi spiombata con acido solfidrico gassoso, non contiene più nel filtrato alcuna traccia di destrina, mentre la stessa soluzione, trattata nell'identico modo e spiombata con soluzione satura di solfato e fosfato sodico, dà un filtrato in cui la destrina è ancora presente. Si deve per conseguenza ammettere che il solfuro di piombo all'atto in cui precipita assorba la destrina, mentre ciò non avviene con il precipitato che si forma nello spiombamento con solfato e fosfato di sodio. (Defecando il liquido con acetato basico di piombo anzichè con quello neutro, la destrina viene invece assorbita in ogni caso, qualunque sia il reattivo usato per spiombare). Secondo Fresenius e Grünhut (3) si deve sospettare della presenza della destrina nel vino, se questo s'intorbida per aggiunta di alcool. Il saggio, semplicissimo, ha valore soltanto indiziale, e la presenza della destrina deve in ogni caso essere confermata per altra via. Inoltre, anche se il vino contenesse gomma arabica si noterebbe ugualmente un intorbidamento per aggiunta di alcool.

Non mi risulta che siano stati proposti altri metodi per la ricerca della destrina nei vini. Ho perciò ritenuto interessante tentare di stabi-

lirne uno, che per comodità e precisione apparisse preferibile a quelli già noti.

Prima di descrivere il procedimento adottato, ritengo tuttavia non inutile accennare brevemente agli altri tentativi da me fatti, anche se riusciti infruttuosi, nei quali ho cercato di utilizzare alcune proprietà della destrina che la differenziano nettamente dagli zuccheri riduttori.

Come è noto, il glucosio viene profondamente decomposto dalle soluzioni alcaline anche diluite, mentre la destrina è assai più resistente all'azione degli alcali. Basandomi su questo fatto, ho trattato il vino a caldo con carbone animale, che, oltre la sostanza colorante, assorbe la destrina eventualmente presente ed anche una certa quantità di zuccheri del vino. Dopo filtrazione e lavaggio con acqua calda, ho cercato di decomporre gli zuccheri fissati dal carbone animale facendo bollire questo ultimo con una soluzione di alcali caustico, per poi ricercare con il liquido di Fehling gli zuccheri riduttori provenienti dall'idrolisi della destrina eventualmente assorbita dal carbone animale stesso. Anche con vini non contenenti destrina ho però sempre osservato, con tale procedimento, una debole ma non trascurabile riduzione del Fehling.

A differenza del glucosio, la destrina, in presenza di acido acetico libero, non riduce l'acetato di rame ⁽⁴⁾. Ho però osservato che tale riduzione è operata dal glucosio con notevole difficoltà e lentezza, e per conseguenza ho ottenuto risultati non soddisfacenti, specie nel caso dei vini dolci, per i quali la quantità di zuccheri da eliminare è molto notevole.

I risultati da me ottenuti ricercando la destrina con la nota reazione cromatica, che essa dà con lo jodio, possono invece essere considerati soddisfacenti, e formano oggetto della presente nota.

Il problema consisteva, in sostanza, nel trovare un metodo che permettesse di decolorare il vino senza alterare od assorbire le destrine eventualmente presenti, in modo da poter effettuare senz'altro sul filtrato la reazione con lo jodio.

Il carbone animale, che a caldo decolora facilmente il vino, non è adatto allo scopo perchè dalle prove eseguite è risultato che esso possiede un notevole potere assorbente anche verso la destrina. Quanto all'acetato di piombo le notizie da me trovate nella letteratura nei riguardi della

sua azione sulle destrine non erano del tutto favorevoli: secondo Stae-
deler (⁵) l'acetato di piombo dà un precipitato con la destrina in
soluzioni molto concentrate. La destrina viene invece facilmente preci-
pitata dalle soluzioni di acetato di piombo ammoniacale (⁶). Ho voluto
tuttavia provare ugualmente se l'acetato di piombo potesse essere impie-
gato al mio scopo: il risultato è stato negativo. Infatti, mentre l'acetato
di piombo neutro non è in grado di decolorare completamente il vino,
ho constatato che l'acetato basico, con il quale il vino verrebbe agevol-
mente decolorato a freddo, esercita sulle destrine una notevole azione
precipitante: soluzioni acquose di destrina all' 1 ‰, defecate con acetato
basico di piombo e poi spiombate con soluzione satura di solfato e fo-
sfato sodico, non contengono più nessuna traccia di destrina.

Buoni risultati ho invece ottenuto impiegando per decolorare il vino,
l'ossido giallo di mercurio e l'albumina d'uovo.

Il primo, che, come è noto, si usa nel saggio Cazeneuve per la ri-
cerca nel vino delle sostanze coloranti artificiali, decolora i vini rossi a
freddo senza assorbire, almeno in grado notevole, le destrine eventual-
mente presenti. Non si può però eseguire senz'altro sul filtrato la reazione
con lo jodio, perchè in tale liquido rimane sempre disciolta una certa
quantità di mercurio, che, per aggiunta della soluzione jodio-jodurata,
precipiterebbe sotto forma di joduro mercurico.

Per eliminare il mercurio ho usato, in un primo tempo, l'idrogeno
solfurato; ma il solfuro mercurico in queste condizioni tende a precipi-
tare allo stato colloidale, dando un liquido bruno di difficile filtrazione.

La precipitazione del mercurio con ammoniaca riesce invece assai
facile.

Il limite di sensibilità del metodo, che ha il vantaggio di una no-
tevole semplicità e rapidità di esecuzione, è di g. 0,6 di destrina per
litro di vino.

Risultati ancora migliori ho ottenuto impiegando albumina d'uovo.
L'ossido di mercurio infatti decolora facilmente i vini rossi, ma non
quelli bianchi, la cui sostanza colorante non ha la proprietà di for-
mare lacche insolubili con gli ossidi metallici. Inoltre, la colorazione
prodotta dallo jodio nei vini contenenti destrina trattati con ossido di
mercurio non è quella bleu-violacea, caratteristica, che si ottiene con una

soluzione acquosa pura di destrina, ma ha quasi sempre una tonalità tendente più o meno al bruno-marrone. Usando invece l'albumina questi inconvenienti vengono eliminati e si ha d'altra parte il vantaggio che il limite di sensibilità della reazione viene elevato a gr. 0,3 di destrina per litro di vino. L'esecuzione del saggio richiede però un tempo alquanto più lungo.

Nel controllare il metodo di identificazione della destrina basato sulla ricerca degli zuccheri che si formano nella idrolisi del precipitato ottenuto trattando il vino con alcool etilico, avevo notato che la maggior parte della sostanza colorante del vino passa nel filtrato alcoolico. Ho pensato perciò che avrebbe potuto essere vantaggioso operare la decolorazione del liquido che si ottiene disciogliendo in acqua tale precipitato, già privo di quasi tutta la sostanza colorante originariamente contenuta nel vino. Per effettuare tale decolorazione ho voluto provare l'impiego dell'albumina d'uovo (come è noto, un'altra sostanza proteica, la gelatina, è stata da molto tempo proposta quale decolorante nella ricerca delle sostanze coloranti artificiali nei vini).

Il liquido proveniente dalla dissoluzione in acqua del precipitato, ottenuto dal vino per trattamento con alcool, è stato anzitutto esattamente neutralizzato, onde evitare che, data la sua reazione sempre notevolmente acida, esercitasse azione coagulante sull'albumina ostacolandone quindi il potere assorbente verso le sostanze coloranti.

Tale neutralizzazione presenta anche il vantaggio che una certa quantità della sostanza colorante viene precipitata quasi subito, e può quindi essere separata dal liquido mediante filtrazione.

Il filtrato, trattato con soluzione acquosa al 10% di albumina d'uovo e quindi fatto bollire per provocare la coagulazione dell'albumina in eccesso, dà un liquido limpido e scolorato, che, se il vino in esame contiene destrina, assume con qualche goccia di soluzione jodio-jodurata una bella e intensa colorazione azzurro-violacea.

Questi due metodi di ricerca della destrina presentano il vantaggio della specificità, mentre, come ho già rilevato, il procedimento basato sulla ricerca degli zuccheri che si formano nella idrolisi del precipitato ottenuto per aggiunta di alcool al vino non è specifico della destrina, in

quanto anche la presenza della gomma arabica nel vino provocherebbe lo stesso effetto. Ma il vantaggio più notevole è certamente la loro applicabilità nel caso dei vini dolci, i quali contengono sempre, anche dopo completa fermentazione degli zuccheri, sostanze insolubili in alcool, che dopo inversione riducono il liquido di Fehling ⁽²⁾. Data la specificità della colorazione che la destrina dà con lo jodio, riesce in tal modo sempre possibile, anche nel caso dei vini dolci, la ricerca diretta della destrina.

L'applicazione della reazione con lo jodio alla determinazione quantitativa della destrina con un metodo colorimetrico deve essere senz'altro esclusa, perchè, come è ben noto, le varie destrine danno con lo jodio una differente colorazione; una di esse, l'acrodetrina, non si colora affatto.

Sono in corso prove sulla possibilità di ricercare la destrina nei vini dolci, nei quali gli zuccheri siano stati decomposti per fermentazione. E poichè, come ho già detto, i vini dolci contengono, anche dopo la fermentazione degli zuccheri, sostanze che riducono il liquido di Fehling, mi propongo di applicare anche questa volta la reazione cromatica con lo jodio.

ESECUZIONE DEI SAGGI.

a) *Con l'ossido giallo di mercurio* (per i soli vini rossi). — 50 cm³ di vino vengono agitati per un minuto a freddo con g. 5 di ossido giallo di mercurio di recente preparazione e pastoso ⁽⁷⁾.

Si lascia un po' in riposo per far sedimentare l'ossido di mercurio, indi si filtra per doppio filtro bagnato, o meglio si centrifuga. Il filtrato, ovvero il liquido ottenuto dopo centrifugazione (non importa se ancora torbido) viene reso fortemente ammoniacale. Si lascia in riposo per circa mezz'ora, poi si filtra e il filtrato si riscalda su bagno maria bollente, in capsula di porcellana, per 10-14 minuti. Si lascia raffreddare, si filtra attraverso un doppio filtro asciutto, e ad alcuni cm³ del filtrato (che deve essere limpido) leggermente acidificati con acido acetico, si aggiunge goccia a goccia una soluzione jodio-jodurata diluita (jodio gr. 0,15, joduro di potassio gr. 1, acqua fino a 100 cm³). Le prime gocce vengono

decolorate, ma le successive, se il vino in esame conteneva destrina, producono una colorazione azzurro-violetta, che per ulteriore aggiunta di jodio vira al bruno-marrone. Se invece la destrina è assente, si osserva soltanto la colorazione gialla dello jodio. Il limite di sensibilità della reazione è di gr. 0,6 di destrina per litro di vino.

b) *Con l'albumina d'uovo* (per qualsiasi tipo di vino). — 100 cm³ di vino si evaporano a bagno-maria fino al volume di 10 cm³ circa. Il residuo si travasa in un becher e si lascia raffreddare, indi, agitando continuamente, si aggiunge a poco a poco alcool a 95° fino a che non si ottiene più precipitato (occorrono circa 100 cm³ di alcool). Si lascia in riposo per due ore, si decanta il liquido limpido che sovrasta il precipitato attaccato sul fondo del becher, si lava tale precipitato versandovi sopra alcuni cm³ d'alcool a 95°, che poi si allontanano per decantazione, e lo si discioglie in 20 cm³ di acqua distillata.

Il liquido che così si ottiene è fortemente colorato ed ha reazione acida. Lo si neutralizza aggiungendovi goccia a goccia una soluzione alcalina dapprima normale, poi, verso la fine, normaldecima, operando alla tocca come nella determinazione dell'acidità totale del vino. Si lascia in riposo per circa mezz'ora, indi si filtra. Il filtrato è meno colorato del liquido primitivo perchè una parte della sostanza colorante diviene insolubile in ambiente neutro e precipita.

Si aggiungono al filtrato 3 cm³ di una soluzione acquosa al 10 %, preparata di recente, d'albumina d'uovo secca, e si lascia ancora in riposo per circa 10 minuti. Indi si riscalda il liquido su una piccola fiamma, agitando di tanto in tanto, fino ad incipiente ebollizione, poi si raffredda rapidamente mediante acqua fredda.

Si filtra e nel filtrato, che è incolore oppure debolissimamente colorato in giallo-rosa, si esegue la reazione d'identificazione della destrina, aggiungendovi goccia a goccia la soluzione jodio-jodurata. Il limite di sensibilità del metodo è di gr. 0,3 di destrina per litro di vino.

Nel caso dei vini dolci, la evaporazione del vino su bagno-maria dovrà essere assai meno spinta, per evitare che il residuo, densissimo, diventi non più miscibile con l'alcool. Sarà sufficiente a tale scopo concentrare il vino fino a 25 cm³ circa, oppure ancora di meno (fino a 50 cm³ nel caso di vini molto ricchi di estratto). Per i vini dolci tipo Moscato la quantità di albumina prescritta sopra può in qualche caso non essere

sufficiente per la decolorazione completa del liquido. In tal caso la tonalità di tinta che si produce per l'aggiunta della soluzione jodio-jodurata non sarebbe quella bleu-violacea, consueta, ma tenderebbe alquanto al bruno-marrone. Aumentando però gradualmente, mediante successivi tentativi, la quantità di soluzione d'albumina (fino a 4-5 cm³ invece di 3) l'inconveniente potrà essere facilmente evitato.

RIASSUNTO

Si riferiscono i risultati di alcune ricerche tendenti a stabilire un metodo per l'identificazione della destrina nel vino, basato sull'applicazione della reazione cromatica che la destrina dà con lo jodio.

La reazione si esegue sul vino decolorato per trattamento con ossido di mercurio giallo o con una soluzione d'albumina d'uovo.

I due procedimenti vengono confrontati con i metodi già noti, ai quali risultano preferibili per semplicità, sicurezza dei risultati e generalità d'applicazione.

SUMMARIUM

Ut agnoscendae in vino dextrinae certa quaedam constitueretur ratio innixa in chromatica dextrinae cum iodio reactione, accuratae investigationes factae sunt, quarum referentur exitus.

Reactio fit in vino quod aut oxydo hydrargyri luteo aut ovi albuminae sit decoloratum. Utraque methodus, si cum rationibus hucusque adhibitis contuleris, potior manifesto apparebit, ut quae simplicior sit eademque certiores habeat exitus et latius pateat.

Roma. — Istituto di Sanità Pubblica - Laboratorio di Chimica.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) Cfr. ISSOGLIO, « La Chimica degli Alimenti », ed. U.T.E.T., 2, 727 (1927).
- (²) « Handbuch der Lebensmittelchemie », ed. Springer, 7, 324 (1938).
- (³) Z. Anal. Chem., 60, 186 (1921).
- (⁴) BARFOED, Z. anal. Chem., 12, 27 (1874).
- (⁵) Ann., III, 26 (1859).
- (⁶) Beilstein, I, 1088 (III ed).
- (⁷) MAROTTA, Ann. Chim. Appl., 19, 148 (1929).