



Comunità di Carpi



GIOSTRA BALSAMICA



CITTÀ DI CARPI

FRANCO SATRIONI

CHIARA ELMI

LA CRISTALLIZZAZIONE NELL'ACETO BALSAMICO TRADIZIONALE

Appunti Balsamici 2

CARPI, 15 OTTOBRE 2014

FRANCO SATRIONI

ESPERIENZE E APPUNTI FATTIVI VISSUTI IN QUARANTA ANNI DI GIROVAGARE
PER ACETAIE BALSAMICHE MODENESI.

CHIARA ELMI

I CRISTALLI DELL'ACETO BALSAMICO TRADIZIONALE DI MODENA

Appunti Balsamici n.2

Trascrizione degli appunti del M° Franco Satrioni e della Dott.ssa Chiara Elmi,
illustrati nell'incontro del 15 Ottobre 2014 a Carpi in occasione della Giostra Balsamica,
sul tema *La Cristallizzazione nell'Aceto Balsamico Tradizionale* e condotto da Norberto Magnani.

A cura di Remo Sogari
Progetto Grafico Alberto Cova

Gennaio 2015

La pubblicazione non può essere riprodotta, interamente o in parte, incluse le illustrazioni e i grafici, in alcuna forma senza il permesso scritto dell'autore.

FRANCO SATRIONI

**LA CRISTALLIZZAZIONE
NELL'ACETO BALSAMICO
TRADIZIONALE**

Dal Quaderno dell'Oxologo

Esperienze e appunti fattivi vissuti in quaranta anni
di girovagare per acetaie balsamiche modenesi

Carpi, 15 Ottobre 2014

CRISTALLIZZAZIONE (Ridurre in cristalli)

Indica un processo fisico che da che mondo è mondo c'è sempre stato. E' un processo fisico, per via del quale alcuni corpi liquidi, in certe condizioni assumono la forma di cristalli, cioè prendono una forma regolare nell'atto di passare dallo stato liquido al solido.

Normalmente nella massa liquida ci sono nuclei primari che (a occhio nudo sono invisibili allo stato liquido) ma che dopo, in certe condizioni si moltiplicano e formano degli aggregati, i quali un po' per volta induriscono tutta la massa liquida (è la cristallizzazione).

Esempio

L'alimento fortemente ricco di glucosio e fruttosio (zucchero) che si accosta di più al ns. A.B.T.M. è il miele.

Noi tutti abbiamo presente il miele che acquistiamo al supermercato, sempre si presenta liquido e limpido (è stato elaborato) a volte, se abbiamo fortuna di acquistarlo direttamente dal produttore apicoltore in base al tipo di miele, qualche volta lo troviamo cristallizzato. E' un miele allo stato puro, non è stato elaborato.

Infatti il miele appena elaborato dalle api (che sono molto intelligenti) contiene zuccheri (glucosio e fruttosio) in soluzione perfetta; non cristallizza nell'alveare.

Le api sanno mantenere questo equilibrio zuccherino se ciò non fosse, quel miele è fisicamente instabile, cioè può mantenere lo stato liquido, ma può anche cristallizzare.

- I mieli più ricchi di glucosio cristallizzano più o meno rapidamente.

Viceversa

- I mieli più ricchi di fruttosio possono cristallizzare anche loro, ma molto molto lentamente

Esempio

Un miele con densità zuccherina composta da un
40% di glucosio e
un 30 % di fruttosio
cristallizza in pochi giorni

Viceversa

Un miele pregiato di acacia o corbezzolo
con un 30% di glucosio
e un 40% di fruttosio
resta allo stato liquido anche 2 anni

In tutti i modi con densità zuccherina vicino al 68-70% non c'è Cristo che tenga..

Prima o poi cristallizza

E veniamo al ns. **Balsamico Tradizionale.**

Vi ho fatto l'esempio del miele molto semplice e facile da spiegare, perché anche il ns. aceto più o meno si comporta in questo modo.

- Gli aceti con densità zuccherina al di sopra dei 70-72 ° Brix prima o poi cristallizzano.

Anche in questo caso con densità zuccherina maggioritaria verso il glucosio, a saturazione raggiunta, cristallizza rapidamente anche in 2-3 giorni, e si presenta solida, dura, quasi vetrificata.

Viceversa

- Se la quantità zuccherina è maggioritaria verso il fruttosio, a saturazione raggiunta, cristallizza molto molto lentamente anche in 2-3 anni, e si presenta morbida, es. quasi una polenta.

Nel nostro balsamico una acidità molto elevata 9-10 % può ritardare un po' il processo, ma prima o poi avviene.

A mio parere su questo argomento si sono dette e fatte tante cose esagerate. Per me non c'è nessun motivo di allarmarsi più di tanto.

La cristallizzazione è un fenomeno fisico, il quale con le conoscenze scientifiche, oggi in ns. possesso, è facilmente controllabile. Basta comportarsi correttamente nel gestire la filiera di produzione dell'A.B.T.M.
Mosto cotto -----> A.B.T.M

Un volta questo disguido nel balsamico non c'era semplicemente perché i nostri avi, anche se erano inconsapevoli delle trasformazioni biologiche-fisiche-chimiche-enzimatiche-ossidative molecolari che un mosto d'uva deve subire prima di diventare un pregiato balsamico, agivano in modo corretto e la filiera di produzione era perfetta.

E andiamo a dare uno sguardo a cosa facevano e come si comportavano, per poi fare un confronto con il ns. agire oggi.

L'agire fattivo nella ns. secolare tradizione parte da un giorno importante d'autunno, presenti padrone e contadini, con la pigiatura delle uve appena vendemmiate per la vinificazione ben mature:

- Allora il grado zuccherino faceva fatica a raggiungere il 15-16% BABO (*testimonianze scritte "Agazzotti"*).
- Pigiatura soffice (si faceva con i piedi)
- Immediatamente sugo-bucce-vinaccioli-raspi, cioè tutto il pigiato, veniva messo in capienti tini (*al tinaz*) per la prima fermentazione alcolica.
- Normalmente il pigiato riposava 12-24 ore, il tempo utile per l'alzata del cappello, cioè bucce-vinaccioli-raspi venivano a galla.
- Poi prima che iniziasse la Fermentazione alcolica sempre di buon mattino dalla spina, posta in fondo al tino, si spillava il così detto *Mosto Fiore per il Balsamico*. Era sicuramente il migliore, ma allora non superava il 15-16% di zucchero.
- Immediatamente il mosto crudo veniva messo in caldaia di rame (c'era solo quella) a cuocere, a fuoco diretto (a legna).
- A questo punto entrava in azione la *Rezdora*, la quale con la sua collaudata e sapiente pratica, governava per tutto il giorno la cottura del mosto, che si protraeva fino verso sera; in totale erano 8-10 ore al massimo.
- Fine cottura, concentrazione gradi zuccherino???... molto probabilmente sicuramente, nessuno controllava o sapeva controllare, più o meno se era calato di 1/3 molto bene, altrimenti andava bene lo stesso. Se consideriamo i 16° di partenza, più o meno si presume una densità zuccherina sui 24-25% circa (30 Brix).

Senza saperlo facevano un mosto cotto che poteva essere fermentato solo dai lieviti saccaromiceti.

TRASF / Glucosio > Alcol etilico

A fine cottura era d'obbligo levare quel mosto dalla caldaia di rame, per evitare il gusto metallico, e lo si poneva a raffreddare in recipienti di legno (*al Biganz*).

È in quelle condizioni inesorabilmente veniva innestato da batteri fermentativi (*lieviti saccaromiceti*).

A mosto freddo, anche dopo 2-3 giorni, lo si metteva in damigiana/e posta sulla calastra in cantina dove c'erano anche quelle del vino. E in breve tempo non essendo sigillato sotto vuoto iniziava a fermentare e questa fermentazione, come da sempre e per sempre, trasformava zuccheri in alcol etilico.

I grado zuccherino > in 0,6 gradi di alcol

Ma quanti gradi di glucosio veniva trasformato ?.... anche in questo caso nessuno controllava o sapeva controllare, e molto probabilmente la fermentazione si fermava o per l'arrivo del freddo, oppure quando la quantità di alcol era tale da fare terminare il processo.

Inconsapevolmente con questa fermentazione (essendo il mosto cotto poco concentrato – minore 30% Babo) calava maggiormente il glucosio rispetto al fruttosio. E a tempo debito -sicuramente in primavera- avevamo a disposizione un mosto cotto fermentato naturalmente; l'ideale per rinalzare la botte madre quando c'era, oppure la botte grossa della batteria.

Scaletta mosto

MOSTO CRUDO

ZUCCHERI 15-16% ~ BABO

∨

MOSTO COTTO Tempo cottura 8-10 ore ZUCCHERI 24-25% ~ BABO

∨

RIDUZIONE PER FERMENT. ALCOLIC ZUCCHERI 17-18% ~ BABO
> - 6 - 8% ~ = 4/5° ALCOL ETILICO

Dalla successione di questi elementi sopra descritti possiamo dire che sicuramente le loro botti madri o i barili grossi delle batterie mantenevano nel tempo basse concentrazioni zuccherine, molto più idonee a sviluppare acidità.

Da esperienza vissuta, nel girovagare per 50 anni in acetaie, le batterie vecchie le ho sempre trovate con densità zuccherine molto basse sia in testa che in coda alla batteria.

testa *coda*
17-20% Babo-----> 50-55% Babo

Barile grosso
~ 20-25 Brix -----> 60-65 Brix

Con questi parametri la cristallizzazione non esiste.

Andiamo ora a vedere il comportamento corretto che dobbiamo tenere oggi per gestire la filiera di produzione di un pregiato A.B.T.M. , onde evitare il fenomeno della cristallizzazione.

1. Le materie prime devono essere di qualità.

Se solo pensiamo che da 100 Kg d'uva oggi, tra 25 anni di lavoro ricaviamo 3 Kg di A.B.T.M. extravecchio.

Una concentrazione spaventosa.

E le strade sono due :

- Con materie prime di qualità----- concentriamo Qualità !
- Con materie prime difettose----- concentriamo Difetti !

2. Le uve coltivate esclusivamente da sempre nella ns. provincia

(Disc.Prod. D.O.P.) sono:

- Trebbiano Modenese (bianca coltivata in collina), da sempre e per sempre la migliore. Usata dagli Estensi ~ 1600. Per Agazzotti la migliore in assoluto per fare il balsamico.

Sopporta bene avversità atmosferiche, è l'ultima bianca ad essere raccolta, raggiunge con facilità anche i 20-22 % Babo.

- Trebbiano di Spagna (bianca), la più gustosa e profumata (ce n'è poca);
- Lambrusco Grasparossa (nera), coltivata in collina, l'ultima ad essere raccolta.
- Le due uve nere di pianura Lambrusco Salamino e Sorbara.

Note importanti.

Le uve usate per il ns balsamico vanno raccolte esclusivamente a mano e a maturazione massima; auspicabile un grado zuccherino superiore a 18° Babo.

Da escludere tassativamente uve poco mature, (esempio quelle di quest'anno), uve con marciumi o muffe in atto, uve con residui anticrittogamici, evitare in assoluto le uve coltivate lungo le arterie con traffico automobilistico intenso, tipo autostrade, rotonde, ecc.

3. Pigiatura soffice.

E' importante non sfibrare i raspi, non dilacerare le bucce, non schiacciare i vinaccioli, perché cederebbero sostanze tanniche, oli e fecce non desiderate.

4. Cottura del mosto.

Quanti errori commessi in passato... La fretta di fare balsamico ci aveva portato ad usare mosti superconcentrati che non potevano avere futuro, anzi distruggevano la flora batterica nelle botti madri e nelle batterie.

E tutto questo perché abbiamo:

- *usato* mosti provenienti da uve non idonee allo scopo,
- *usato* mosti crudi con grado zuccherino basso,
- *usato* mosti cotti con concentrazioni elevate 40/50 Babo, non fermentavano e non acetificavano,
- *usato* aceti di vino per dare un po' di acidità che non c'era,
- *fatto* cotture prolungate, anche di 15-20 ore e più con conseguenti concentrazioni massicce di sostanze furfurali,
- *usato* mosti strinati, affumicati, ecc. ecc.

Oggi la tradizione, l'esperienza, il buon senso, la scienza, ci indicano la strada giusta da percorrere per ottenere in cottura un pregiato mosto cotto. Non tenerne conto è un vero delitto nei confronti del ns. Balsamico Tradizionale.

Alcuni suggerimenti per la Cottura in caldaie aperte ecc. ecc.

1°. Usare mosti crudi con grado zuccherino superiore ai 18° Babo (15° Babo D.O.P.) provenienti da uve nostrane: trebbiane e lambruschi (modenesi)

2. Se è possibile usate del mosto crudo trattato con il freddo (3-5°C). Il freddo esercita una decantazione di tante sostanze che è meglio non met-

tere in cottura.

Il mosto si presenta pulito, da meno problemi nella fase di schiumatura, rende di più.

3° Schiumatura corretta poco prima di inizio bollitura, quando la massa liquida raggiunge i 95-100°C.

4° Mantenere la temperatura sui 95°C per almeno 2-3 ore... State tranquilli, non succede nulla (la caldaia è piena e il contenuto acquoso è superiore al 70%).

5° Per i meno esperti abbassate a 85°C. la temperatura dopo 2-3 ore di bollitura a 95°, per i più esperti quando il contenuto acquoso è inferiore al 70% (M.C. a 30 Brix).

6°. Non superate la concentrazione zuccherina dei 30° Babo (35 Brix); avrete meno problemi nelle fasi fermentative e di acetificazione.

7°. Non superate mai le 10-12 ore di cottura, onde evitare la formazione massiccia di sostanze furfurali; il limite max è di 0,5 mg. Per Kg. Oltre è una sostanza velenosa e cancerogena per noi e per la flora batterica.. Se rispecchiamo queste elementari regole, state certi, otterrete un pregiato mosto cotto per il vs. balsamico tradizionale.

5. Fermentazione alcolica

Anche questa fase indispensabile per il balsamico, ce l'eravamo dimenticata (la fretta balsamica...).

Il mosto cotto sterile deve essere sottoposto ad una parziale fermentazione alcolica (obbligatoria) nella quale come da sempre e per sempre ci sono lieviti che trasformano zuccheri in alcol e. (1° zuccherino ----> 0,6 alcol etilico).

E qua entra in gioco il tipo di mosto cotto che andiamo a fermentare, cioè la concentrazione zuccherina

Se un mosto cotto ha un grado zuccherino inferiore ai 30° Babo entrano in gioco i *Saccaromicedi* i quali trasformano principalmente il Glucosio in alcol. Glucosio che tanto fastidio ci dà se è maggioritario nel balsamico in particolar modo nella fase finale in quanto darebbe origine a cristallizzazioni solide.

Se invece il mosto cotto ha un grado zuccherino superiore ai 30° Babo, entrano in gioco i Zigosaccaromiceti, i quali trasformano principalmente il Fruttosio; il quale invece se rimane maggioritario dà meno fastidio nella fase finale del balsamico ed è più facile da controllare.

6. La bioossidazione acetica (*acetificazione*)

In questa fase, come da sempre e per sempre, ci sono batteri che trasformano alcol e zuccheri in acidi; i più importanti sono l'acido *Gluconico* e l'acido *Acetico*.

Teniamo presente che partiamo con tre acidi presenti nell'uva: Tartarico-Malico e Citrico, ed arriviamo alla fine del ciclo balsamico che ne abbiamo ben 12. Sono: *Tartarico-Malico-Citrico*, presenti nell'uva
Succinico-Lattico-Butirrico, che provengono dalla fermentazione
Gluconico, proviene dalla ossidazione del Glucosio
Acetico-Propionico-Formico, che si formano solo da ossidazione dell'alcol Etilico

Gluttamico, che è un aminoacido

Ascorbico, vitamina C

Ma il più importante di tutti per qualità e quantità è l'acido acetico che si ottiene da batteri (*acetobacter aceti*) solo se nella massa liquida è presente l'alcol etilico, formatosi nella precedente fase (la fermentazione alcolica).

Luigi Pasteur 1822 – 1895

Fu il primo a scoprire che l'alcol etilico prodotto da fermentazioni alcoliche veniva acetificato da un fungo unicellulare, il "mycoderma aceti" in questa sequenza di trasformazioni:

- Mosto cotto, zuccheri (glucosio, fruttosio)
- Lieviti (saccaromiceti, zigosaccaromiceti)
- Alcool etilico
- Batteri acetici
- Acidi acetici

1° di Alcol Etilico -----> 1° di Acido Acetico

Questa fase acetica noi la sviluppiamo nella botte **madre** se è presente oppure nelle due botti grosse della batteria.

7. A questo punto se abbiamo eseguito correttamente tutte queste fasi abbiamo a disposizione per le batterie un mosto acetificato povero di glucosio e ricco di fruttosio, molto più facile da gestire nelle fasi che avvengono in batteria: la maturazione e l'invecchiamento.

Altre due regole da rispettare se vogliamo fare un Divino Balsamico, dove l'acidità-il dolce-la densità- la pienezza- l'armonia sono in perfetto equilibrio, e sono le due regole più semplici d'accettare:

8. Per fare un A.B.T.M. che noi definiamo *Affinato*, dove l'aceto si presenta con profumi e sapori ben affermati, ma ancora slegati, dobbiamo aspettare minimo 12 anni.

9. Per fare un A.B.T.M. che viene definito *Extravecchio*, dove l'aceto si presenta in perfetto equilibrio, dobbiamo aspettare minimo 25 anni.

Le trasformazioni biologiche, fisiche, chimiche, enzimatiche, ossidative, molecolari, da sempre e per sempre hanno i loro tempi, che noi non possiamo cambiare.

10. Per evitare cristallizzazioni più o meno improvvise e veloci, tassativamente tenete sempre sotto controllo la densità zuccherina nei barili piccoli, non lasciatela andare oltre i 70-72 Brix.

La si tiene sotto controllo con i dovuti prelievi, i ponderati e controllati travasi e rinalzi.

Importantissime, per agire correttamente, sono le analisi delle densità, acidità e Rapporto R, fatte prima di fare il prelievo, i travasi e i rinalzi.

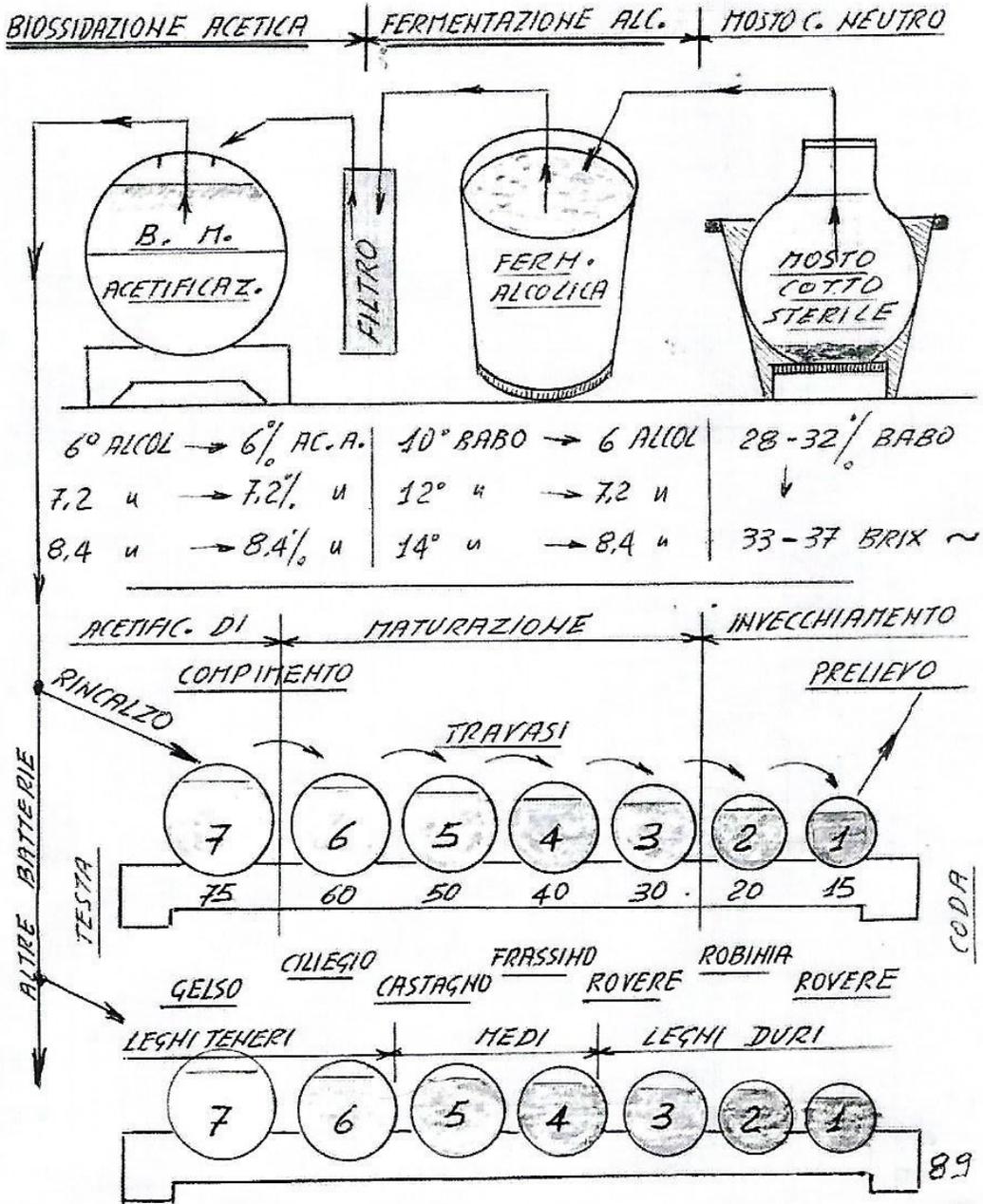
Tabella delle corrispondenze tra le principali grandezze fisiche degli aceti e dei mosti

°Briv - lettura al rifrattometro (a 20°C)	°Babo	°P ₂	Densità g/ml (peso specifico - massa volumica a 20°C)					
10	8,68	5,63	1,0390	51		43,10	28,12	1,2401
11	9,52	6,17	1,0431	52	IN	43,96	28,68	1,2461
12	10,36	6,72	1,0473	53	MAT	44,78	29,20	1,2518
13	11,18	7,26	1,0514	54		45,60	29,74	1,2577
14	12,04	7,82	1,0557	55		46,41	30,27	1,2635
15	12,86	8,36	1,0599	56		47,22	30,80	1,2694
16	13,70	8,91	1,0642	57	P. B. T. M.	48,03	31,33	1,2754
17	14,54	9,45	1,0685	58	FERMENTATO	48,87	31,88	1,2816
18	15,38	10,01	1,0729	59		49,67	32,40	1,2876
19 MOSTO COTTO	16,22	10,56	1,0773	60		50,49	32,94	1,2938
20 FERMENTATO	17,05	11,10	1,0817	61		51,27	33,45	1,2998
21	17,91	11,65	1,0862	62		52,09	33,99	1,3061
22	18,73	12,19	1,0906	63		52,90	34,51	1,3123
23	19,58	12,74	1,0952	64		53,73	35,05	1,3188
24	20,42	13,29	1,0998	65		54,52	35,57	1,3251
25	21,34	13,90	1,1049	66		55,33	36,10	1,3316
26	22,17	14,44	1,1095	67		56,10	36,60	1,3378
27	23,04	15,01	1,1144	68		56,91	37,13	1,3444
28	23,85	15,54	1,1190	69		57,73	37,67	1,3512
29	24,71	16,10	1,1239	70		58,51	38,18	1,3577
30	25,56	16,66	1,1288	71		59,30	38,69	1,3642
31	26,39	17,20	1,1336	72		60,10	39,21	1,3710
32	27,23	17,75	1,1385	73		60,88	39,72	1,3777
33	28,12	18,32	1,1437	74		61,66	40,24	1,3845
34	28,94	18,86	1,1486	75		62,44	40,74	1,3912
35	29,79	19,41	1,1537					
36	30,65	19,97	1,1589					
37	31,50	20,53	1,1641					
38	32,32	21,07	1,1692					
39	33,15	21,62	1,1744					
40	33,98	22,16	1,1796					
41	34,83	22,71	1,1850					
42	35,63	23,23	1,1901					
43	36,48	23,79	1,1956					
44	37,32	24,33	1,2010					
45	38,14	24,87	1,2064					
46	39,00	25,43	1,2121					
47	39,81	25,96	1,2175					
48	40,65	26,51	1,2232					
49	41,46	27,04	1,2287					
50	42,28	27,58	1,2344					

Table CEE - OIV (Ref. table del Regolamento CEE n° 2676/90)

2° SCHEMA DISPOSIZIONE BOTTICELLE E TRASFORMAZIONI CONSIGLIATE

IN QUESTO SCHEMA DUE TRASFORMAZIONI AVVENGONO FUORI BATTERIA



CHIARA ELMI

**I CRISTALLI
DELL'ACETO BALSAMICO
TRADIZIONALE DI MODENA**

CARPI, 15 OTTOBRE 214

Come si definisce un cristallo?

Un cristallo è una sostanza solida, i cui atomi o molecole sono ordinati nello spazio con regolare periodicità, conferendo al cristallo una forma geometrica ben definita. La disposizione spaziale degli atomi in un cristallo (struttura cristallina) avviene mediante forze di coesione che legano gli atomi a distanze geometricamente regolari, all'infinito nelle tre dimensioni dello spazio. Dalla struttura cristallina dipendono sia le caratteristiche morfologiche (abito cristallino, cioè la forma poliedrica visibile in natura), sia molte proprietà fisiche (durezza, sfaldatura, frattura, proprietà magnetiche ed elettriche, proprietà organolettiche, ecc.) di ogni cristallo.

Come si forma un cristallo in natura?

I minerali portati ad alte temperature acquistano una grande energia cinetica che consente alle loro particelle di vincere i legami e di muoversi liberamente passando allo stato fuso. Quando la temperatura si abbassa lentamente, le particelle rallentano il loro moto e si dispongono ordinatamente nello spazio secondo le reciproche forze attrattive e repulsive e formano cristalli. Se il raffreddamento è molto veloce, le particelle si dispongono disordinatamente senza assumere la forma cristallina. La formazione e successiva crescita dei cristalli avviene attraverso un passaggio di stato, che può essere:

- da liquido a solido. Ciò può avvenire per cristallizzazione da fuso (ad esempio, il quarzo, che si forma dai magmi in raffreddamento eruttati dai vulcani) o cristallizzazione da soluzione (ad esempio, il salgemma, che si forma per l'evaporazione dell'acqua marina).
- da aeriforme a solido, attraverso il processo di sublimazione (ad esempio la canfora, sostanza che si impiega negli armadi per proteggere i vestiti dalle tarme);
- da una fase solida ad un'altra fase solida; in questo caso si parla di "ricristallizzazione", ossia è un processo che porta alla formazione di nuovi cristalli e nuove specie mineralogiche partendo da fasi mineralogiche sottoposte ad alte pressioni e temperature.

La formazione di una singola particella solida, il germe di cristallizza-

zione, costituisce il punto di partenza del processo di cristallizzazione: il germe funge da agglomerante, favorendo la formazione del solido per accrescimento successivo. Quindi tutto ciò che favorisce la formazione del primo germe (nucleazione) o l'accrescimento successivo, favorisce la formazione di un cristallo (cristallizzazione) di dimensioni sempre più grandi.

Un chiaro esempio del processo di cristallizzazione è dato dal metodo di produzione del sale da cucina (salgemma, Fig. 1). La forma più antica di produzione del sale marino viene effettuata nelle saline, a partire dall'acqua di mare, che viene raccolta in vasche a bassa profondità. L'acqua di mare, evaporando naturalmente sotto i raggi solari, fa concentrare il sale che comincia a cristallizzare (germe cristallino) e si deposita sul fondo della vasca. Man mano che l'acqua evapora, la concentrazione del sale aumenta ed i cristalli di sale si accrescono.



Fig. 1
Foto storica della salina di Cervia.
Cristalli di salgemma o sale da cucina.



I cristalli dell'Aceto Balsamico Tradizionale di Modena

La cristallizzazione dell'Aceto Balsamico Tradizionale di Modena (ABTM) è un argomento sempre più sentito. Durante l'invecchiamento si assiste ad una rilevante concentrazione dei soluti per cui alcuni di essi possono precipitare dando luogo alla formazione di masse cristalline in quantità tale da essere visibili ad occhio nudo e che occupano, in alcuni casi, l'intero volume della botte contenente il prodotto più vecchio e più denso. La cristallizzazione è un effetto indesiderato che può presentarsi sia in inverno, a causa delle basse temperature, sia in estate a causa della forte evaporazione dovuta ad un aumento delle temperature. Purtroppo, la fusione del deposito cristallino spesso comporta una perdita di qualità sensoriali rispetto al prodotto di partenza.

Uno studio dettagliato sulla struttura, la morfologia e la chimica dei cristalli che compongono la massa cristallizzata consente una migliore conoscenza delle cause della formazione di masse cristalline che determinano danni oltre che qualitativi anche economici.

Lo studio sui cristalli di ABTM ha voluto dare una risposta alle seguenti domande:

1. Quali fasi compongono il deposito cristallino?
2. Come cambiano le proprietà chimico-fisiche, organolettiche e reologiche a causa della cristallizzazione?

Materiali

In totale sono stati analizzati quattro campioni di aceto balsamico tradizionale di Modena (ABTM). Ogni campione presentava una massa solida di colore bruno scuro al di sotto di ABTM molto denso. Le componenti solida e liquida sono state separate con un filtro di carta pieghettato per enologia. Una volta filtrato tutto il liquido, la massa solida è stata osservata al microscopio ottico e successivamente, constatando la presenza di cristalli prismatici, si è proceduto a definirne la natura con analisi diffrattometriche di raggi X da polveri.

I campioni con evidente deposito cristallino, offerti dalla "Consorteria dell'Aceto Balsamico Tradizionale" di Spilamberto per questo studio, sono i seguenti:

- n.1 campione di ABTM extravecchio da privato etichettato “ABTM_vaso”;
- n.1 campione di ABTM affinato destinato al commercio etichettato “ABTM_trad 2”. Il contenuto della bottiglia analizzata è una miscela della stessa acetaia (avviata negli anni ‘70) di prodotto sia extravecchio sia ABTM di oltre 12 anni. Le batterie sono state alimentate fino al 2003 con mosto cotto (prodotto dal proprietario della batteria) e aceto di vino;
- n. 1 campione di ABTM extravecchio destinato al commercio etichettato “ABTM_extra 1”, proveniente da un’acetaia avviata oltre 40 anni fa, alimentata fino al 2003 con mosto cotto ed aceto di vino. Il prodotto analizzato è una miscela di due batterie della stessa acetaia;
- n. 1 campione di ABTM extravecchio destinato al commercio etichettato “ABTM_extra 3”, proveniente da un’acetaia avviata oltre 40 anni fa, alimentata fino al 2003 con mosto cotto e aceto di vino. Il prodotto analizzato è una miscela di due batterie della stessa acetaia.

Metodi

Le conoscenze sulla massa cristallina, opportunamente filtrata, sono state acquisite avvalendosi dell’uso di diverse metodologie:

- filtraggio campioni di ABTM. I campioni di ABTM sono stati filtrati con un filtro di carta per separare la massa solida presente sul fondo delle bottiglie dalla parte liquida sovrastante. La massa cristallina è stata stesa in modo da coprire perfettamente tutta la superficie di vetrini copri oggetto.
- Microscopio ottico per osservare il colore, l’abito cristallino, le dimensioni dei cristalli che compongono la massa bruna sul fondo dei contenitori contenenti ABTM;
- Diffrazione di raggi X da polveri. La diffrazione di raggi X studia e misura gli effetti d’interazione tra un fascio di raggi X e la materia cristallina. Attraverso la diffrazione si riescono a determinare in modo non ambiguo le specie cristalline presenti in un campione. Con questa tecnica analitica, si ottiene una “radiografia del cristallo” (in termini scientifici si chiama spettro di diffrazione, o diffrattogramma) su una pellicola posta dietro al campione esaminato. Ciò che si ottiene sono informazioni inequivocabili sulla struttura intima dei materiali solidi cristallini.
- Microscopio Elettronico a scansione (SEM) permette di ottenere im-

magini tridimensionali ad alta risoluzione ($\sim 100 \text{ \AA}$) mediante scansione di un fascio di elettroni in una piccola area del campione in esame (Fig. 2). Inoltre, l'analisi dei raggi X prodotti permette di effettuare analisi composizionale ad alta risoluzione spaziale (microanalisi).

Risultati e Discussione

Le osservazioni al microscopio ottico del deposito cristallino hanno prodotto i seguenti risultati:

1. "ABTM_vaso": presenta una massa molto densa e granulosa sul fondo del recipiente composta da cristalli prismatici e tabulari trasparenti di dimensioni variabili da 0,5 mm a 1 cm, immersi in una matrice amorfa di colore bruno;
2. "ABTM_trad 2" presenta una massa gelatinosa di colore bruno con cristalli prismatici e tabulari trasparenti di dimensioni da 0,2 a 2 mm;
3. "ABTM_extra 1" presenta una massa viscosa composta da cristalli prismatici e tabulari trasparenti di dimensioni variabili da 0,5 mm a 3 mm, immersi in una matrice amorfa di colore bruno;
4. "ABTM_extra 3" presenta una massa viscosa composta da cristalli prismatici e tabulari trasparenti di dimensioni variabili da 0,5 mm a 3 mm, immersi in una matrice amorfa di colore bruno.

La matrice bruna semi-liquida, in cui sono immersi i cristalli prismatici incolori è stata analizzata con la diffrazione di raggi X ed è risultata essere non cristallina. Dato il pungente odore amaro di questo composto, si potrebbe pensare essere un accumulo di furfurali. Ulteriori analisi potranno confermare tale ipotesi.

1. Quali fasi compongono il deposito cristallino?

Le analisi diffrattometriche svolte sulla frazione cristallina, opportunamente separata dalla fase liquida per filtrazione, hanno messo in evidenza che il precipitato cristallino è rappresentato solamente da α -D-glucosio monoidrato in tutti e quattro i campioni. Il deposito cristallino del campione di ABTM affinato (ABTM_trad 2) è, invece, pressoché amorfo.

Il principale catalogo per identificare le fasi cristalline esaminate è il

“Powder Diffraction File”, ossia un archivio elettronico (e cartaceo) di schede identificative di più 300000 fasi inorganiche ed organiche. In queste schede sono contenute tutte le informazioni cristallografiche utili all’identificazione del composto analizzato. La scheda identificativa dei riflessi caratteristici del α -D-glucosio monoidrato, contenuta nell’archivio “Powder Diffraction File”, è stata utilizzata per il riconoscimento inequivocabile dei cristalli di ABTM.

In Fig. 2 sono riportate alcune immagini di cristalli di glucosio raccolte con il microscopio elettronico a scansione (SEM). Come si può notare, i cristalli dell’ABTM extravevchio (Fig. 2a) sono ben distinti l’uno dall’altro, presentano un abito cristallino ben definito e hanno dimensioni > 2 mm; mentre i cristalli di glucosio nell’ABTM affinato si presentano uniti in una massa, sono di piccole dimensioni (< 2 mm), ma con una morfologia propria dei cristalli di glucosio. La massa di cristalli osservata nell’ABTM affinato, si può considerare come un agglomerato di germi cristallini di glucosio. Con lo stesso principio di formazione del salgemma, l’evaporazione dell’acqua, oltre a far aumentare la concentrazione dell’ABTM, favorisce la formazione del primo germe cristallino di glucosio nell’ABTM e il processo di invecchiamento promuove l’accrescimento dei cristalli di glucosio.

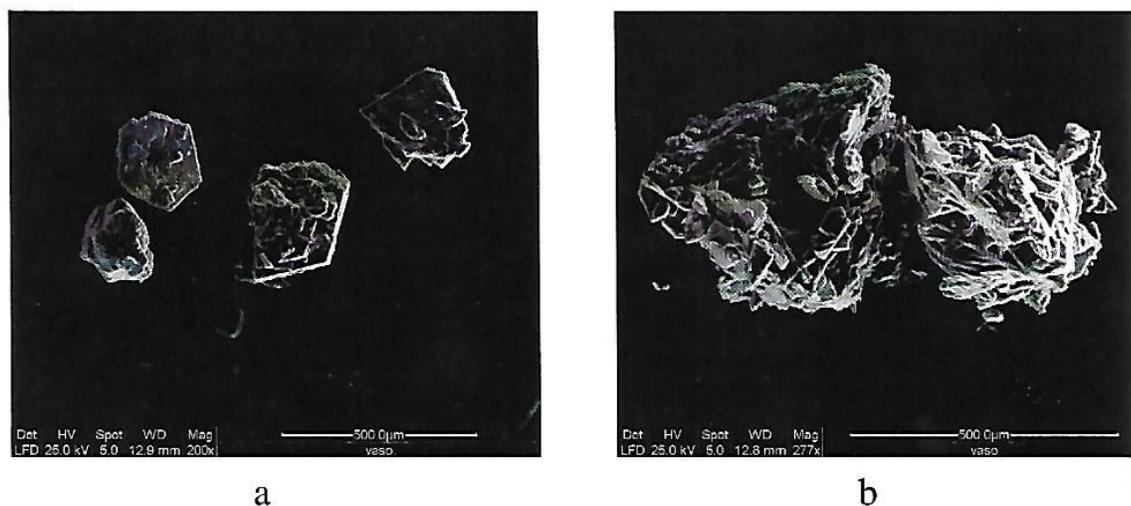


Fig. 2 Cristalli di glucosio nell’ABTM extravevchio (a); agglomerato cristalli di glucosio in ABTM affinato (b).

Il glucosio o zucchero d'uva è un carboidrato monosaccaride di formula $C_6H_{12}O_6$, detto anche destrosio, dovuto al fatto che il glucosio è destrogiro. Secondo la nomenclatura chimica ufficiale, il glucosio naturale deve indicarsi con il nome di D-glucosio. Il glucosio costituisce uno dei composti organici più diffusi in natura sia in forma libera sia in combinazione con strutture chimiche di vario tipo. È presente in quantità rilevanti nella frutta dolce e anche nei liquidi fisiologici degli organismi animali. La fondamentale importanza biochimica del glucosio deriva dal fatto che esso è la forma in cui i carboidrati vengono utilizzati dalle cellule; dalla sua trasformazione metabolica origina gran parte dell'energia di cui necessitano gli organismi animali per vivere.

Il glucosio interviene in diversi processi di fermentazione. Il glucosio viene fermentato dal lievito di birra con formazione di alcol etilico e liberazione di anidride carbonica.

Il glucosio si presenta in cristalli incolori, di sapore dolce, inferiore tuttavia a quello dello zucchero comune. Il glucosio si trova in natura nella forma destrogira (D-glucosio), ma esiste in soluzione anche come struttura ciclica in due forme α e β dette anomeri, interconvertibili una nell'altra attraverso la catena a struttura aperta del D-glucosio. Le forme α e β differiscono solo per la posizione dei gruppi $-OH$ e $-H$ legati al carbonio del gruppo carbonile (Fig. 3).

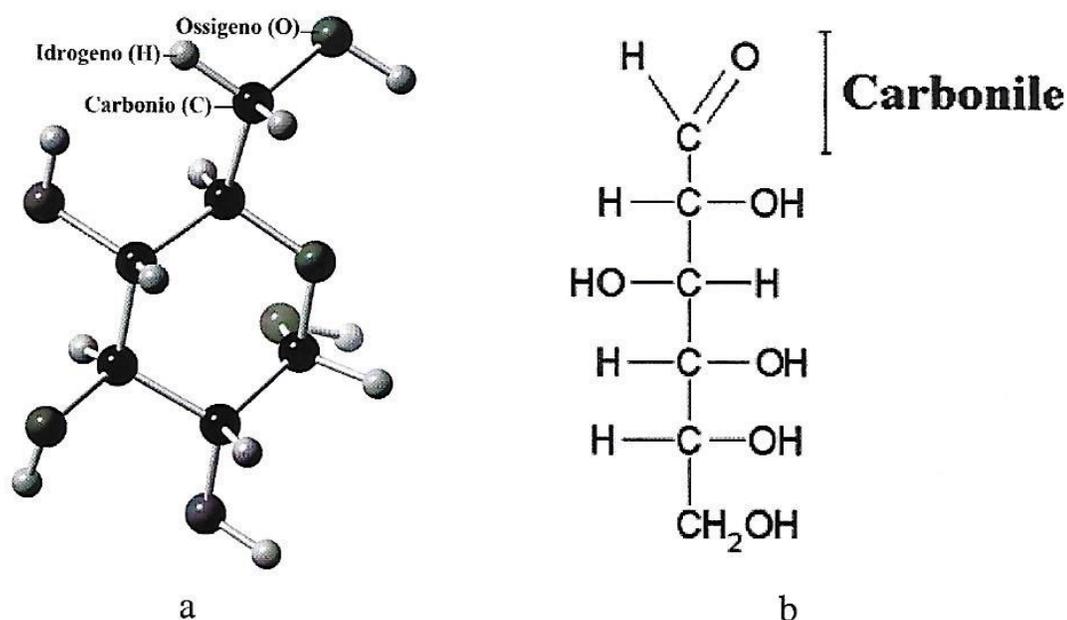


Fig. 3 Molecola dell' α -D-glucosio monoidrato (a); Catena aperta di D-glucosio, monocline (b)

2. Come cambiano le proprietà chimico-fisiche, organolettiche e reologiche dell'ABTM a causa della cristallizzazione?

Nel "Disciplinare di produzione della denominazione di origine protetta Aceto Balsamico Tradizionale di Modena" (Provvedimento del Ministero delle Politiche Agricole e Forestali (2000),

Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana n. 124 del 30 maggio 2000) sono specificati la temperatura minima di cottura del mosto d'uva a fuoco diretto in vaso aperto ($T \geq 80 \text{ }^\circ\text{C}$) e la concentrazione finale dei soluti (30-35° Brix). La concentrazione finale degli zuccheri esercita una forte pressione selettiva sui lieviti che conducono le fermentazioni (Giudici et al., 2004). La crescita dei lieviti è condizionata principalmente dal contenuto in zuccheri, dai valori di pH (legati a contenuto di acido debole) e dalla temperatura (la morte dei lieviti avviene a temperature tra 55 e 65 °C). Le fonti di carbonio preferenziali per i lieviti sono rappresentate dal glucosio, fruttosio, e mannosio. I ceppi di lieviti appartenenti al *Saccharomyces cerevisiae* fermenteranno con maggiore velocità il glucosio, mentre le specie di lieviti che meno risentono dell'aumento del grado zuccherino, sono le specie fruttosofile come *Zygosaccharomyces bailii* e *Zygosaccharomyces rouxii*. Nel mosto d'uva sono presenti prevalentemente fruttosio e glucosio in rapporto generalmente di 1:1, ma variabile in base al grado di maturazione dell'uva e all'andamento stagionale (Giudici et al., 2004). La percentuale di glucosio è maggiore rispetto a quella di fruttosio nell'uva ancora acerba, mentre il fruttosio aumenta maggiormente nell'uva matura (Giudici et al., 2006).

Come già osservato anche da altri ricercatori (Giudici et al., 2006; Lemmetti & Giudici, 2012; Gullo et al., 2002; Falcone et al., 2010), è doveroso rimarcare che concentrare il mosto oltre il dovuto comporta:

1. una eccessiva degradazione degli zuccheri (il fruttosio si degrada a temperature intorno a 100 °C, mentre il glucosio a temperature intorno a 140 °C);
2. una eccessiva evaporazione di acqua;
3. l'accumulo di sostanze nocive come i furfurali, la cui velocità di formazione aumenta al crescere della concentrazione del mosto cotto.

Inoltre, un mosto ad alta concentrazione di zuccheri inibisce l'attività dei lieviti e dei batteri acetici (*Acetobacter*). La conseguenza inevitabile è che

tutti i microrganismi finiscono per soccombere e si assiste alla cristallizzazione del glucosio che non viene elaborato dai lieviti e dai batteri.

Alla luce di quanto esposto e dai risultati raccolti in questo studio, si può concludere che l'uso di mosti troppo concentrati, l'alta concentrazione degli zuccheri, le temperature di cottura $\geq 100^{\circ}\text{C}$ e la bassa disponibilità di acqua libera nel mosto cotto, favoriscono la formazione del deposito di glucosio cristallino durante il processo di invecchiamento.

Note conclusive

Il quadro delineato dallo studio sulla cristallizzazione dell'Aceto Balsamico Tradizionale di Modena può essere riassunto nei seguenti punti chiave:

1. È ben noto che il glucosio precipita a temperatura ambiente (25°C) da soluzioni acquose concentrate formando cristalli. Ciò fa riflettere sui benefici offerti dall'utilizzo di mosti eccessivamente concentrati. L'alta concentrazione del mosto cotto di partenza determina, infatti, una elevata concentrazione di glucosio rispetto al fruttosio. Il fruttosio è una specie più termolabile (si decompone completamente a $T = 100^{\circ}\text{C}$), rispetto al glucosio che si decompone a temperature maggiori ($T = 146^{\circ}\text{C}$). Inoltre, come osservato da diversi ricercatori (Giudici et al., 2004; Giudici et al. 2006), mosti cotti altamente concentrati inibiscono la fermentazione alcolica, perché esercitano una pressione selettiva troppo forte anche per le specie di lieviti che meno risentono dell'aumento del grado zuccherino, come le specie di lieviti fruttosofile *Zygosaccharomyces bailii* e *Zygosaccharomyces rouxii*. La conseguenza inevitabile è che tutti i microrganismi finiscono per soccombere determinando una grave perdita di qualità, fisiche, chimiche ed organolettiche nell'ABTM. Dai risultati ottenuti in laboratorio da Giudici et al. (2004) in similmosto, è stato dimostrato che quelli con più elevate percentuali di fruttosio sono i più stabili;

2. La concentrazione degli zuccheri nel mosto cotto influenza la disponibilità di acqua libera nel sistema, cioè dell'acqua non legata naturalmente negli acini di uva. Maggiore è la concentrazione del mosto cotto, minore è la disponibilità di acqua libera. L'acqua libera è un parametro da non sottovalutare, perché influenza la sopravvivenza e la riproduzione dei microrganismi durante il processo di fermentazione. Inoltre, la velocità di

- formazione di sostanze nocive come i furfurali è fortemente dipendente dalla diminuzione della quantità di acqua libera;
3. il rapporto degli zuccheri è strettamente dipendente dal tipo di lievito che conduce il processo fermentativo e dalla quantità di zuccheri già presente nel mosto cotto. I ceppi appartenenti al *Saccharomyces cerevisiae* fermenteranno con maggiore velocità il glucosio, mentre le specie di lieviti che meno risentono dell'aumento del grado zuccherino, sono le specie fruttosofile come *Zygosaccharomyces bailii* e *Zygosaccharomyces rouxii*. Se l'alta concentrazione del mosto cotto di partenza determina una elevata concentrazione di glucosio rispetto al fruttosio, le specie di lieviti fruttosofili meno soggetti all'aumento del grado zuccherino fermenteranno tutto il fruttosio disponibile, causando più facilmente la cristallizzazione di glucosio;
 4. l'alta concentrazione del mosto cotto favorisce la formazione di sostanze nocive quali i furfurali. A temperatura ambiente, i furfurali si presentano come liquido bruno dall'odore amarognolo, di mandorla. Questi composti derivano dalle reazioni di Maillard e di caramellizzazione, a cui sono sottoposti gli zuccheri durante la cottura del mosto a temperature superiori i 100 °C in limitata presenza di acqua libera;
 5. l'alta concentrazione finale dei soluti nel prodotto della botticella più piccola è fortemente dipendente anche dalla quantità di ABTM prelevato annualmente, dalla pratica del rinalzo, dalla velocità di evaporazione dell'acqua contenuta nell'ABTM

Bibliografia

- Giudici P., Pulvirenti A., De Vero L., Landi S. (2004) Cristallizzazione dell'Aceto Balsamico Tradizionale. *Industrie delle Bevande*, 33, 426–429
- Giudici P., Gullo M., Solieri L., De Vero L., Landi S., Pulvirenti A., Raineri S. (2006) Le fermentazioni dell'aceto balsamico tradizionale. *Edizioni Diabasis*
- Gullo M., Pulvirenti A., De Vero L., Sanarico D., Antonelli A., Masini G., Giudici P. (2002) Cristallizzazione dello zucchero nell'aceto balsamico tradizionale come conseguenza della conduzione della batteria. *Atti del Convegno "Evidenze sperimentali sul processo di produzione dell'Aceto Balsamico Tradizionale"*, pp.21–26

Gullo M., Caggia C., De Vero L., Giudici P. (2006) Characterization of acetic acid bacteria in “Traditional Balsamic Vinegar”. *International Journal of Food Microbiology*, 106, 209–212

Falcone P.M., Tagliazzucchi D., Verzelloni E., Giudici P. (2010) Sugar conversion induced by the application of heat to grape must. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 8680–8691.

Lemmetti F. & Giudici P. (2012) L’aceto balsamico tradizionale. Manuale di produzione. Edagricole.

FONTI ICONOGRAFICHE

Figura 1a. da: <http://www.romagnagazzette.com/2012/07/15/la-rota-del-sale-a-cervia-lo-storico-viaggio-con-loro-bianco-spettacoli-e-magia/>

Figura 3a. la fonte della figura è “CrystalMaker Structures Libraries”, da “CrystalMaker for Windows”, software per la modellizzazione grafica delle strutture cristalline.

Figura 3b. da: Schiavello M. & Palmisano L. (2002) *Fondamenti di Chimica*. EdiSES srl, Napoli

Modena, 28 dicembre 2014

