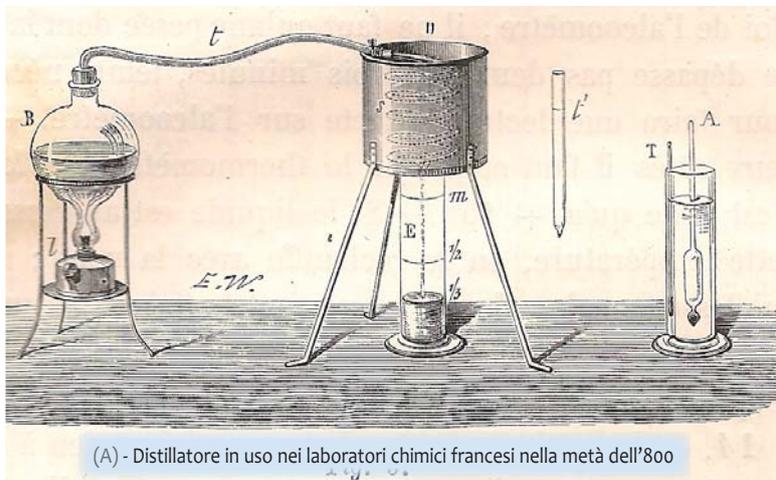


PRIME TAPPE NELLA STORIA DELLA DETERMINAZIONE DEL GRADO ALCOLICO

Enzo Cagnasso, Annibale Gandini

La valutazione del contenuto alcolico dei vini e dei distillati (comunemente indicato con l'espressione gradazione alcolica a cui, oggi, si preferisce quella di titolo alcolometrico) è sempre stata un obiettivo che ha caratterizzato l'interesse del mondo scientifico, dei tecnici, degli operatori commerciali e, non ultimo, quello dei sistemi tributari di molte nazioni.



(A) - Distillatore in uso nei laboratori chimici francesi nella metà dell'800

Le esigenze commerciali, e sicuramente anche quelle di tipo fiscale, oltre alla crescente consapevolezza dei risvolti tecnologici che il titolo alcolico esercita, genereranno molteplici ricerche sull'argomento soprattutto in Francia (il paese viticolo allora più importante e sviluppato). I lavori coinvolsero anche figure eminenti della scienza

Dalle origini al 1600

L'interesse per l'alcool (o alcol) o etanolo, secondo la nomenclatura chimica, è associato inizialmente all'attività alchemica. Secondo le ricerche svolte da vari studiosi, tra cui P.E. Marcellin Berthelot e Edmund Oscar von Lippmann, l'alcol fu ottenuto per la prima volta nel XII secolo molto probabilmente in Italia. In un testo del XIV secolo si fa riferimento ai distillati alcolici decantandone le virtù farmaceutiche e indicandoli con l'espressione *aqua vitae* (da cui l'attuale termine acquavite). Invece, fu l'alchimista per antonomasia, Teofrasto Paracelso (1493-1541) ad attribuire, con una certa arbitrarietà, al distillato di vino il termine alcool, per sottolineare la quintessenza, la parte più nobile del vino stesso. Il termine alcool aveva, infatti, un significato generico assegnato alle sostanze impalpabili. Come riporta l'Enciclopedia Italiana Treccani, l'origine etimologica del termine deriva dall'arabo "al-koél" (dove al- è l'articolo), che designa la polvere finissima e impalpabile del solfuro d'antimonio (oppure del solfuro di piombo, cioè la galena) che veniva utilizzata come colorante cosmetico per gli occhi in miscela con l'acqua. Altra possibile origine, sempre dall'arabo, parrebbe essere "al-ghul" che significa spirito.

Parallelamente all'ottenimento dell'alcol per distillazione vengono anche proposti saggi per valutare la bontà del distillato come attestano più mano-

scritti tra cui quelli di Raimondo Lullo (1232-1315) (De Marco, Lecci, 1975). Tra questi ricordiamo la prova di combustione (che consiste nel valutare il residuo di acqua dopo la combustione stessa) o della goccia di olio che si deposita in fondo nel caso di distillati ben rettificati. Saggi empirici, ma ritenuti validi se nel 1670 la prova della goccia d'olio veniva adottata in un regolamento del regno di Spagna. Tra i saggi singolari si ricorda ancora quello della polvere pirica (*gunpowder test*), impiegato verosimilmente a cavallo tra il XVI e il XVII secolo e basato sulla capacità dell'acqua di solubilizzare il nitrato di potassio inibendo la reazione esplosiva del prodotto (De Marco e Lecci, 1975; Jensen, 2004).

Chiaramente questi saggi erano poco idonei per lo scopo e, soprattutto, inadeguati rispetto all'evoluzione scientifica e tecnologica che prenderà impulso con la rivoluzione industriale e che, a partire dall'Inghilterra, contagerà l'Europa e il nuovo mondo.



(A) - Joseph Louis Gay-Lussac

di allora il cui nome, almeno per i meno giovani, è spesso riecheggiato tra i banchi di scuola e nei laboratori chimico-enologici frequentati.

1700 - 1800

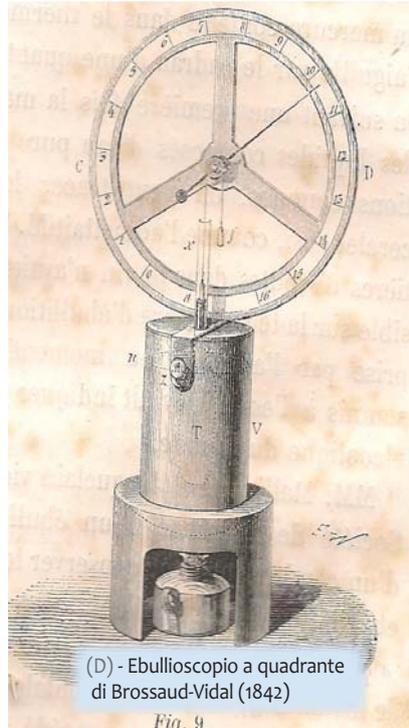
Nel '700 l'analisi chimica fa spesso ricorso a caratteristiche fisiche della materia come la densità. Con la distillazione (A) è possibile separare l'alcol, come miscela idroalcolica, dagli altri componenti del vino. La densità della miscela binaria ottenuta è allora riconducibile alla sua composizione. Un primo approccio avviene nel 1718 da parte di Geoffroy Cadet (1685-1752) che propone un metodo per determinare il contenuto di alcoole del vino basato sulla distillazione (De Marco e Lecci, 1975), ma successivamente giudicato troppo complesso. Negli anni seguenti si cimenta nella soluzione del problema anche il chimico Antoine Baumé (1728-1804) che propose un nuovo tipo di distillatore e la determinazione del grado alcolico mediante l'uso di un areometro del tipo a peso costante da lui inventato (1768) che ancora oggi trova applicazione in diversi settori.

Lo sviluppo del metodo densimetrico per la determinazione del titolo alcolometrico raggiunge un livello notevole con i lavori di Joseph Louis Gay-Lussac (1778 - 1850) (B). Su incarico del Governo Francese realizza delle tabelle di correlazione tra la densità relativa (rispetto all'acqua) a 15 °C e la composizione di

miscela idroalcoliche espressa come concentrazione volumica dell'etanolo presente. Le stesse sono, inoltre, corredate di tabelle correttive per le differenze determinate dalle variazioni di temperatura (Castino, 2005). La novità introdotta da Gay-Lussac, di riferire la densità relativa a rapporti volumetrici e non ponderali, si è rivelata la soluzione più adatta per le applicazioni pratiche e commerciali. Le misurazioni densimetriche vengono eseguite con un apposito areometro definito "alcolometro" di Gay-Lussac. L'elevata accuratezza raggiunta nelle misure sperimentali fecero dell'alcolometro di Gay-Lussac lo strumento ufficiale dell'*Administration des Contribution Indirectes* fin dal 1824, successivamente le tabelle vennero rettificcate solo nel 1884, ma con lievi correzioni dovute ad una differenza minima riscontrata nella densità relativa dell'etanolo utilizzata da Gay-Lussac (0,7947 anziché 0,79433) (Jaulmes, 1951).

Altri ricercatori hanno sviluppato altri alcolometri come quello di Tralles (1811), che trovò diffusione in Germania e venne adottato come alcolometro ufficiale del Regno d'Italia nel 1880 (Meloni, 1951). Questo areometro è tarato a 60 Fahrenheit (15,56 °C).

Lo sviluppo degli alcolometri però non risolve il problema dell'applicazione pratica nelle cantine. Il contesto del periodo è molto diverso da quello attuale: l'attrezzatura necessaria è, per il



(D) - Ebulloscopio a quadrante di Brossaud-Vidal (1842)

tempo, complessa e intrasportabile, e presente solo in pochi laboratori attrezzati. Infine, non si possono sottovalutare le problematiche, legate a oggettive difficoltà nelle comunicazioni dell'epoca, che risultarono un ulteriore ostacolo per gli operatori del settore.

Una soluzione sembra derivare da un'altra proprietà fisica: la temperatura di ebollizione (T_e). Questo parametro, riferito ad una miscela idroalcolica, è ben definito essendo compreso nell'intervallo tra le temperature di ebollizione dei due componenti puri e caratterizzato da una dipendenza non lineare della T_e dalla composizione relativa della soluzione. La prima applicazione venne proposta da un fisico danese Federico Græning (1823) che ipotizza un impiego diretto del vino senza distillazione preventiva. Le condizioni operative non sono adeguate mancando totalmente un sistema di condensazione dei vapori. Nel 1833 Tabarié (un medico di Montpellier) brevetta uno strumento definito "Enoscopio centesimale" costituito da un bollitore fornito di un condensatore ad acqua e da un termometro per misure accurate della temperatura (C).

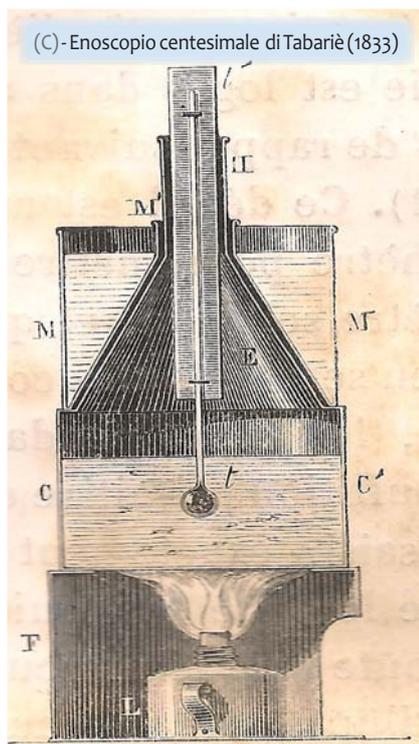
L'interesse per la problematica è notevole e, negli anni successivi, coinvolgerà vari studiosi con soluzioni ancora imperfette ma, a volte, estrose quanto ingegnose. Oltre all'apparecchio di Tabarié, nel *Traité théorique et pratique du travail des vins* di Maumené (1874) (Mamené E., 1874), ne vengono citati

altri tra cui lo "enoscopio a quadrante" dell'abate Brossard-Vidal (1842) e il "termometro alcolometrico" proposto da Conaty (1847).

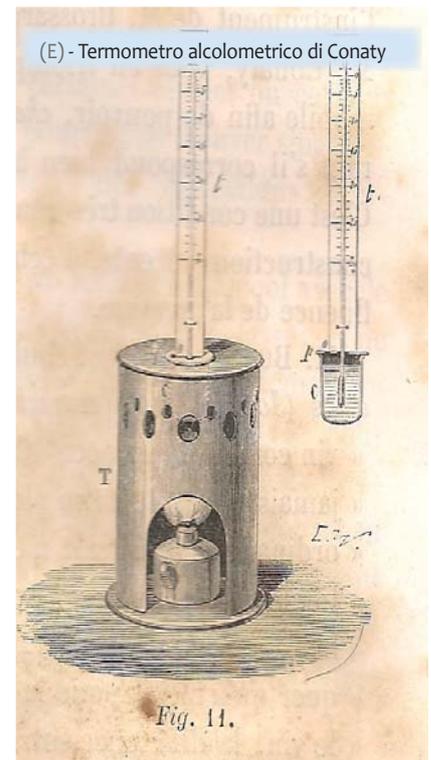
Gli strumenti proposti non sembrano la risposta idonea alle esigenze di semplicità necessarie per una loro diffusione. L'ebullioscopio a quadrante (D) appare ingegnoso ma complesso, la mancanza di un condensatore dei vapori rende, di fatto, quasi impossibili letture accurate se non per pochi secondi a causa dell'innalzamento della temperatura che ne consegue. Inoltre, la correzione dell'effetto della pressione richiedeva l'uso di un barometro esterno allo stesso strumento.

Il termometro alcolometrico di Conaty del 1847 (E) sembra derivato da quello di Tabarié a cui erano state apportate alcune migliorie costruttive indicate dal chimico scozzese Andrew Ure (1778-1857). Due aspetti innovativi caratterizzano questo strumento: la scala associata al termometro fornisce direttamente il contenuto alcolico e viene prospettata la taratura dello strumento con acqua per fissare il punto zero della scala in funzione della pressione atmosferica. Purtroppo, nei modelli successivi, quest'ultima innovazione viene abbandonata ritenendosi l'effetto della pressione trascurabile.

Attualmente si è ben consci dei punti critici del metodo ebullimetrico che possiamo così riassumere: il vino contiene al-



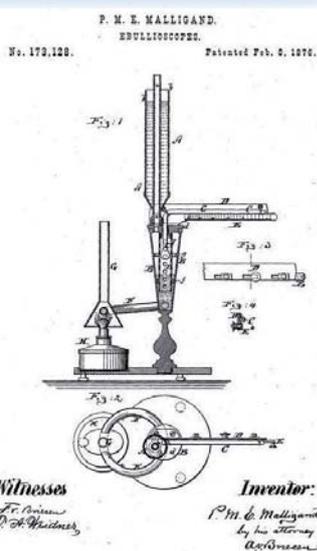
(C) - Enoscopio centesimale di Tabarié (1833)



(E) - Termometro alcolometrico di Conaty

tri soluti oltre all'etanolo che influenzano il punto di ebollizione; la pressione a cui si opera non è costante e anche diversa da quella di riferimento (1 atm); durante l'ebollizione di una miscela di liquidi volatili, come ben evidenziato dalle curve di equilibrio liquido-vapore, i vapori si arricchiscono del componente più volatile e la T_e della soluzione si innalza. Tutto ciò condiziona l'efficienza di uno strumento ebulliometrico. Queste problematiche trovano una parziale soluzione con lo strumento di Malligand (1874). Questo ebulliometro deriva dal perfezionamento di quello dell'abate Brossaud-Vidal. Quest'ultimo muore nel 1863 dopo aver predisposto altri prototipi che non avranno mai un vero successo. Il signor Malligand, importante commerciante di vini, si cimenterà per oltre 10 anni nell'opera di perfezionamento dello strumento, coinvolgendo anche fisici di fama e tecnici rinomati per le loro capacità, riuscendo a presentare nel 1874 un modello alla *Académie des sciences* di Parigi che viene giudicato positivamente, riscontrando un errore massimo nei vini secchi di 1/6 di grado alcolico che si riduce in molti casi a 1/20 di grado. Il nuovo ebulliometro (F) appare robusto, con un condensatore dei vapori a manicotto, con un sistema di riscaldamento indiretto a ricircolo mediante termosifone e, soprattutto, di facile trasporto. La scala alcolometrica, di cui non è mai stato chiarito come sia stata definita, presenta delle anomalie probabilmente ascrivibili all'impiego di tabelle alcolometriche del *Laboratoire Municipal de Paris* risultate errate (Ribereau-Gayon e Peynaud, 1958).

(F) - Schema dell'ebulliometro di Malligand (US Patent, 1876)



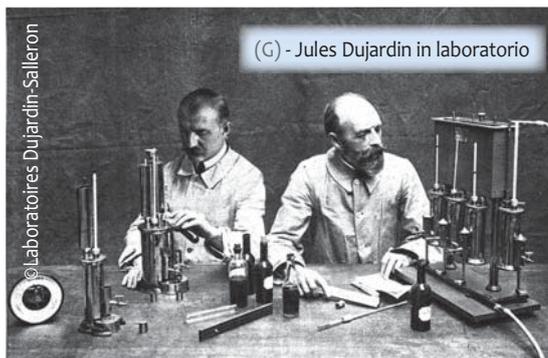
L'ebulliometro Malligand in breve tempo, grazie alla semplicità d'impiego e all'adeguata accuratezza per fini tecnologici e commerciali, raggiungerà una fama e diffusione generalizzata in tutti i Paesi viticoli, primato che manterrà fino a poche decine di anni orsono.

Negli anni successivi, sempre in Francia, appare un altro ebulliometro, il Salleron (1884), che nel primo prototipo presenta ancora alcuni inconvenienti che verranno risolti nel nuovo modello Dujardin-Salleron (1891) con il tipico termometro verticale ma che nella sostanza presenta molte similitudini con il Malligand (G, H).

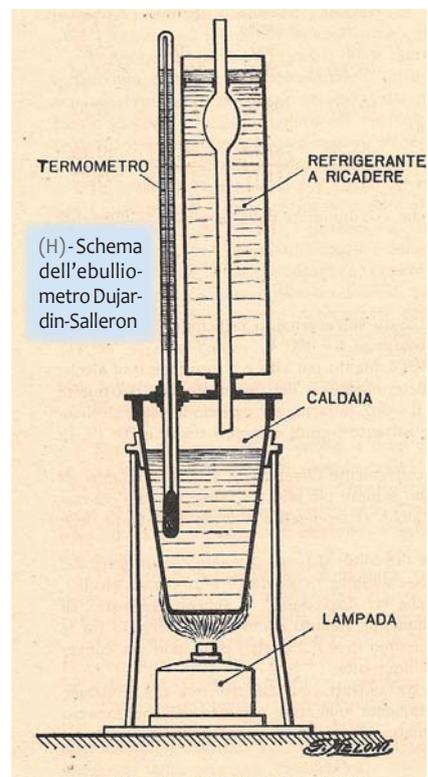
Il Malligand è assurto a stereotipo dell'ebulliometro e ha segnato la storia dell'enologia, favorendo e accompagnando lo sviluppo della tecnologia enologica e il commercio dei vini soprattutto nelle piccole realtà produttive.

Il metodo ebulliometrico presenta dei limiti di fondo che sono stati ben evidenziati dai molti studiosi che hanno affrontato il problema. Rilevanti sono stati i contributi italiani tra cui quelli di De Astis, Pratolongo, Procopio e Paronetto. Il Pratolongo (1921) con varie ricerche ha sviluppato una razionalizzazione degli aspetti concettuali del metodo e di quelli di tipo costruttivo (Pratolongo, 1921). In particolare, ha evidenziato come i diversi soluti, presenti nel vino, possano spiegare una diversa influenza sul punto di ebollizione delle soluzioni idroalcoliche. Alcuni mostrano un comportamento normale (la soluzione rispetta la legge di Raoult) quali i sali e vari acidi organici fissi, mentre altri (glucosio, fruttosio, acido acetico e lattico) mostrano l'effetto opposto di abbassamento della temperatura di ebollizione. In generale si nota una tendenza alla compensazione degli effetti delle diverse sostanze nei vini con titolo alcolometrico compreso nell'intervallo 3-12% vol, per questi vini la misura ebulliometrica risulta sufficientemente accurata.

Come si è già detto la fortuna del Malligand è stata quasi "virale" e ha stimolato non pochi emuli in tutta Europa, alcuni modelli presentano anche dei miglioramenti ma non sono riusciti a scalfire la fama raggiunta dal Malligand. Per il particolare interesse ricordiamo gli ebulliometri multipli con riscaldamento della ditta Bullo.



Oggi l'ebulliometria enologica riveste un ruolo ormai marginale nel campo del controllo dei vini ma, come dimostrato da ricercatori italiani, questa apparecchiatura può essere un valido strumento per la didattica laboratoriale in campo chimico-fisico (Benedetti e Montalbano, 2014).



La densimetria e l'ebulliometria hanno tracciato la storia della determinazione del titolo alcolometrico negli ultimi due secoli. Negli ultimi quarant'anni si sono affiancate nuove tecniche analitiche strumentali di particolare interesse: queste insieme alle tecnologie informatiche hanno rivoluzionato completamente le prospettive del controllo analitico dei vini, però questa è un'altra puntata!

Bibliografia completa su www.viten.net

Enzo Cagnasso, Annibale Gandini
Università di Torino, DISAFA - sede di Alba
enzo.cagnasso@unito.it