

A cura di:



Giorgia Quinterno¹



Gianni Triulzi²



Barbara Scotti³

L'INSTABILITÀ DEL TARTRATO DI CALCIO: UNA NUOVA SFIDA

La corretta stima del rischio di cristallizzazione e l'uso appropriato degli strumenti risolutivi permette di controllare in modo efficace questa potenziale criticità, la cui gestione può essere effettuata con mezzi sicuri e di facile applicazione

La stabilizzazione tartarica dei vini è storicamente legata alla gestione di ciò che in enologia viene comunemente chiamato cremore o cremortartaro, chimicamente rappresentato da bitartrato di potassio. Nell'ultimo decennio e con frequenza crescente, l'instabilità tartarica si manifesta anche come precipitazione di un altro sale che si forma in condizioni e con tempistiche diverse da quelle del cremore: il tartrato di calcio. Oggi, quindi, la corretta conduzione della stabilizzazione tartarica non può prescindere dal monitoraggio e dalla gestione di entrambi i sali, pratica non ancora entrata nell'attività routinaria di molti enologi che sperano di non averne la necessità.

La casistica indica che la diffusione del problema avviene in parallelo al graduale innalzamento del pH del vino, a sua volta correlato all'innalzamento delle temperature. Molti sono gli studi in corso per meglio comprendere quali siano i fattori implicati nella manifestazione dell'instabilità del calcio.

Qui di seguito proviamo a descrivere l'argomento nelle sue parti principali: l'origine del calcio nell'uva, le sue funzioni nella pianta, le sue possibili reazioni nel vino, i metodi di monitoraggio e di stabilizzazione.

Il calcio nell'uva

La quantità di calcio assorbita dalla vite dipende in gran parte dalle caratteristiche del terreno: tanto più il suolo è alcalino, tanto maggiore sarà l'accumulo di calcio (**Fig. 1**).

In terreni calcarei, quindi, la pianta avrà costantemente a disposizione elevate quantità di calcio.

In generale, i nitrati promuovono l'assorbimento del calcio, mentre alcuni metalli (es. K^+ , Mg^{2+}) lo diminuiscono.

Funzione del calcio nella vite

Il calcio è un elemento essenziale per la crescita e lo sviluppo di tutte le piante. Esso ha due funzioni principali: messaggero di risposta a condizioni di stress e componente delle pareti e membrane cellulari.

La maggior parte del calcio è accumulata come pectato di calcio nella parete cellulare mentre nel vacuolo si trova sotto forma di ossalato di calcio. Esso si muove principalmente attraverso i vasi xilematici in funzione dell'attività di traspirazione della pianta. Il 75-90% del contenuto di

¹ Research and development assistant Enartis

² Research and development manager Enartis

³ Marketing manager Enartis

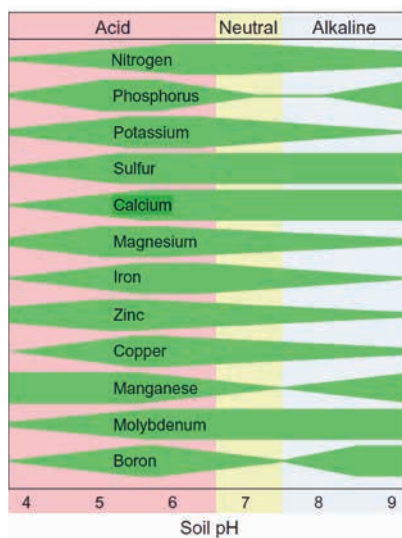
calcio è presente nell'acino già prima dell'invaiaura.

Il ruolo del calcio è essenziale in caso di stress termico.

Nelle foglie aumenta la tolleranza alle alte temperature attivando un sistema di protezione dall'ossidazione delle strutture fotosintetiche. Le cellule stressate dal calore accumulano calcio nel liquido cellulare così da ridurre la permeabilità della membrana cellulare e la perdita di acqua.

Nei germogli, in caso di basse temperature e rapide escursioni termiche, parte del calcio viene temporaneamente traslocato dall'esterno all'interno della cellula. Questo segnale sembra attivare il processo di acclimatazione con il quale la pianta acquisisce tolleranza al freddo. In caso di stress idrico, un aumento di pH e calcio nel liquido cellulare causa indirettamente l'uscita di potassio e anioni dalle cellule di guardia degli stomi che, perdendo turgore, determinano la chiusura delle aperture stomatiche

Fig. 1 - Disponibilità dei nutrienti in funzione del pH del terreno



(Fig. 2). Inoltre, l'accumulo di calcio inibisce le acquaporine, proteine che favoriscono il passaggio d'acqua attraverso le membrane cellulari, limitando così la disidratazione della pianta.

Fig. 2 - Ca^{2+} e meccanismi di regolazione delle aperture stomatiche

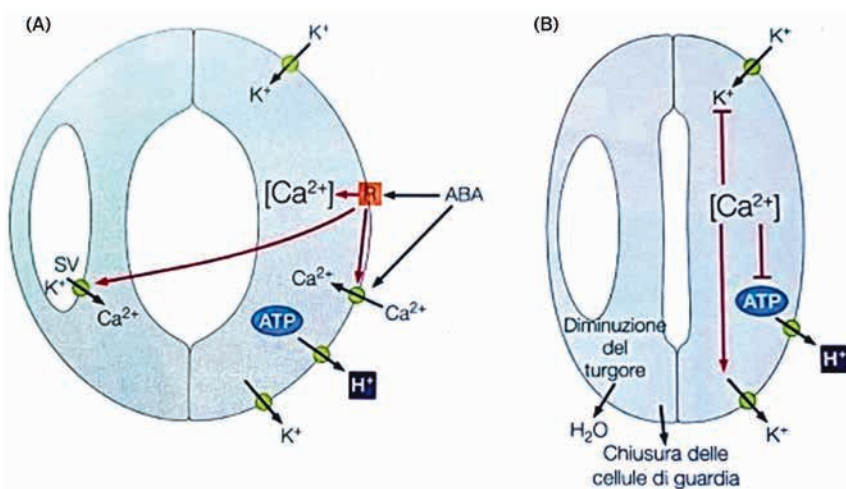
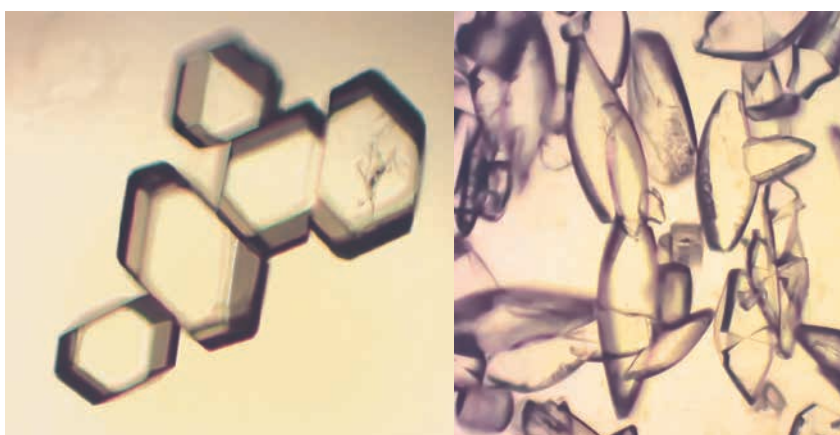


Fig. 3 - Tipiche forme dei cristalli di calcio tartrato (a sinistra) e potassio bitartrato (a destra)



In conclusione, l'incremento del contenuto di calcio nell'acino è dovuto a una serie di concause: suoli con pH alcalini, elevata disponibilità di nitrati, elevata traspirazione dell'acino pre-invaiaura, mobilitazione del calcio in risposta a stress termici e idrici.

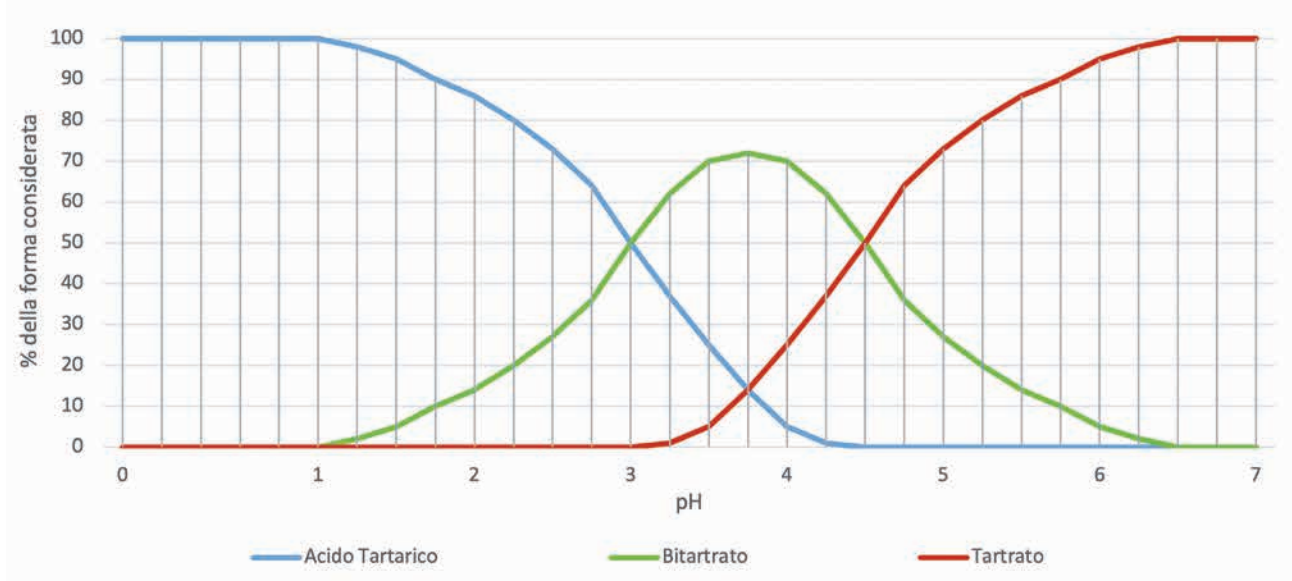
Il tartrato di calcio nel vino

Comprese le possibili ragioni dell'aumento del contenuto di calcio nell'uva, è ora utile riassumere le principali informazioni relative al tartrato di calcio e definire le condizioni enologiche in cui la gestione di questo sale può diventare problematica.

Il tartrato di calcio forma dei cristalli molto diversi dal bitartrato di potassio e quindi facilmente riconoscibili al microscopio (Fig. 3). La sua solubilità in acqua a 20°C è pari a 0,53 g/L, decisamente inferiore ai 5,7 g/L del cremortartaro. La cinetica di cristallizzazione è molto lenta. Il fattore limitante è rappresentato dalla fase iniziale di nucleazione che necessita molta energia per formare il germe di cristallizzazione. Inoltre, a differenza del bitartrato di potassio, la precipitazione del sale di calcio è poco influenzata dall'abbassamento di temperatura. Il pH ha un ruolo chiave nella formazione del tartrato di calcio poiché regola l'equilibrio di dissociazione dell'acido tartarico: tanto più alto è il pH, tanto maggiore sarà la percentuale di ione tartrato presente e, di conseguenza, la probabilità che si formi tartrato di calcio (Graf. 1).

Nel vino esistono fattori naturali che ostacolano la formazione di questo sale come, ad esempio, acido malico e magnesio. Ancora oggi, la stabilità del tartrato di calcio viene spesso stimata in base alla concentrazione di calcio riscontrata nel vino. Molti testi indicano 80 mg/L per i vini bianchi e rosati e 60 mg/L per i vini rossi come i valori soglia al di sopra dei quali il vino è da considerare instabile. Queste indicazioni, frutto di ricerche condotte per lo più tra gli anni '50 e inizi anni '90, vanno oggi ponderate con attenzione, considerato che i vini di allora avevano valori medi di pH decisamente diversi dagli attuali. Ciò rende tali riferimenti non sempre adeguati alle condizioni correnti e una possibile ra-

Graf. 1 - Equilibri di dissociazione dell'acido tartarico in funzione del pH




gione di sottovalutazione della criticità. Per meglio chiarire il concetto, facciamo un esempio numerico. Un vino rosso con un tenore in calcio pari a 60 ppm, a pH inferiore a 3,5 non produce precipitato mentre a pH uguale o superiore a 3,7 è molto probabile che formi un abbondante sedimento cristallino.

Come capire se il vino è instabile?

Per individuare in modo rapido i vini a rischio di instabilità è stato neces-

sario mettere a punto una metodica che tenesse in considerazione i tre parametri che maggiormente condizionano il processo di cristallizzazione del tartrato di calcio: pH, concentrazione di acido tartarico e concentrazione di calcio. Il test si basa sull'analisi della concentrazione di calcio del vino prima e dopo l'aggiunta di 400 g/hL di calcio tartrato micronizzato e raffreddamento a 0°C per 24 ore. La differenza tra concentrazione iniziale e finale indica il livello di instabilità (**Tab. 1**). L'applicazione di questa metodica a

Tab. 1 - Valori di riferimento per la definizione del livello di stabilità del tartrato di calcio nel vino

Valori di riferimento ΔCa (ppm)		
< 15	stabile	
$15 \leq X \leq 25$	leggermente instabile	
> 25	instabile	

Tab. 2 - Esempio di analisi di campioni in banca dati. Vini stoccati a 0°C


Campioni	pH	Ac. tartarico (g/L)	[Ca ²⁺] _i (ppm)	[Ca ²⁺] _f (ppm)	$\Delta[Ca^{2+}]$ (ppm)	Esito test	Cristalli nel campione	
Vino 1	3,14	2,5	78	78	0	Stabile	No	
Vino 2	3,3	1	75	74	1	Stabile	No	
Vino 3	3,6	0,9	75	66	9	Stabile	No	
Vino 4	3,5	2	93	79	14	Stabile	No	
Vino 5	3,4	1	75	57	18	Leggermente instabile	Sì dopo 35gg	
Vino 6	3,3	1,8	85	62	23	Leggermente instabile	sì dopo 45 gg	
Vino 7	3,8	0,7	68	46	22	Leggermente instabile	Sì dopo 25gg	
Vino 8	3,35	3,2	87	39	48	Instabile	Sì dopo 20gg	
Vino 9	3,35	3,2	117	48	69	Instabile	Sì dopo 12gg	
Vino 10	3,26	4	111	22	89	Instabile	Sì dopo 18gg	

Fig. 4 - Esempio di risultati ottenuti attraverso il metodo di calcolo statistico multifattoriale

Calcolo multifattoriale: stima dell'instabilità di CaT

Es.1

Valori da inserire:		
Ca ppm	Acido Tartarico g/L	pH
75	3,7	3,15

Risultato
13

Es.2

Valori da inserire:		
Ca ppm	Acido Tartarico g/L	pH
78	2,4	3,4

Risultato
24

Es.3

Valori da inserire:		
Ca ppm	Acido Tartarico g/L	pH
88	1,9	3,7

Risultato
47

Valori di riferimento:	
< 15	STABILE
15 ≤ X ≤ 25	LEGGERMENTE INSTABILE
> 25	INSTABILE

centinaia di vini monitorati nell'arco di tre anni, (a titolo di esempio si riportano i dati di alcuni campioni in **Tab. 2**) ha permesso di costruire una solida banca di dati a partire dai quali è stato elaborato un metodo di calcolo statistico multifattoriale basato sull'algoritmo di Yates che consente di stimare il livello di instabilità del vino. Questo nuovo strumento rappresenta un'importante opportunità per gli enologi perché permette loro di decidere in tempo reale come trattare il vino in base ai valori analitici di pH, acido tartarico (g/L) e calcio (ppm). Esempi di risposta del

metodo di calcolo statistico multifattoriale sono riportati in **Fig.4**.

Come risolvere i casi di instabilità

Qualora i test descritti precedentemente indichino una condizione di instabilità, sarà necessario adottare adeguate soluzioni per evitare la precipitazione di tartrato di calcio in bottiglia. Tra le tecniche di stabilizzazione disponibili, quali garantiscono la stabilità del tartrato di calcio?

L'utilizzo del trattamento a freddo o di colloidali protettori non rappresenta

una buona soluzione. Come anticipato precedentemente, il freddo accelera di poco la cinetica di sedimentazione del tartrato di calcio; il raffreddamento del vino non costituisce quindi una tecnica risolutiva come dimostrano i dati riportati nel **Graf. 2**.

I colloidali protettori in genere non hanno una sufficiente azione inibente sulla formazione del cristallo di tartrato di calcio nonostante siano in grado di modificarne in parte la sua forma. Soltanto l'acido metatartarico è capace di prevenire la cristallizzazione del sale ma solo per un periodo di tempo limitato, a causa della sua elevata predisposizione all'idrolisi che ne provoca una rapida perdita di efficacia.

Una maggiore efficacia si riscontra nell'utilizzo di resine a scambio ionico ed elettrodialisi. Le prime, se specifiche per cationi bivalenti, migliorano la stabilità del tartrato di calcio per rimozione del calcio e, in modo indiretto, per abbassamento del pH. L'efficacia dell'elettrodialisi invece, è dovuta alla riduzione della concentrazione dei due principali fattori di instabilità: calcio e acido tartarico.

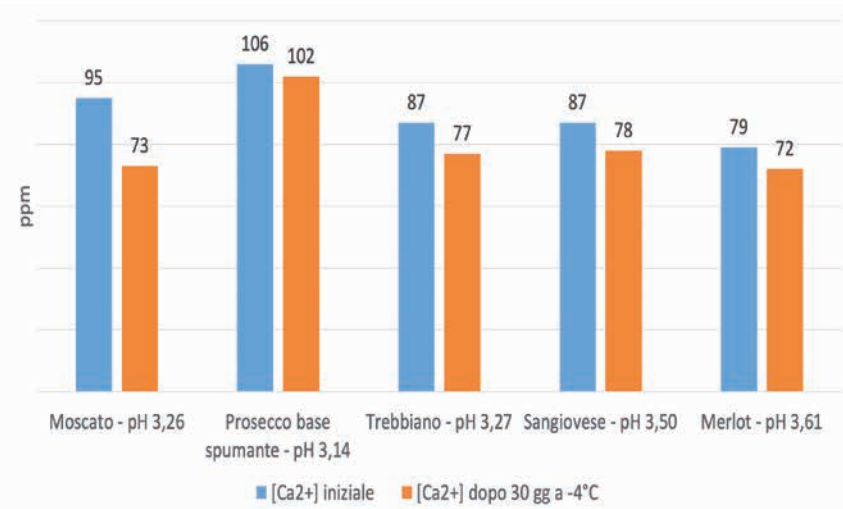
Entrambe le tecniche non sono specifiche per la stabilizzazione del tartrato di calcio ma possono contribuire a ridurre il rischio di precipitazione in bottiglia. Va anche sottolineato che tali pratiche sono soggette a registro di cantina e hanno un impatto sensoriale non trascurabile.

Un'altra tecnica è quella che ricorre all'uso di cristallizzanti, ovvero sali dell'acido tartarico che accelerano il naturale processo di cristallizzazione a cui vanno incontro i sali presenti nel vino a concentrazione superiore alla loro solubilità.

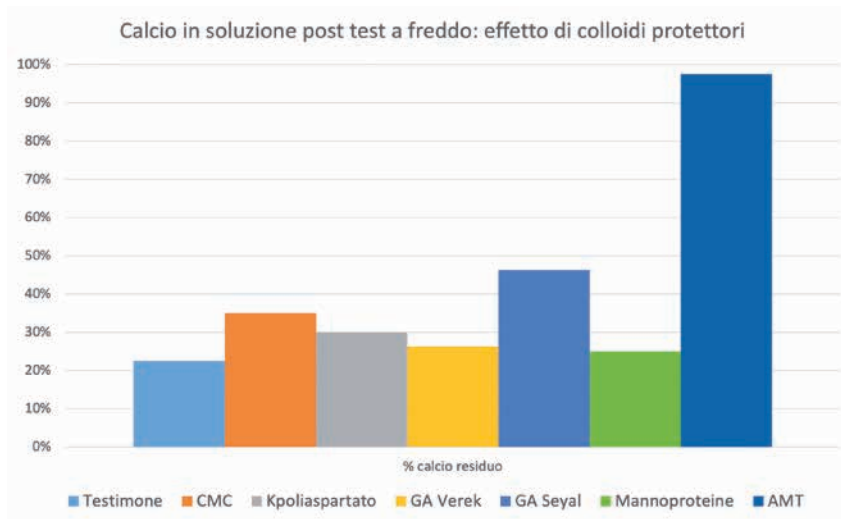
Il bitartrato di potassio, usato durante la stabilizzazione a freddo, induce di fatto la precipitazione del solo cremortartaro.

L'acido tartarico racemico (DL) e il suo sale neutro di potassio, a seguito di salificazione con calcio producono composti con solubilità molto bassa: DL-Ca-tartrato ha solubilità in acqua a 20°C pari a 35 mg/L, mentre la forma naturale L-Ca-tartrato pari a 300 mg/L. Proprio la scarsa solubilità dei sali dell'acido racemico rappresenta il limite di questa strategia: sono ben note le "code di cristallizzazione" che possono

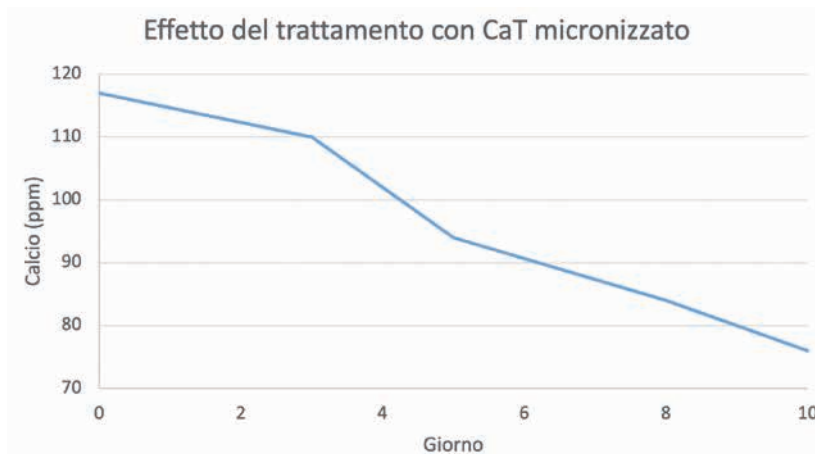
Graf. 2 - Concentrazione di ioni calcio (ppm) in campioni di vino pre e post trattamento a freddo prolungato



Graf. 3 - Effetto dei colloidali protettori di uso enologico sulla stabilità del tartrato di calcio in una soluzione simil-vino contenente 12% alcol, 5 g/L ac. tartarico, 80 ppm di calcio iniziali e con pH 3,4. Analisi del calcio in soluzione effettuata dopo 6 giorni di conservazione a 0°C



Graf. 4 - Riduzione della concentrazione di ione Ca^{2+} in un Merlot trattato con 50 g/hL di L(+) tartrato di Ca micronizzato



causare formazione di precipitato in bottiglia. Inoltre, la sua salubrità è in discussione in quanto sospettato di provocare la formazione di calcoli renali. La nuova revisione del regolamento (UE) 934, attualmente allo stato di bozza, ne ammette ancora l'uso ma a seguito dell'impegno di fornire nuovi dati circa i suoi effetti sulla salute umana. Un cristallizzante particolarmente efficiente è l'L(+) tartrato di calcio in forma micronizzata. Questo sale di calcio della forma naturale dell'acido tartarico, a seguito del processo di micronizzazione, se utilizzato a dose di 50 g/hL è in grado di apportare circa 2 milioni di germi di cristallizzazione per mL di vino trattato avviando alla fase limitante dell'intero processo di cristallizzazione: la formazione del germe.

I germi aggiunti possono crescere e formare veri e propri cristalli a tem-

peratura di cantina, senza bisogno di raffreddare il vino e senza essere ostacolati dalla presenza di particelle in sospensione. Queste caratteristiche ne semplificano notevolmente l'applicazione che può essere fatta anche in concomitanza con la chiarifica. I tempi di contatto vanno dai 7 ai 15 giorni, in funzione delle esigenze della cantina, seguiti da travaso e/o filtrazione.

Il trattamento con l'L(+) tartrato di calcio micronizzato ha scarsissimo impatto sull'acidità del vino e non ne modifica le caratteristiche sensoriali.

Conclusioni

Le attuali condizioni produttive obbligano i produttori a una dettagliata valutazione delle instabilità dei sali dell'acido tartarico che consideri sia il bitartrato di potassio che il tartrato di calcio. Es-

istono oggi metodi analitici affidabili che devono diventare sempre più di applicazione routinaria.

La stima dell'instabilità del tartrato di calcio può essere condotta perfino in "tempo reale" e risultare di grande aiuto per gli enologi che necessitano di rapidità gestionale. Tra le possibili soluzioni, l'aggiunta di L(+) tartrato di calcio micronizzato è quella che offre garanzia di risultato abbinata a semplicità attuativa e massimo rispetto sensoriale del vino.

Bibliografia

- 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)
- 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)
- Trattato di enologia II - Chimica del vino Stabilizzazione Trattamenti, P. Ribereau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubour-dieu (2004)
- Assessment of Cold Stabilization for tartaric acid in wine. Penn State Food Science Undergraduate Smith, V. (2012)
- Meccanismi di assorbimento e accumulo di calcio nelle uve, Presentazione Enoforum Prof. C. Lovisolo, Università degli Studi di Torino (2021)
- Cultura e Tecnica Enologica Vol.III Stabilizzazione Imbottigliamento Vini Speciali- N. Trapani (2009)
- Inhibitors of calcium tartrate in wines, Marques et al. (2014)
- Kinetics of calcium tartrate crystal growth from supersaturated solutions. F. Grases, G. Melero and J.G. March (1992)
- 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)
- Tartrate stabilization by the contact process, O. Rhein, F. Neradt (1979)
- Dati prodotti dalla Divisione Enartis, Essecos srl
- 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)
- 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)
- Biologia delle piante, Smith et al., Zanichelli