



LAFFORT – INFO

NUMERO
46
MARZO/APRILE
2006



Utilizzo enologico del Dimetildicarbonato (DMDC)

Il dimetildicarbonato, il cui impiego nei vini è stato di recente permesso dall'Unione europea, pur avendo una conosciuta casistica di utilizzo su altri alimenti, è poco conosciuto dagli operatori dell'enologia. Si tratta fondamentalmente di un antisettico utilizzabile per garantire la stabilità microbiologica finale dei vini

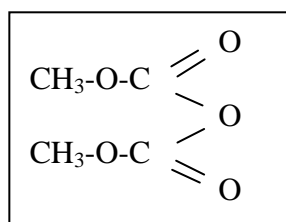
La recentissima emanazione del dispositivo CE n° 643 del 27 aprile 2006 ha fissato i limiti e le condizioni (che il regolamento CE n° 2165 del 20 dicembre 2005 aveva lasciato "da determinare") relative all'utilizzo del dimetildicarbonato (DMDC) nei vini.

Ci è parso dunque di indubbio interesse affrontare l'argomento nei suoi diversi aspetti.

Approfondire cioè, da un lato la conoscenza del composto come tale nei suoi caratteri fondamentali; dall'altro evidenziarne le peculiari modalità di utilizzo ed applicazione in enologia.

Il dimetildicarbonato: caratteristiche chimico-fisiche

Il dimetildicarbonato (DMDC, dimetilestere dell'acido dicarbonico, dimetilpirocarbonato, E 242), peso molecolare 134,09 – formula bruta $C_4H_6O_5$ – è rappresentato dalla formula di struttura riportata a lato



A pressione atmosferica e 20 °C di temperatura si presenta liquido, incolore, con leggero odore pungente.

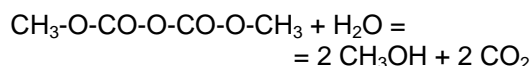
Non estremamente volatile (pressione di vapore 0,07 KPa a 20 °C), massa volumica 1,25 g/cm³, punto di solidificazione 17 °C, è caratterizzato da

tendenza al surraffreddamento (overcooling); a pressione ordinaria bolle a 82 °C.

Infiammabile, punto di infiammabilità (flash point) 85 °C, per l'uomo è irritante per contatto con la pelle, moderatamente tossico per ingestione ed altamente tossico se inalato.

Cinetiche di degradazione ed attività

A contatto con il vino il DMDC si idrolizza abbastanza rapidamente (da 5 a 7 ore a seconda della temperatura) secondo una reazione principale che porta alla formazione di 2 moli di metanolo e 2 moli di anidride carbonica per mole di dimetildicarbonato immessa, secondo lo schema



Altre reazioni secondarie ipotizzabili nel processo di degradazione del DMDC – molto meno favorite dai fattori compositivi e di pH del vino – possono essere le seguenti:

DMDC + R-OH ---> metil-etil-carbonato

DMDC + NH₃ ---> metil-carbammato

DMDC + Amminoacido ---> derivato metossicarbossilico

Da un punto di vista prettamente quantitativo la serie di reazioni secondarie sopra riportate porta alla formazione di quantità apprezzabili di prodotto solo nel caso del metil-etil-carbonato: detto composto, nelle quantità in gioco, non ha fatto rilevare, durante i test svolti, effetti negativi di alcun genere.

Per quanto riguarda più in dettaglio il metil-carbammato ed i derivati metossicarbossilici i livelli risultano, nelle prove fin'ora eseguite, posizionati al di sotto della soglia di rilevabilità.

L'azione antimicrobica a largo spettro del DMDC si esplica nei confronti di lieviti, miceti e batteri ed è ascrivibile all'attività della sostanza come tale, prima dell'idrolisi.

Tale potere antisettico risulta essere fortemente correlato alla reattività del dimetildicarbonato nei confronti delle proteine, interverrebbe quindi sui microrganismi per inattivazione enzimatica.

Uno dei meccanismi proposti indicherebbe una azione di metossicarbossilazione della funzione istidinica nella gliceraldeide-3-fosfato-deidrogenasi e nell'alcol-deidrogenasi.

Valutazione del contenuto in metanolo a seguito del trattamento

Data la reazione di idrolisi che coinvolge il DMDC immesso in un substrato acquoso, un importante aspetto, da considerare con estrema attenzione, è certamente quello relativo al residuo in metanolo determinato dal trattamento con dimetildicarbonato, considerata la tossicità dell'alcol metilico ed i limiti di legge in vigore.

Grosso modo, in termini ponderali, i quantitativi di alcol metilico prodotti per idrolisi sono valutabili in 47,8 g di metanolo per 100 g di DMDC utilizzato: ad una dose massima legale di dimetildicarbonato nel vino pari a 200 mg/L il contenuto di metanolo nel prodotto trattato viene accresciuto di 95,6 mg/L (circa 0,121 mL/L).

Secondo la legislazione italiana (Dpr N° 162/1965, art. 23) il limite massimo in alcol metilico, per i vini destinati alla vendita, è fissato in "0,25 ml per i vini rossi ed in 0,20 ml per i vini bianchi, per ogni 100 ml di alcol complessivo".

In pratica (ed è la condizione più sfavorevole) un vino bianco a 10% vol commercializzato in Italia può, a norma di legge, contenere al massimo 0,20 mL/L di metanolo, pari a 158,4 mg/L di tale alcol.

Le normali pratiche di vinificazione determinano un contenuto medio in metanolo compreso tra i 60 ed i 150 mg/L; i quantitativi inferiori si riferiscono ai vini bianchi, quelli superiori ai vini rossi.

Dai dati suesposti si può dedurre come il trattamento con DMDC, alle dosi medie tecnologicamente indicate (100-150 mg/L), vada necessariamente valutato e calibrato con estrema cura, in modo da non determinare livelli complessivi di metanolo che possano superare i limiti stabiliti dalle normative, particolarmente attente all'aspetto, vigenti in Italia. A titolo esemplificativo si riportano in **Tab.1** le quantità teoriche di alcol metilico risultanti per idrolisi in funzione della dose di DMDC utilizzata nel vino.

Per estrema chiarezza pare opportuno qui ribadire che i quantitativi di metanolo calcolati, derivanti dall'aggiunta di DMDC effettuata, vanno, nella pratica, **sommati a quelli già naturalmente presenti nel vino prima del trattamento**; il totale ottenuto, riferito all'alcole complessivo del vino immesso al consumo, va considerato in rapporto al limite fissato dalla norma citata a riferimento (Dpr N° 162/1965, art. 23).

Dose DMDC (mg/L)	Metanolo risultante da idrolisi	
	(mg/L)	(mL/L)
50	23,90	0,030
65	31,07	0,039
80	38,24	0,048
95	45,41	0,057
110	52,58	0,066
125	59,75	0,076
140	66,92	0,085
155	74,09	0,094
170	81,26	0,103
185	88,43	0,112
200	95,60	0,121

Tab.1: Quantità teoriche di alcol metilico risultanti per idrolisi in funzione della dose di DMDC utilizzata.

Analisi dell'efficacia, condizioni di utilizzazione, precauzioni d'uso

Dal punto di vista della legislazione il recentissimo Regolamento Ce n° 643 del 27 aprile 2006 ha precisamente fissato ambiti e limitazioni di utilizzo del dimetildicarbonato per i vini, nei termini che si possono in questo modo riassumere:

- Quantitativo massimo stabilito pari a 200 mg/L; assenza di residui della sostanza come tale nel prodotto immesso sul mercato.
- Il dimetildicarbonato può essere aggiunto al vino esclusivamente al fine di garantire la stabilizzazione microbiologica del vino in bottiglia contenente zuccheri fermentescibili.
- L'aggiunta deve essere effettuata solo poco prima dell'imbottigliamento.
- Possono essere sottoposti a tale trattamento soltanto i vini aventi un tenore di zucchero pari o superiore a 5 g/l.
- Il prodotto utilizzato deve rispettare i requisiti di purezza stabiliti dalla direttiva 96/77/CE.
- Il trattamento deve essere indicato nel registro di cui all'articolo 70, paragrafo 2, del regolamento (CE) n. 1493/1999.

Acquisiti gli aspetti più strettamente legislativi occorre riferire che numerose sperimentazioni, riportate da diversi Autori, hanno da tempo provato l'efficacia sterilizzante del DMDC, anche a concentrazioni molto basse, nei confronti di lieviti e batteri. L'azione è sinergica a quella dell'anidride solforosa, e si esplica pertanto in maniera ottimale, particolarmente nei vini, in presenza di un livello di 20-25 mg/L di SO₂ libera.

Alcuni accorgimenti di importanza fondamentale sono da tenere comunque sempre in considerazione pianificando l'utilizzo del

dimetildicarbonato, per la sicurezza degli operatori e per la massima efficacia d'uso:

- 1- Il DMDC deve essere utilizzato esclusivamente abbinato ad un apposito dispositivo di dosaggio che lo incorpori in maniera uniforme, omogenea e proporzionale al flusso del prodotto da trattare, resista alla corrosione provocata dal DMDC allo stato puro, sia munito di serbatoio di stoccaggio, ugello e sistema di iniezione dotati di speciali riscaldatori per evitarne il congelamento; di dispositivo di ventilazione incorporato e di possibilità di controllo delle prestazioni.
- 2- Data la pericolosità del prodotto, soprattutto allo stato di vapore, e prima che subisca idrolisi nel liquido, per l'uso del dimetildicarbonato sarà previsto uno staff di operatori all'imbottigliamento appositamente addestrato ed attrezzato, in grado di porre in essere rapidamente ed efficacemente anche le procedure di emergenza e di bonifica ambientale necessarie in caso di incidente (ad esempio guasto al sistema di dosaggio con spandimento di DMDC nell'ambiente di lavoro).
- 3- Stante la sua tossicità per l'uomo nello stato di sostanza tal quale (prima dell'idrolisi) deve essere rispettato scrupolosamente l'intervallo di sicurezza di 5–7 ore dal condizionamento (le basse temperature allungano i tempi di idrolisi), entro il quale il prodotto confezionato, trattato con DMDC, non deve essere assolutamente consumato e neppure sottoposto a test organolettici.
- 4- Considerata la velocità di idrolisi del dimetildicarbonato in sostanze non attive sotto il profilo microbiologico e sottoposte a limite in quanto potenzialmente tossiche, il suo uso è da considerarsi razionale solamente nella stabilizzazione microbiologica finale, in fase di condizionamento per il consumo.
- 5- Oltre ad una omogenea distribuzione del dimetildicarbonato nella bevanda è opportuno che tutte le parti del contenitore – compresi il tappo e gli spazi di testa – vengano, dopo la chiusura, a contatto con il prodotto trattato con DMDC ancora attivo, onde garantirne la completa sterilizzazione. I contenitori, dopo il riempimento, dovranno quindi essere più volte ruotati sotto-sopra.
- 6- Sono prerequisiti fondamentali per ottenere la stabilizzazione microbiologica desiderata:
 - a. la massima riduzione della carica microbica, adottando idonee procedure, prima del trattamento con dimetildicarbonato. Per evitarne una idrolisi troppo rapida, con perdita di efficacia d'azione, se i procedimenti

prima accennati comprendono fasi di innalzamento di temperatura (es. flash-pastorizzazione) è inoltre necessario, sempre prima dell'aggiunta di DMDC, raffreddare il prodotto al di sotto dei 20°C;

- b. le basse temperature all'imbottigliamento esaltano l'efficacia del dimetildicarbonato, rallentandone l'idrolisi e prolungandone di conseguenza i tempi di azione; vanno al contrario evitati tutti quei trattamenti post-imbottigliamento che, provocando il riscaldamento, accelerano l'idrolisi del dimetildicarbonato e ne diminuiscono il tempo di attività.
- c. una valida prassi igienica generale di processo ed efficaci procedure di pulizia degli impianti di condizionamento garantiscono il raggiungimento di costanti ottimali risultati.

Controllo a posteriori del dosaggio

Nel controllo a posteriori del dosaggio ottenuto all'imbottigliamento possono essere utilizzati due differenti metodi di analisi, il primo che prevede la misura l'incremento del livello di metanolo nel prodotto a seguito dell'aggiunta di DMDC effettuata; il secondo che comporta il dosaggio dei livelli di etil-metil-carbonato derivanti dalla medesima aggiunta.



Conclusioni

Alla luce di quanto esposto, è possibile tracciare un sintetico bilancio relativo all'introduzione, in Europa, del DMDC nella fase di stabilizzazione finale dei vini all'imbottigliamento.

- Date le caratteristiche del dimetildicarbonato relativamente a comportamento generale, reattività, tempo di idrolisi e cinetica d'azione risulta evidente che l'effetto sterilizzante si esplica e si esaurisce entro 5-7 ore dall'immissione nel prodotto da trattare e che quindi il suo campo di utilizzo è ristretto alla stabilizzazione microbiologica finale all'imbottigliamento.

- In tale ottica esclusiva di utilizzo il DMDC è al momento attuale classificato negli Stati Uniti d'America dalla Fda (Food and drug administration) quale "direct secondary food additive", "coadiuvante di processo"; come tale, tra l'altro, non richiede menzione d'uso in etichetta.
- Per le sue modalità di azione, caratteristiche, problematiche di applicazione e costi di utilizzo si presta all'uso esclusivamente in impianti ad alto volume produttivo.
- Se utilizzato in abbinamento a buona prassi igienica si dimostra antimicrobico dotato di ottima efficacia, anche a dosi relativamente basse.
- Residui del trattamento:
 - il metanolo è rilasciato in quantitativo costante e proporzionale all'aggiunta, e può rientrare nei limiti di legge;
 - l'anidride carbonica non rappresenta un problema dal punto di vista sanitario;
 - il metil-etil-carbonato, nelle quantità in gioco, non ha fatto rilevare, durante i test svolti, effetti negativi di alcun genere.
 - i livelli di metil-carbammato e di derivati metossicarbossilici, risultano, nelle prove fin'ora eseguite, posizionati al di sotto della soglia di rilevabilità.
- Il DMDC non risulta alterare il profilo visivo ed organolettico del prodotto trattato.
- Il dimetildicarbonato deve essere distribuito in maniera uniforme e precisa nel prodotto avviato alla fase finale del condizionamento; necessita di un dispositivo di dosaggio estremamente preciso, di costo decisamente elevato (attorno ai 50.000 €), complesso, bisognoso di costante ed accurata manutenzione.
- È necessario stabilire con estrema accuratezza una dose di DMDC per ciascun prodotto, la quale dipende, anche, dai livelli di alcol metilico già presenti nello stesso.
- Il dimetildicarbonato richiede, nel suo utilizzo, l'adozione delle cautele necessarie nella manipolazione di un prodotto chimico tossico per inalazione. Il personale addetto deve essere adeguatamente addestrato e sono da predisporre adeguati piani di sicurezza e le procedure di emergenza e di bonifica ambientale da adottarsi prontamente in caso di incidente.

Bibliografia

- Calisto, M.C.1990. *DMDC's role in bottle stability*. Wines Vines. 71(10):1821.
- D.M. 27 febbraio 1996, n. 209 "Regolamento concernente la disciplina degli additivi alimentari consentiti nella preparazione e per la conservazione delle sostanze alimentari in attuazione delle direttive n. 94/34/CE, n. 94/35/CE, n. 94/36/CE, n. 95/2/CE e n. 95/31/CE". Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana. n. 96, 24 aprile 1996, Supplemento Ordinario. (Successive modificazioni con D.M. 4 agosto 1997, n. 356; D.M. 16 giugno 1999; D.M. 6 maggio 2002)
- Laboratoires de la DGCCRF - *Effets stabilisants du DMDC et du benzoate de sodium dans les vins - Identification de marqueurs du traitement au DMDC* – Documento WEB reperibile all'indirizzo http://www.finances.gouv.fr/DGCCRF/01_presentation/activites/labos/2001/dmdc.htm
- LANXESS Deutschland GmbH – *Velcorin® Lanxess – Product information* – Edition 2005-03-31. LANXESS Deutschland GmbH – Business Unit Material Protection – 51369 Leverkusen/Germany
- Ough, C. S. 1975. *Dimethyldicarbonate as a wine sterilant*. Am. J. Enol. Vitic. 26:130-133.
- Ough, C. S., Kunkee, R. E., Vilas M.R., Bordeu E., and Huang, M.-C. 1988. *The Interaction of Sulfur Dioxide, pH, and Dimethyl Dicarbonate on the Growth of Saccharomyces cerevisiae Montrachet and Leuconostoc oenos MCW*. Am. J. Enol. Vitic. 39:279-282.
- Peterson, T.W. and Ough, C.S. 1979. *Dimethyldicarbonate reaction with higher alcohols*. Am. J. Enol. Vitic. 30:119-123.
- Regolamento (Ce) N. 2165/2005 del consiglio del 20 dicembre 2005 *che modifica il regolamento (CE) n. 1493/1999 relativo all'organizzazione comune del mercato vitivinicolo*. Gazzetta ufficiale dell'Unione europea 28 dicembre 2005.
- Regolamento (Ce) N. 643/2006 della commissione del 27 aprile 2006 *recante modifica del regolamento (CE) n. 1622/2000, che fissa talune modalità d'applicazione del regolamento (CE) n. 1493/1999 relativo all'organizzazione comune del mercato vitivinicolo e che istituisce un codice comunitario delle pratiche e dei trattamenti enologici, e del regolamento (CE) n. 884/2001, che stabilisce modalità di applicazione relative ai documenti che scortano il trasporto dei prodotti vitivinicoli e alla tenuta dei registri nel settore vitivinicolo*. Gazzetta ufficiale dell'Unione europea 28 aprile 2006.
- Ribéreau-Gayon, P. Dubourdieu, D. Donèche, B. Lonvaud, A. 2003. *Trattato di enologia vol. I – Microbiologia del vino e vinificazioni*. Edagricole Bologna pag. 43 – 45; pag. 193 – 221
- Splittstoesser, D.F. and Wilkison, M. 1973. *Some factors affecting the activity of diethylpyrocarbonate as a sterilant*. Appl. Microbiol. 25(6):853857.
- Dimethyldicarbonate (DMDC) (WHO Food Additives Series 28) *DIMETHYLDICARBONATE (DMDC) First draft prepared by Dr M. Younes – Max von Pettenkofer Institute of the Federal Health Office, Berlin, Germany*. Documento Web reperibile all'indirizzo <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v28je15.htm>