

INESTABILIDAD DEL TARTRATO DE CALCIO - Nuevo desafío enológico cada vez más extendido cuyo manejo puede llevarse a cabo con medios seguros y fáciles de aplicar.

La estimación correcta del riesgo de cristalización y el uso adecuado de las herramientas resolutorias permiten controlar eficazmente esta criticidad potencial.

AUTORES:

Giorgia Quinterno. *Research and development assistant, Enartis*

Gianni Triulzi. *Research and development manager, Enartis*

Barbara Scotti. *Marketing manager, Enartis*

INTRODUCCIÓN:

La estabilización tartárica de los vinos está históricamente ligada a la gestión de lo que en enología se denomina comúnmente cremor tártaro, representado químicamente por el bitartrato de potasio. En la última década y con frecuencia creciente, la inestabilidad tartárica también se manifiesta como la precipitación de otra sal que se forma en condiciones y con tiempos diferentes a los del cremor: el tartrato de calcio. Hoy, por tanto, la correcta aplicación de la estabilización tartárica no puede prescindir del seguimiento y gestión de ambas sales del ácido tartárico, práctica que aún no ha entrado en la actividad rutinaria de muchos enólogos que esperan no tener que necesitarla.

La casuística indica que la difusión del problema se produce en paralelo con el aumento paulatino del pH del vino, que a su vez está relacionado con el aumento de la temperatura.

Hay muchos estudios en curso para comprender mejor cuáles son los factores involucrados en la manifestación de la inestabilidad del calcio.

A continuación, intentamos describir los aspectos principales del tema: el origen del calcio en la uva, sus funciones en la planta, sus posibles reacciones en el vino, métodos de seguimiento y estabilización.

El calcio en la uva

La cantidad de calcio absorbido por la vid depende en gran medida de las características del suelo: cuanto más alcalino es el suelo, mayor es la acumulación de calcio (Figura 1).

En suelos calcáreos, por tanto, la planta dispondrá constantemente de grandes cantidades de calcio. En general, los nitratos favorecen la absorción de calcio, mientras que algunos metales (por ejemplo, K^+ , Mg^{2+}) la reducen.

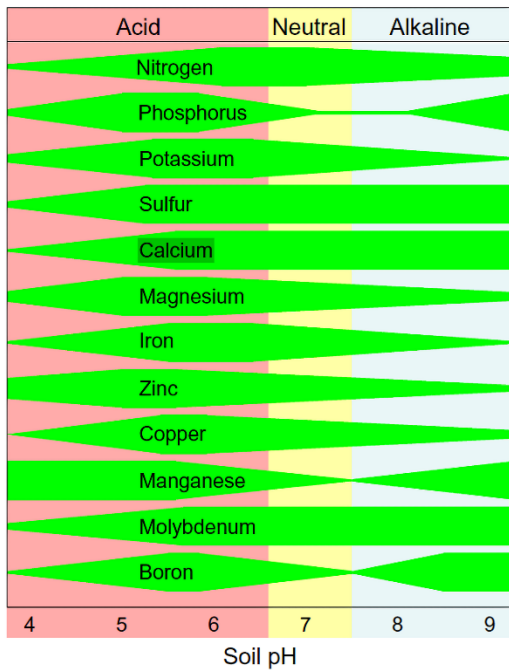


FIGURA 1. Disponibilidad de nutrientes según el pH del suelo. ^[1]

Función del calcio en la vid ^[5]

El calcio es un elemento esencial para el crecimiento y desarrollo de todas las plantas. Tiene dos funciones principales: mensajero de respuesta a las condiciones de estrés y componente de las paredes y membranas celulares.

La mayor parte del calcio se acumula como pectato de calcio en la pared celular, mientras que en la vacuola se encuentra en forma de oxalato de calcio.

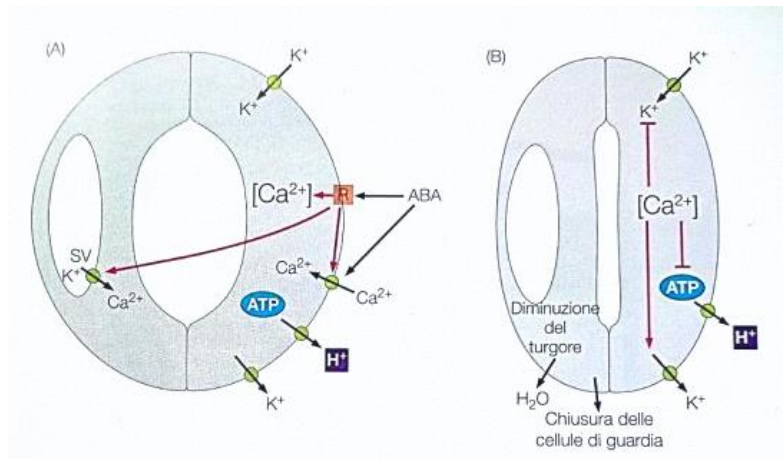
Se mueve principalmente a través de los vasos xilemáticos en función de la actividad de transpiración de la planta. El 75-90% del contenido de calcio está presente en la uva incluso antes del envero.

El papel del calcio es fundamental en caso de estrés térmico.

En las hojas, aumenta la tolerancia a las altas temperaturas activando un sistema de protección frente a la oxidación de las estructuras fotosintéticas. Las células sometidas a estrés por calor acumulan calcio en el líquido celular para reducir la permeabilidad de la membrana celular y la pérdida de agua.

En los brotes, en caso de bajas temperaturas y cambios bruscos de temperatura, parte del calcio se traslada temporalmente del exterior al interior de la célula. Esta señal parece activar el proceso de aclimatación con el que la planta adquiere tolerancia al frío.

En caso de estrés hídrico, un aumento de pH y calcio en el fluido celular provoca indirectamente la liberación de potasio y aniones de las células de guardia de los estomas que, perdiendo turgencia, provocan el cierre de las aberturas estomáticas (**Figura 2**). Además, la acumulación de calcio inhibe las acuaporinas, proteínas que favorecen el paso de agua a través de las membranas celulares, limitando así la deshidratación de la planta. ^[2]



Disminución de la turgencia
Cierre de las células de guardia

FIGURA 2. Ca^{2+} y mecanismos de regulación celular.

En conclusión, el aumento del contenido de calcio en la uva se debe a una serie de causas concatenantes: suelos con pH alcalino, alta disponibilidad de nitratos, alta transpiración del ácido antes del envero, movilización de calcio en respuesta a estreses térmicos e hídricos.

El tartrato de calcio en el vino

Una vez entendidas las posibles razones del aumento del contenido de calcio en la uva, ahora es útil resumir las principales informaciones relacionadas con el tartrato de calcio y definir las condiciones enológicas en las que la gestión de esta sal puede resultar problemática.

El tartrato de calcio forma cristales que son muy diferentes de los del bitartrato de potasio y, por lo tanto, fácilmente reconocibles al microscopio (*Figura 3*).



Figura 3. Formas típicas de los cristales de CaT (a la izquierda) y KHT (a la derecha).

Su solubilidad en agua a 20 °C es igual a 0,53 g/L, claramente inferior a los 5,7 g/L del crémor tártaro. La cinética de cristalización es muy lenta. El factor limitante está representado por la fase de nucleación inicial, que requiere mucha energía para formar el germen de cristalización. Además, a diferencia del bitartrato de potasio, la precipitación de la sal de calcio se ve poco afectada por el descenso de la temperatura.

El pH desempeña un papel clave en la formación de tartrato de calcio ya que regula el equilibrio de disociación del ácido tartárico: cuanto mayor es el pH, mayor es el porcentaje de ión tartrato presente y, por consiguiente, mayor la probabilidad de formación del tartrato de calcio (*Gráfico 1*).

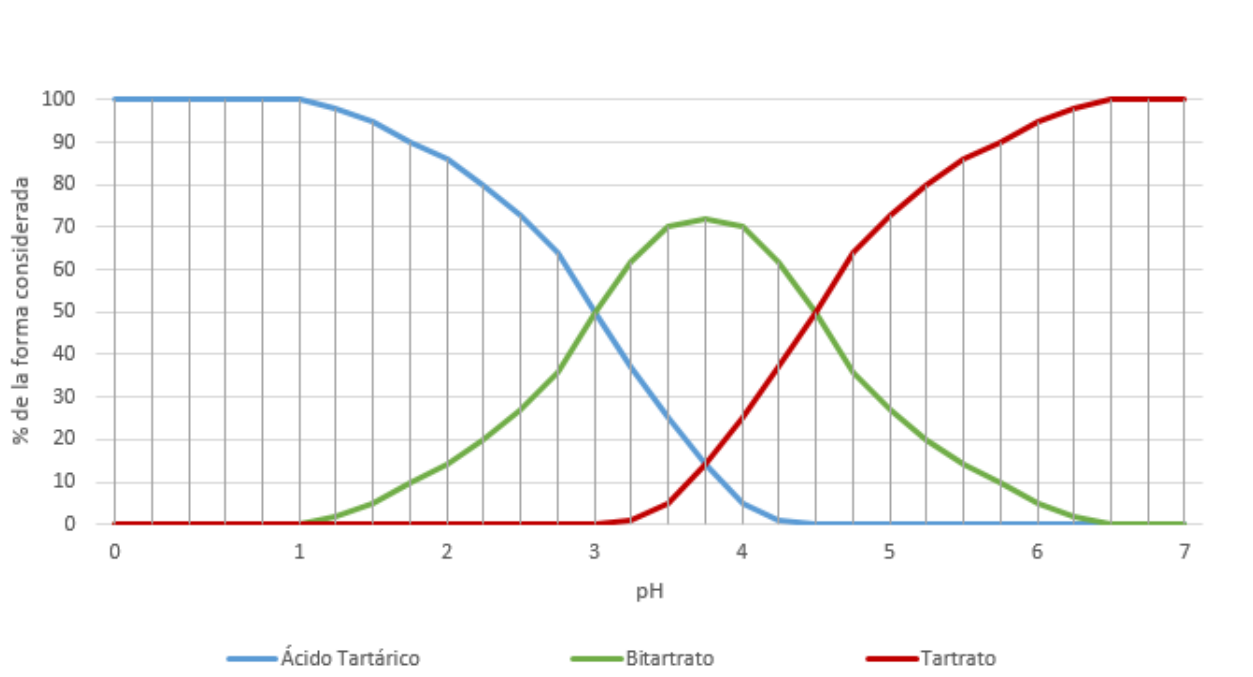


Gráfico 1. Equilibrios de disociación del ácido tartárico en función del pH. ^[4]

En el vino existen factores naturales que dificultan la formación de esta sal como, por ejemplo, el ácido málico y el magnesio.

Hoy en día, la estabilidad del tartrato de calcio a menudo se sigue estimando en función de la concentración de calcio presente en el vino. Muchos textos indican 80 mg/L para vinos blancos y rosados y 60 mg/L para vinos tintos como los valores umbral por encima de los cuales el vino debe considerarse inestable^[3]. Estas indicaciones, fruto de investigaciones llevadas a cabo fundamentalmente entre los años 50 y principios de los 90, deben ser sopesadas con atención, teniendo en cuenta que los vinos de entonces tenían valores medios de pH decididamente diferentes a los actuales. Esto hace que estas referencias no siempre sean adecuadas para las condiciones actuales y una posible razón de la subestimación de la criticidad.

Para aclarar mejor el concepto, pongamos un ejemplo numérico. Un vino tinto con un contenido de calcio igual a 60 ppm, a un pH inferior a 3,5 no produce precipitado, mientras que a un pH igual o superior a 3,7 es muy probable que forme un abundante sedimento cristalino.

¿Cómo saber si el vino es inestable?

Para identificar rápidamente los vinos con riesgo de inestabilidad ha sido necesario desarrollar un método que tuviera en cuenta los tres parámetros que más afectan al proceso de cristalización del tartrato de calcio: pH, concentración de ácido tartárico y concentración de calcio. Las herramientas de análisis conductimétrico, tan útiles para definir la condición de estabilidad del bitartrato de potasio, no son útiles en el caso de la sal de calcio.

La prueba se basa en el análisis de la concentración de calcio en el vino antes y después de la adición de 400 g/hL de tartrato de calcio micronizado y enfriamiento a 0°C durante 24 horas. La diferencia entre la concentración inicial y final indica el nivel de inestabilidad (*Tabla 1*).

| Valores de Referencia ΔCa (ppm) | |
|---|-----------------------|
| < 15 | estable |
| $15 \leq X \leq 25$ | ligeramente inestable |
| > 25 | inestable |

Tabla 1. Valores de referencia para la definición del nivel de estabilidad del tartrato de calcio en el vino.

La aplicación de este método a cientos de vinos monitoreados durante tres años, (como ejemplo, en la **Tabla 2** se ilustran los datos de algunas muestras) permitió construir una base de datos sólida a partir de la cual se desarrolló un método de cálculo estadístico multifactorial basado en el algoritmo de Yates que permite estimar en tiempo real el nivel de inestabilidad del vino.

| Muestras | pH | Ac. tartárico (g/L) | $[\text{Ca}^{2+}]_i$ (ppm) | $[\text{Ca}^{2+}]_f$ (ppm) | $\Delta[\text{Ca}^{2+}]$ (ppm) | Resultado prueba | Cristales en la muestra |
|----------|------|---------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Vino 1 | 3,14 | 2,5 | 78 | 78 | 0 | Estable | No |
| Vino 2 | 3,3 | 1 | 75 | 74 | 1 | Estable | No |
| Vino 3 | 3,6 | 0,9 | 75 | 66 | 9 | Estable | No |
| Vino 4 | 3,5 | 2 | 93 | 79 | 14 | Estable | No |
| Vino 5 | 3,4 | 1 | 75 | 57 | 18 | Ligeramente inestable | Sí después de 35 días |
| Vino 6 | 3,3 | 1,8 | 85 | 62 | 23 | Ligeramente inestable | Sí después de 45 días |
| Vino 7 | 3,8 | 0,7 | 68 | 46 | 22 | Ligeramente inestable | Sí después de 25 días |
| Vino 8 | 3,35 | 3,2 | 87 | 39 | 48 | Inestable | Sí después de 20 días |
| Vino 9 | 3,35 | 3,2 | 117 | 48 | 69 | Inestable | Sí después de 12 días |
| Vino 10 | 3,26 | 4 | 111 | 22 | 89 | Inestable | Sí después de 18 días |

Tabla 2. Ejemplo de análisis de muestras en la base de datos. Vinos conservados a 0 °C. ^[11]

Esta nueva herramienta representa una importante oportunidad para los enólogos porque les permite decidir en tiempo real cómo tratar el vino en base a los valores analíticos de pH, ácido tartárico (g/L) y calcio (ppm). En la **Figura 4** se muestran ejemplos de la respuesta del método de cálculo estadístico multifactorial.

Cálculo multifactorial: estimación de la inestabilidad de CaT

Es.1

| Valores a introducir: | | |
|-----------------------|-----------|------|
| Ca ppm | Tartárico | pH |
| 75 | 3,7 | 3,15 |

| Resultado |
|-----------|
| 13 |

Es.2

| Valores a introducir: | | |
|-----------------------|-----------|-----|
| Ca ppm | Tartárico | pH |
| 78 | 2,4 | 3,4 |

| Resultado |
|-----------|
| 24 |

Es.3

| Valores a introducir: | | |
|-----------------------|-----------|-----|
| Ca ppm | Tartárico | pH |
| 88 | 1,9 | 3,7 |

| Resultado |
|-----------|
| 47 |

| Valores de referencia: | |
|------------------------|-----------------------|
| < 15 | ESTABLE |
| $15 \leq X \leq 25$ | LIGERAMENTE INESTABLE |
| > 25 | INESTABLE |



Figura 4. Ejemplo de resultados obtenidos mediante el método de cálculo estadístico multifactorial.^[11]

Cómo solucionar los casos de inestabilidad

En el caso de que las pruebas descritas anteriormente indiquen una condición de inestabilidad, será necesario adoptar soluciones adecuadas para evitar la precipitación del tartrato de calcio en la botella.

Entre las técnicas de estabilización disponibles, ¿cuáles garantizan la estabilidad del tartrato de calcio?

El uso del tratamiento por frío o de coloides protectores no es una buena solución. Como se mencionó anteriormente, el frío acelera levemente la cinética de sedimentación del tartrato de calcio; por lo tanto, el enfriamiento del vino no constituye una técnica resolutoria como muestran los datos ilustrados en el [Gráfico 2](#)

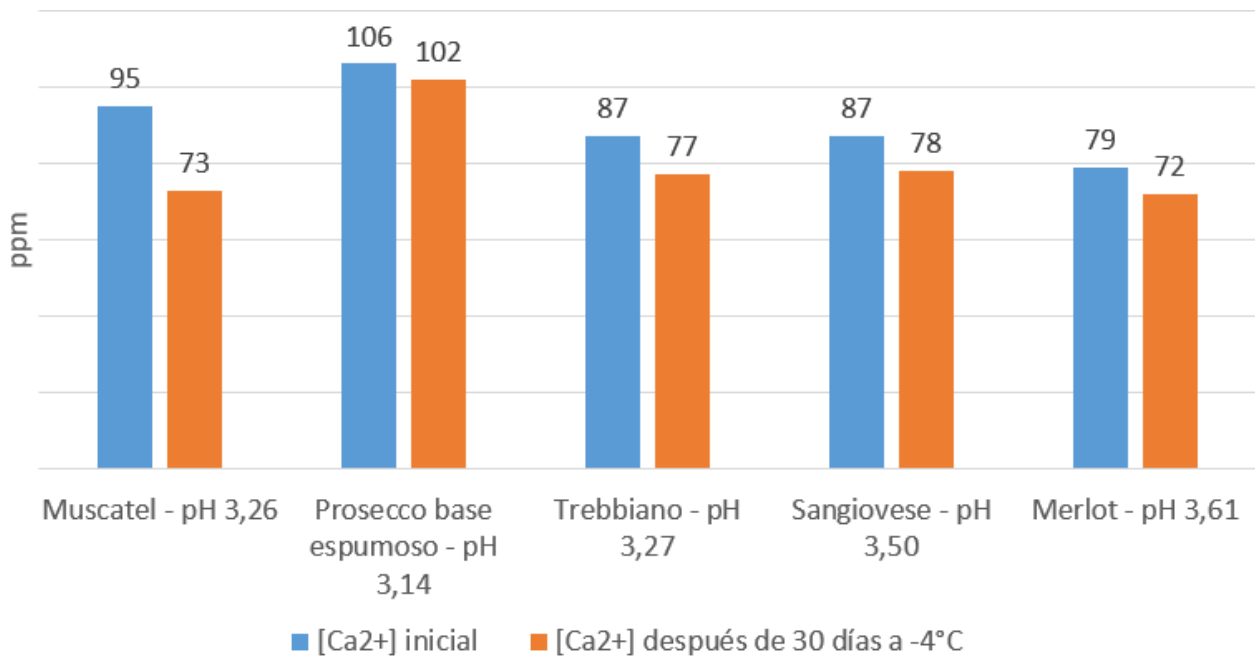


Gráfico 2. Concentración de iones de calcio (ppm) en muestras de vino antes y después del tratamiento prolongado con frío. ^[11]

Los coloides protectores generalmente no tienen una acción inhibitoria suficiente sobre la formación del cristal de CaT a pesar de poder modificar parcialmente su forma. Solo el ácido metatartárico es capaz de prevenir la cristalización de la sal, pero solo por un período de tiempo limitado debido a su alta predisposición a la hidrólisis que provoca una rápida pérdida de eficacia.

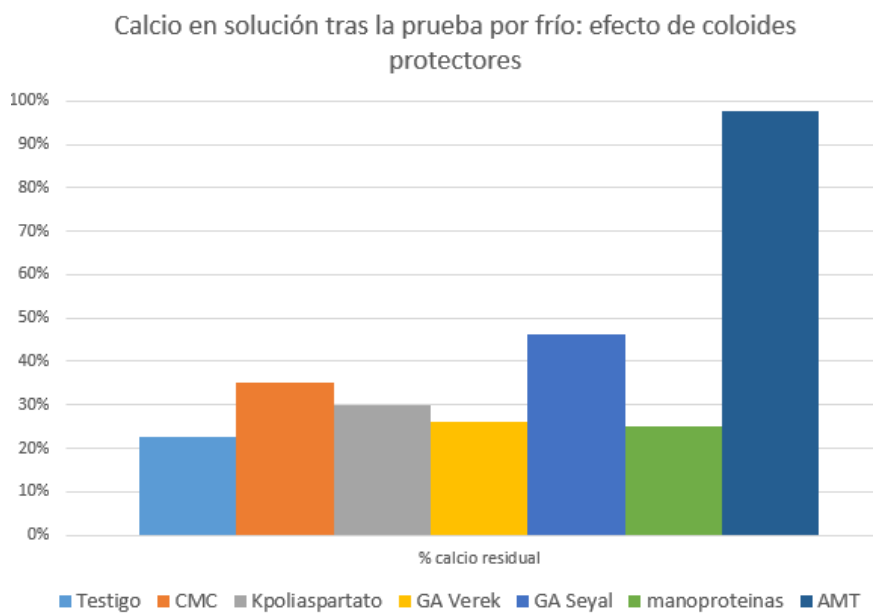


Gráfico 3. Efecto de los coloides protectores de uso enológico sobre la estabilidad del CaT ^[11] en una solución similar al vino con 12% de alcohol, 5 g/L de ac. tartárico, 80 ppm de calcio inicial y pH 3,4. Análisis del calcio en solución realizado después de 6 días de conservación a 0 °C.

Una mayor eficacia se obtiene con el uso de resinas de intercambio iónico y de electrodiálisis. Las primeras, si son específicas para cationes bivalentes, mejoran la estabilidad del CaT al eliminar el calcio e, indirectamente, al disminuir el pH.

La eficacia de la electrodiálisis, en cambio, se debe a la reducción de la concentración de los dos principales factores de inestabilidad: calcio y ácido tartárico.

Ambas técnicas no son específicas para la estabilización de CaT pero pueden ayudar a reducir el riesgo de precipitación en la botella. Hay que señalar de todas formas, que estas prácticas están sujetas a un registro de bodega y tienen un impacto sensorial nada despreciable.

Otra técnica es la que recurre al uso de cristalizadores, es decir sales de ácido tartárico que aceleran el proceso de cristalización natural que experimentan las sales presentes en solución a concentraciones superiores a su solubilidad.

El bitartrato de potasio, que se utiliza durante la estabilización por frío, en realidad induce la precipitación únicamente de crémor tártaro.

El ácido (DL) tartárico racémico y su sal de potasio neutra, tras la salificación con calcio, producen compuestos con muy baja solubilidad: el DL-tartrato de calcio tiene una solubilidad en agua a 20 °C igual a 35 mg/L, mientras que para la forma natural L-Tartrato de calcio es igual a 300 mg/L. Precisamente la escasa solubilidad de las sales de ácido racémico representa el límite de esta estrategia: son bien conocidas las "colas de cristalización" que pueden provocar la formación de precipitados en la botella. Además, su salubridad está en entredicho ya que se sospecha que provoque la formación de cálculos renales.

La nueva revisión del Reglamento (UE) 934 aún permite su uso, pero bajo el compromiso de aportar nuevos datos sobre sus efectos en la salud humana.

Un cristalizador particularmente eficaz es el L(+) tartrato de calcio en forma micronizada. Esta sal cálcica de la forma natural del ácido tartárico, siguiendo el proceso de micronización, si se utiliza a una dosis de 50 g/hL es capaz de provocar alrededor de 2 millones de gérmenes de cristalización por mL de vino tratado, obviando la fase limitante de todo el proceso de cristalización: la formación del germen.

Los gérmenes añadidos pueden crecer y formar verdaderos cristales a temperatura de bodega, sin necesidad de enfriar el vino y sin verse obstaculizados por la presencia de partículas en suspensión. Estas características simplifican enormemente su aplicación, que puede realizarse incluso junto con la clarificación. Los tiempos de contacto oscilan entre 7 y 15 días, según las necesidades de la bodega, seguidos de trasiegos y/o filtración.

El tratamiento con L(+) tartrato de calcio micronizado tiene muy poco efecto en la acidez del vino y no modifica sus características sensoriales.

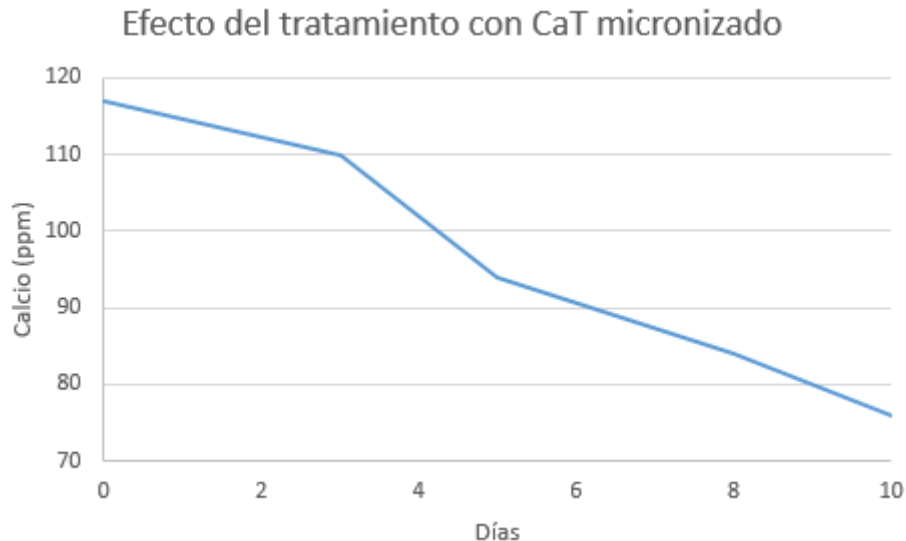


Gráfico 4. Reducción de la concentración de ion Ca^{2+} en un Merlot tratado con 50 g/hL de L(+) tartrato de Ca micronizado. ^[11]

CONCLUSIONES

Las actuales condiciones de producción requieren que los productores lleven a cabo una evaluación detallada de la inestabilidad de las sales de ácido tartárico, que incluyen tanto el bitartrato de potasio como el tartrato de calcio.

Hoy en día existen métodos analíticos fiables que deben llegar a ser herramientas de aplicación cada vez más rutinaria.

La estimación de la inestabilidad del tartrato de calcio actualmente se puede realizar incluso en "tiempo real" y ser de gran ayuda para los enólogos que necesitan velocidad de gestión.

Entre las posibles soluciones, la adición de L(+) tartrato de calcio micronizado es la que ofrece garantía de resultados, además de facilidad de ejecución y el máximo respeto sensorial por el vino.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Relationships between pH values of organic soils and availabilities of 12 plant nutrients. Soil Sci. 92, 177-182, illustration by M. Keller, after Lucas, R. E., Davis, S.F. (1961)
- [2] The water permeability of Arabidopsis plasma membrane is regulated by divalent cations and pH, P. Gerbeau, G. Amodeo, T. Henzler, V. Santoni, P. Ripoche, C. Maurel (2002)
- [3] Trattato di enologia II – Chimica del vino Stabilizzazione Trattamenti, P. Ribereau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu (2004)
- [4] Assessment of Cold Stabilization for tartaric acid in wine. Penn State Food Science Undergraduate Smith, V. (2012)
- [5] Meccanismi di assorbimento e accumulo di calcio nelle uve, Presentazione Enoforum Prof. C. Lovisolo, Università degli Studi di Torino (2021)
- [6] Cultura e Tecnica Enologica Vol.III Stabilizzazione Imbottigliamento Vini Speciali– N. Trapani (2009)
- [7] Inhibitors of calcium tartrate in wines, Marques et al. (2014)
- [8] Kinetics of calcium tartrate crystal growth from supersaturated solutions. F. Grases, G. Melero and J.G. March (1992)
- [9] The mechanisms of precipitation of calcium L (+)-tartrate in a model wine solution, Anthony J. McKinnon, Geoffrey R. Scollary, David H. Solomon, Patrick J. Williams (1994)
- [10] Tartrate stabilization by the contact process, O. Rhein, F. Neradt (1979)
- [11] Dati prodotti dalla Divisione Enartis, Esseco srl
- [12] The Influence of Wine Components on the Spontaneous Precipitation of Calcium L(+)-tartrate in a Model Wine Solution, Am. J. Enol. Vitic., A.J. McKinnon, G.R. Scollary, D.H. Solomon, P.J. Williams (1995)
- [13] Influence of Uronic Acids on the Spontaneous Precipitation of Calcium L(+)-tartrate in a Model Wine Solution, J. Agric. Food. Chem., A.J. McKinnon, P.J. Williams, G.R. Scollary, (1996)