

La stabilità tartarica e calcica in enologia

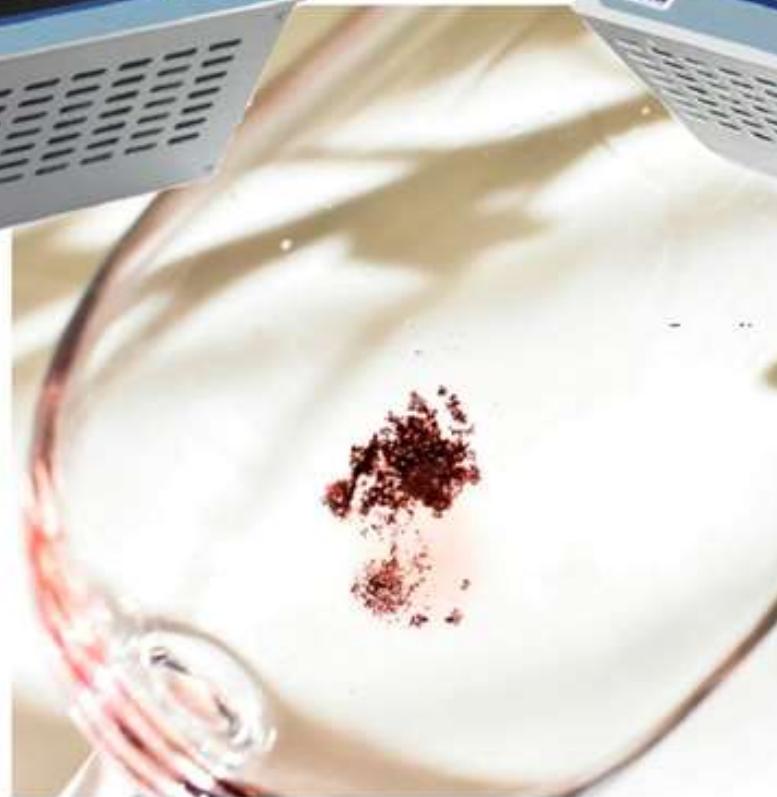
- ° SCA
- ° ISOTERMO
- ° TS



POTASSIO



TARTARICO

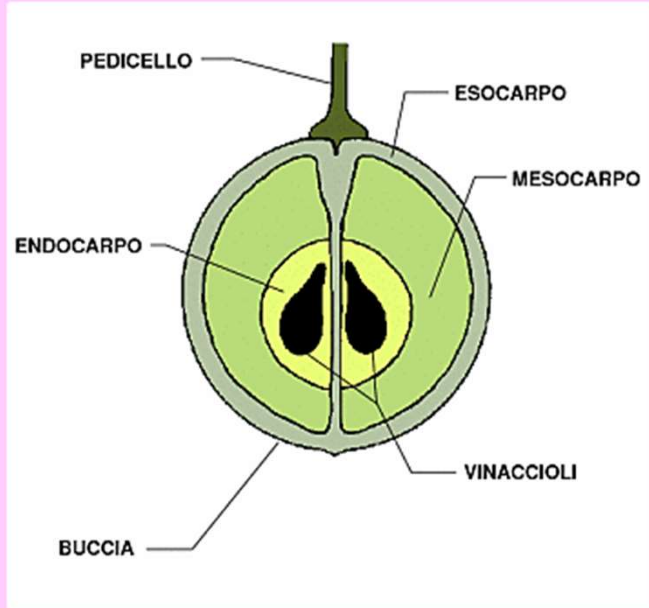


POTASSIO



TARTARICO





L'**acido tartarico** viene accumulato nell'acino prima della maturazione, e viene poi diluito dall'acqua nel corso della stagione



Il **potassio** si accumula nella polpa e nella buccia:

L'acino quindi si arricchisce di questo minerale durante la maturazione



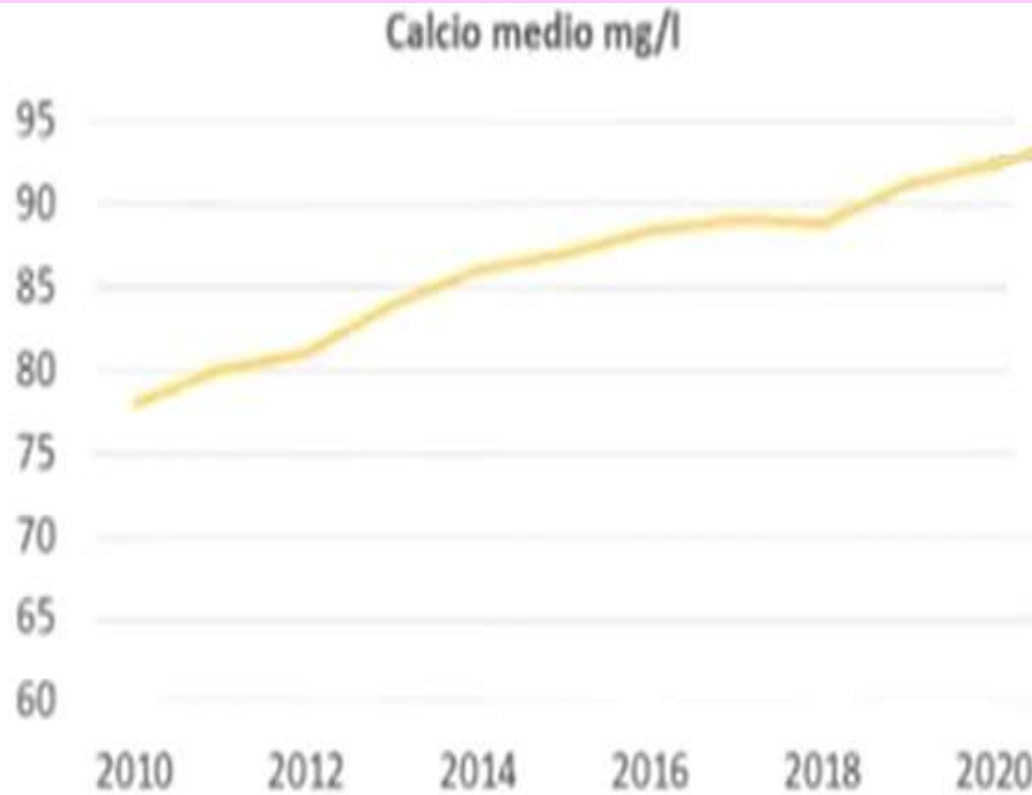
Il calcio è trasportato dalla **linfa grezza** e si accumula in funzione dell'acqua traspirata dall'acino.

Il ruolo del calcio è importante in **condizioni di stress idrico**, infatti le cellule riducono la permeabilità riducendo la perdita di acqua.

Dopo l'invasatura la traspirazione diminuisce, bloccando inevitabilmente l'accumulo di calcio.

FORSE IL CAMBIAMENTO CLIMATICO ?

Se fino a pochi anni fa l'instabilità del Calcio era circoscritta ad alcune aree viticole, oggi si estende a tutto il mondo enologico.



Il calcio è un elemento fondamentale per la crescita e lo sviluppo delle piante, soprattutto in caso di stress termico

Analizzando le concentrazioni di Calcio nei vini negli ultimi 10 anni si può riscontrare un generale aumento.

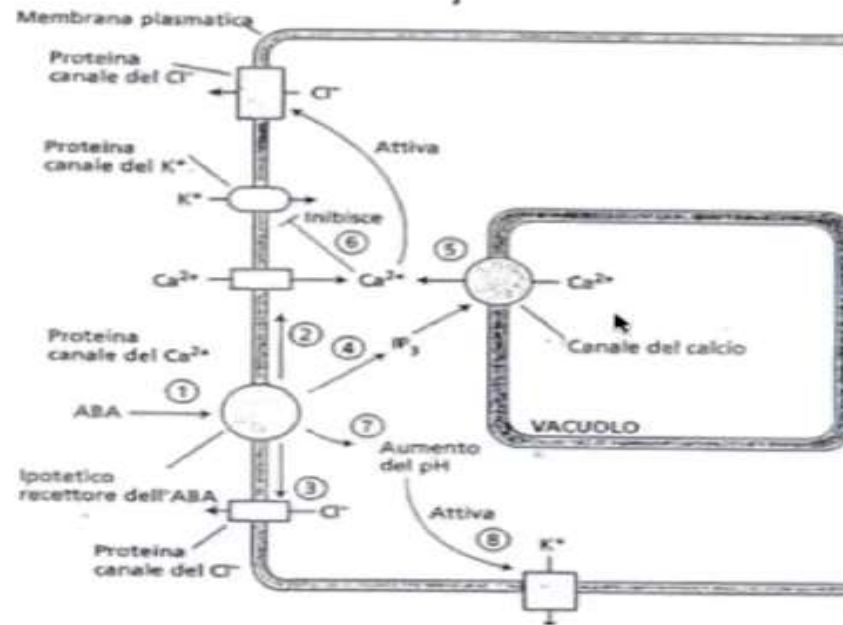


La quantità di calcio assorbito dalla vite dipende dalle caratteristiche del terreno infatti su terreni alcalini avremo sicuramente prodotti più ricchi di calcio.

La pianta aumenta la tolleranza alle alte temperature attivando nelle foglie un sistema di protezione dall'ossidazione delle strutture fotosintetiche.



AZIONE DELL'ABA MEDIATA DAL Ca^{++} (chiusura idroattiva degli stomi)

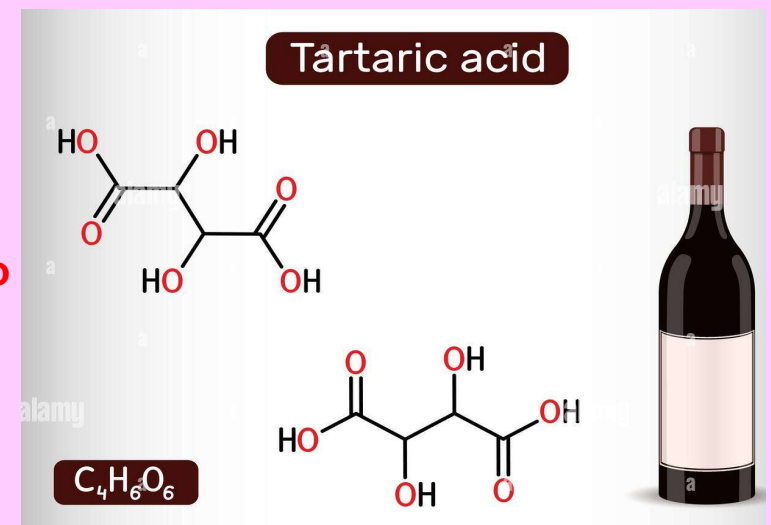


→ Inoltre il Ca^{++} inibisce le aquaporine (Gerbeau, 2002) .

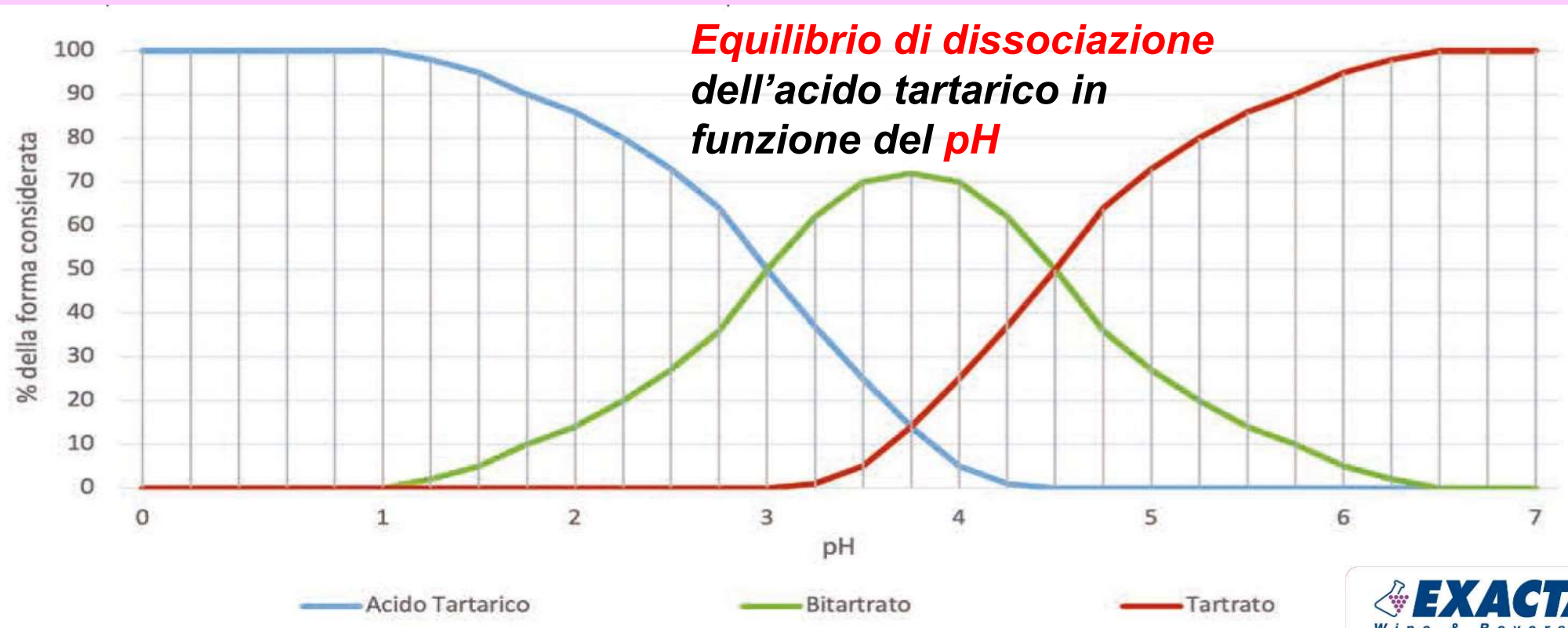
Le cellule stressate dal calore accumulano calcio nel liquido cellulare in modo da ridurre la permeabilità della membrana e preservare la perdita di acqua

Nel vino l'acido tartarico è presente nelle tre forme:

- HT^- **ione bitartrato** Negativo
neutralizzata dal potassio per formare **idrogeno tartrato di potassio**
- T^{--} **ione tartrato** Negativo
neutralizzata dal calcio per formare **idrogeno tartrato di calcio**
- H_2T **acido tartarico** **indissociato**



La concentrazione molare delle tre forme, rette dalle **costanti di equilibrio** del sistema, dipendono direttamente dal valore di **pH**



La neutralizzazione della carica negativa dello ione bitartrato HT⁻ è effettuata dal potassio, formando idrogenotartrato di potassio (abbreviato come KHT)



Altri responsabili del fenomeno delle precipitazioni sono il tartrato di calcio ad opera dello ione tartrato T²⁻ e il tartrato neutro di potassio (solubile), che si formano a pH maggiori. In condizioni di pH particolarmente elevato, (>4,5) si possono riscontrare anche il tartrato doppio di potassio e di calcio ed il tartrato-malato di calcio.

La solubilità in acqua del calcio è 10 volte inferiore rispetto all'idrogeno tartrato di potassio.

La cinetica di cristallizzazione è molto più lenta, infatti richiede molta energia per attivare la prima fase di nucleazione.

Nei vini l'acido tartarico **salifica** nelle diverse forme:

Bitartrato di potassio (KHT- $C_4H_5KO_6$) :

solubile in acqua e poco solubile in soluzioni idroalcoliche ed è presente in quantità superiori al limite di solubilità

Tartrato neutro di potassio ($K_2C_4H_4O_6$)

si forma a pH elevati solitamente $pH > 4.5$

Tartrato neutro di calcio (CaT- $CaC_4H_4O_6$)

ha una bassissima solubilità in acqua

Tartrato doppio di potassio e di calcio

Sale misto tartrato malato di calcio.



Durante la fermentazione con lo sviluppo di etanolo, che riduce la solubilità, e la variazione di pH si verifica un'importante precipitazione di cristalli



Le **precipitazioni tartariche** sono caratterizzate da cristalli di idrogeno - tartrato di potassio e di tartrato di calcio

Nel caso in cui la precipitazione non avvenga completamente in cantina potrà avvenire in un secondo momento in bottiglia.



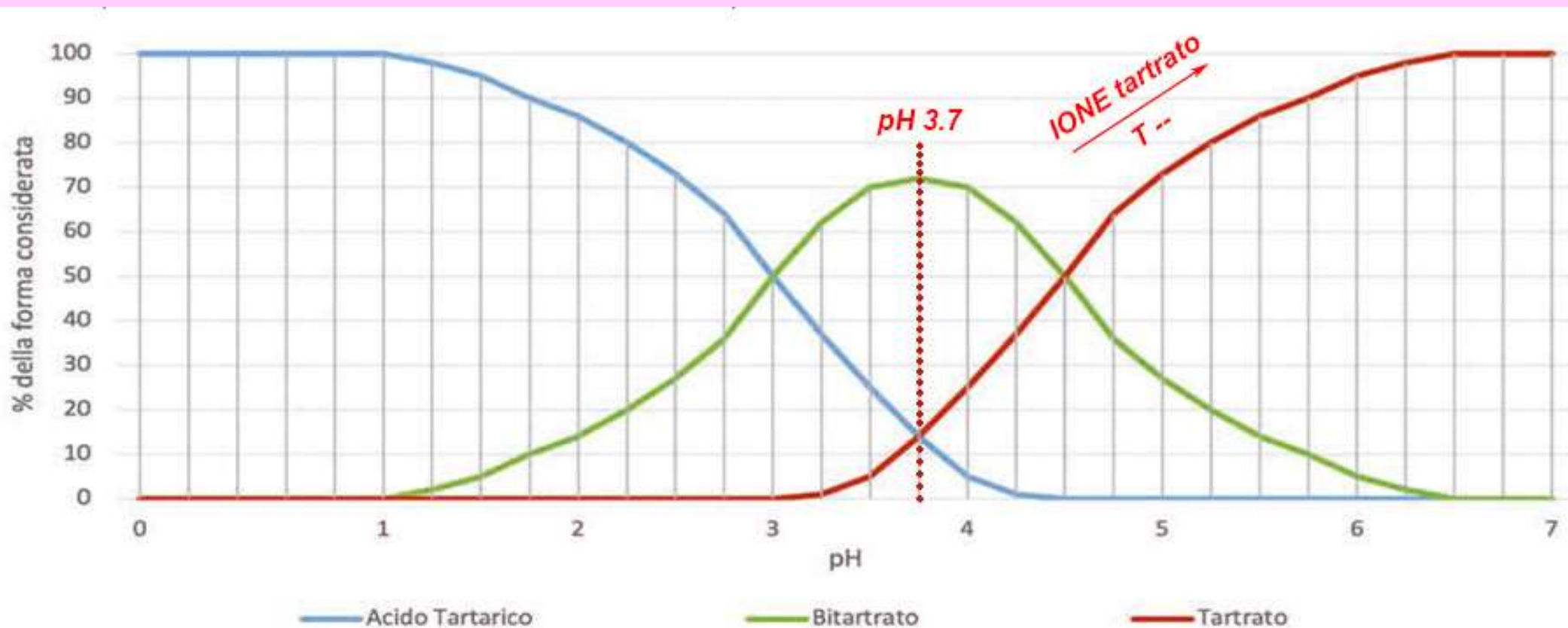
Oggi il mercato è estremamente esigente quindi il produttore deve adottare ogni metodo per ottenere un prodotto privo di difetti.

La precipitazione dei Sali oltre che ad avere un effetto chimico-fisico, in alcuni casi può influire anche sulle percezioni organolettiche del prodotto

Stabilità del Calcio... cosa sappiamo oggi?

I rischi di depositi tartarici CaT sono reali quando il tenore supera i **60 ppm** per i vini rossi e **80 ppm** per i vini bianchi

Ribereau Gayon 1977



La cristallizzazione del Ca quindi dipenderà dalla concentrazione di Acido Tartarico e dal valore del pH della soluzione

Quali sono i metodi d'analisi?



° **Metodo predittivo**

- 1) prevede l'aggiunta di un aliquota fissa di Ca tartrato micronizzato (400 gr/hl) e mantenuto ad una temperatura costante di 0° per 24-48 ore
- 2) Analisi della concentrazione di Ca in soluzione prima e dopo l'aggiunta

Lo stato della stabilità viene definito in funzione della quantità di Ca che il campione è stato in grado di assorbire.

Test a freddo

Si tratta di un test empirico: circa 100 mL di campione vengono conservati da **4 a 6 giorni a -4°C**.



In queste condizioni si sfrutta la *diminuzione di solubilità dei tartrati per abbassamento della temperatura*:

Il bitartrato di potassio è più sensibile del tartrato di calcio.

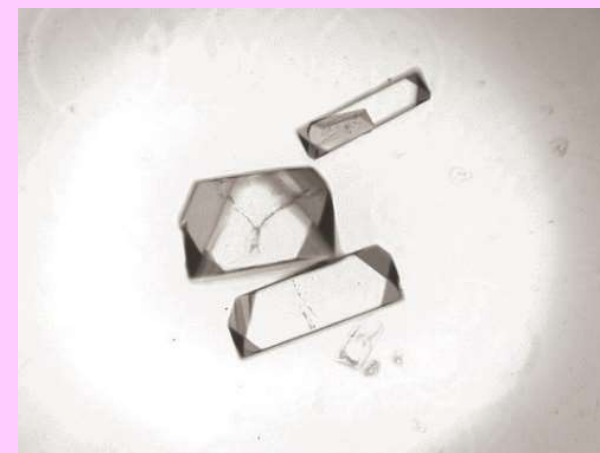
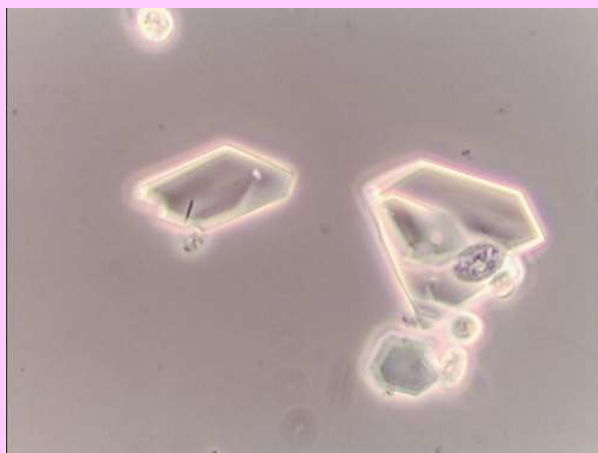
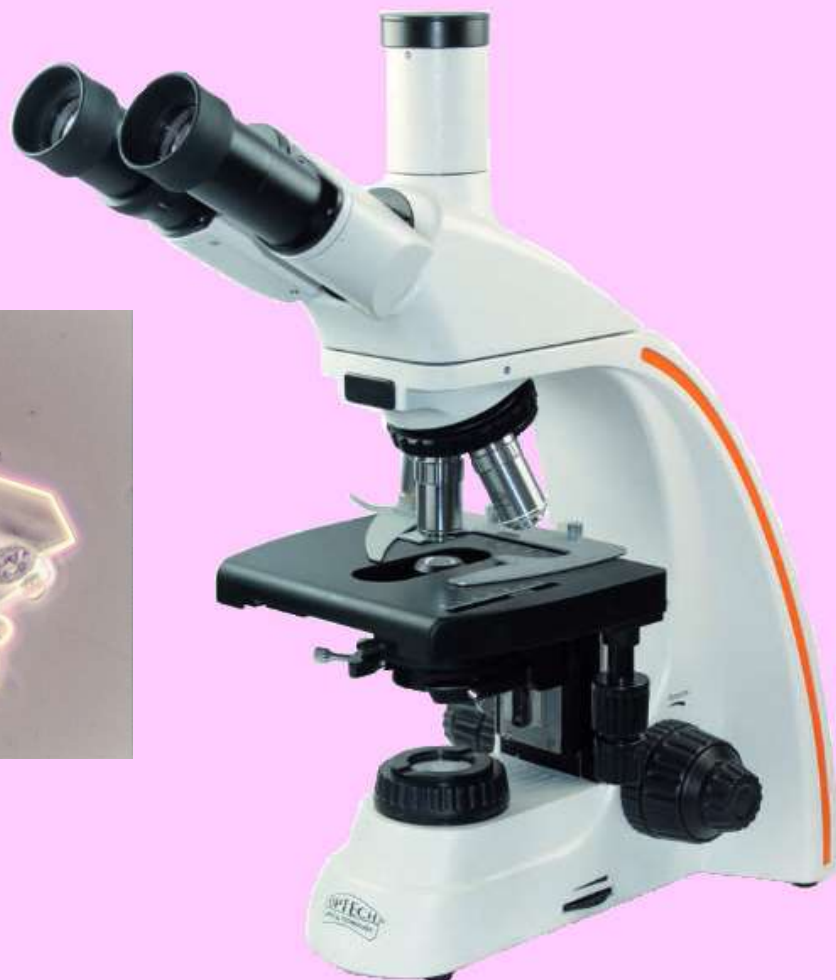
Al termine del periodo impostato si esamina la presenza di cristalli nel campione.

Con saggi di solubilità è possibile eseguire un'analisi qualitativa

Il tartrato di calcio appare come cristalli prismatici in soluzione di HCl 1:4



E' anche possibile, in presenza di precipitato, effettuare il riconoscimento dei cristalli al microscopio



I cristalli di KHT e CaT appartengono entrambi alla classe ortorombica, ma appaiono sensibilmente diversi anche al microscopio ottico (400 ingrandimenti)

Test di mini contatto (stabilità tartarica)

Questo test prevede di valutare la stabilità attraverso l'aggiunta di un nucleante esterno. (THK)

Sfruttando la nucleazione secondaria si sollecita il sistema a cedere parte degli ioni in soluzione, valutandone l'allontanamento attraverso la caduta di conducibilità della soluzione.

Il **TARTARCHECK** permette di automatizzare tutto il processo d'analisi infatti :

- ° raffredda (riscalda) in pochissimi minuti il campione
- ° rileva la conducibilità ogni 3 secondi durante tutto il processo
- ° mantiene il campione alla temperatura impostata durante tutto il ciclo d'analisi
- ° memorizza (stampa) in automatico l'esito del test



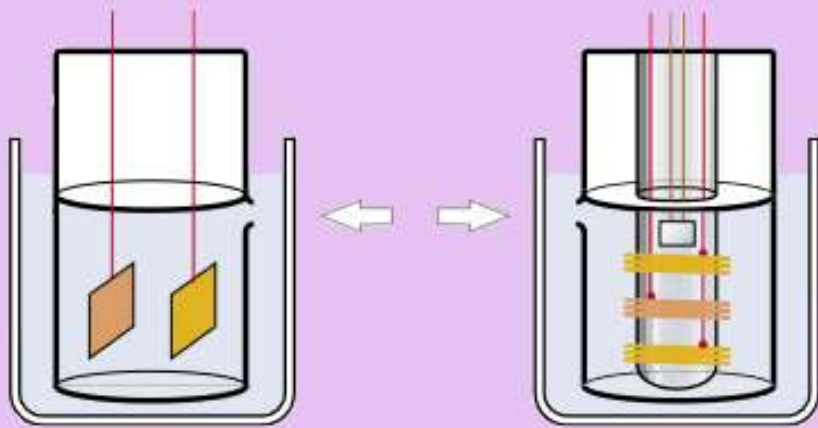
Tartarcheck

Raffreddamento ad Aria



Air

Air



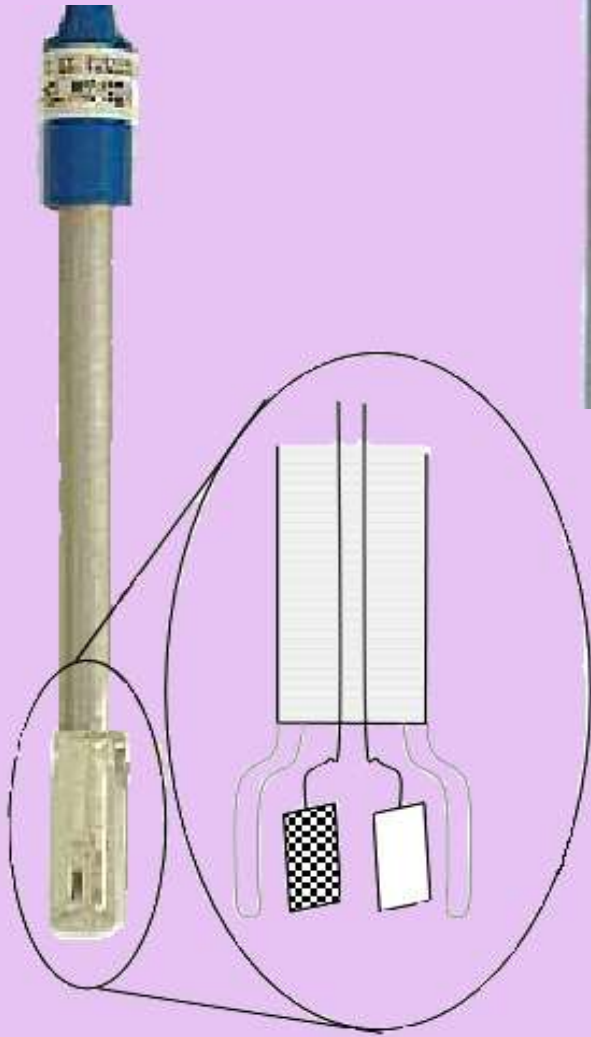
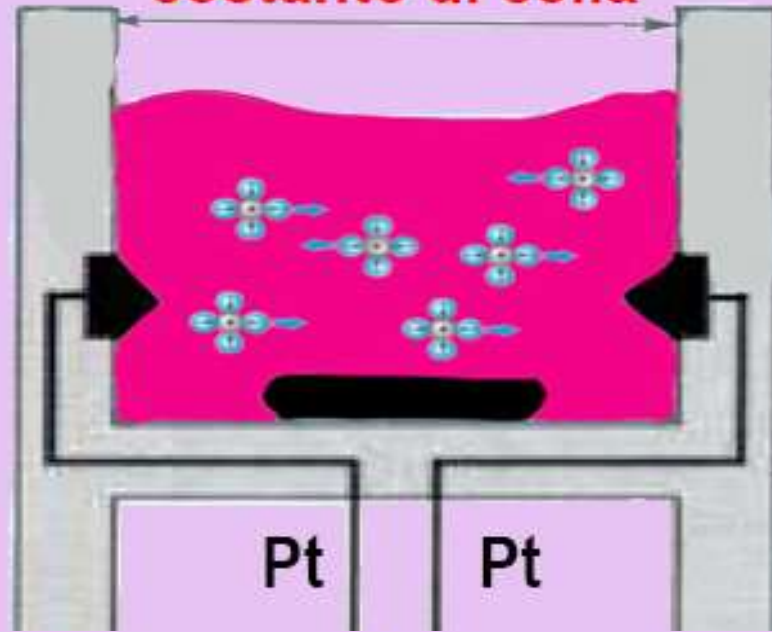
CONDUTTIMETRO

Un conduttimetro misura la resistenza R (Ω) di una soluzione elettrolitica

Dal punto di vista sperimentale essa dipende non solo dalle caratteristiche della soluzione, ma anche da quelle della cella di conduttività usata per effettuare la misura, *rappresentate dalla costante di cella (cm^{-1})*



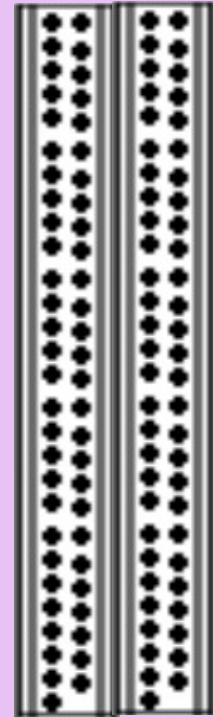
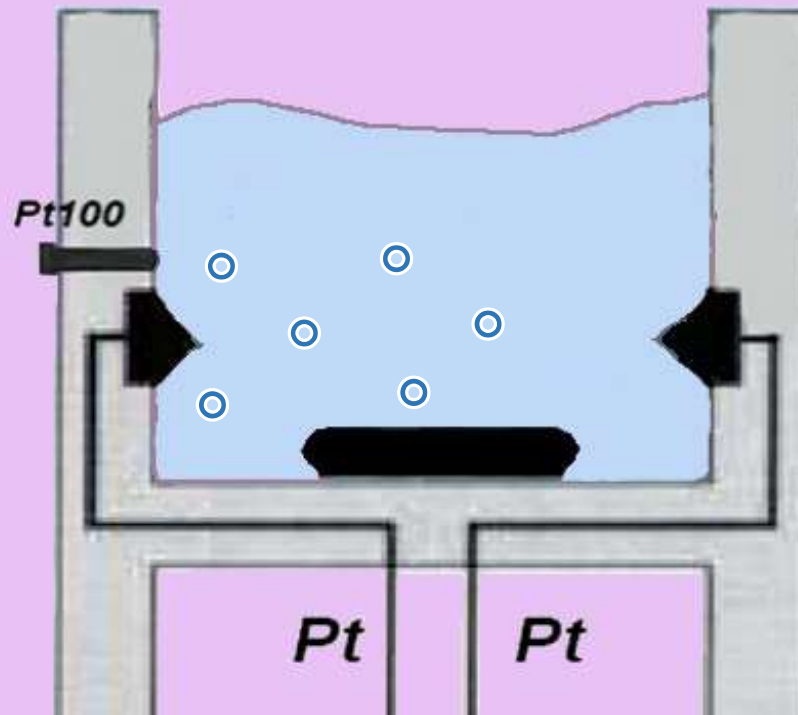
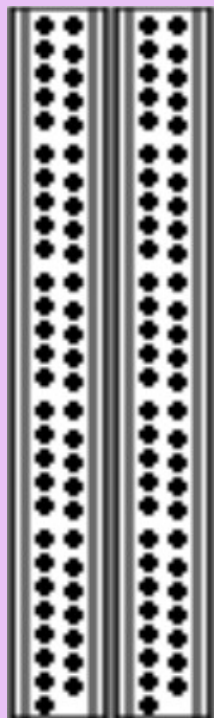
costante di cella



ZERO
MANUTENZIONE

Il campione raggiunge la temperatura impostata in pochissimi minuti

° 0 C



Laboratorio

Responsabile

Nome Laboratorio

Il responsabile

ΔX limite 1 μS

stop automatico

Delta X < μs negli ultimi sec

ΔX limite 2 μS

lavaggio totale

Min X Temp

avvinamento

Orologio interno **16:46 01/10/2022**

Sync

Trasmettere da : a :

Spedire archivio

Spegnere

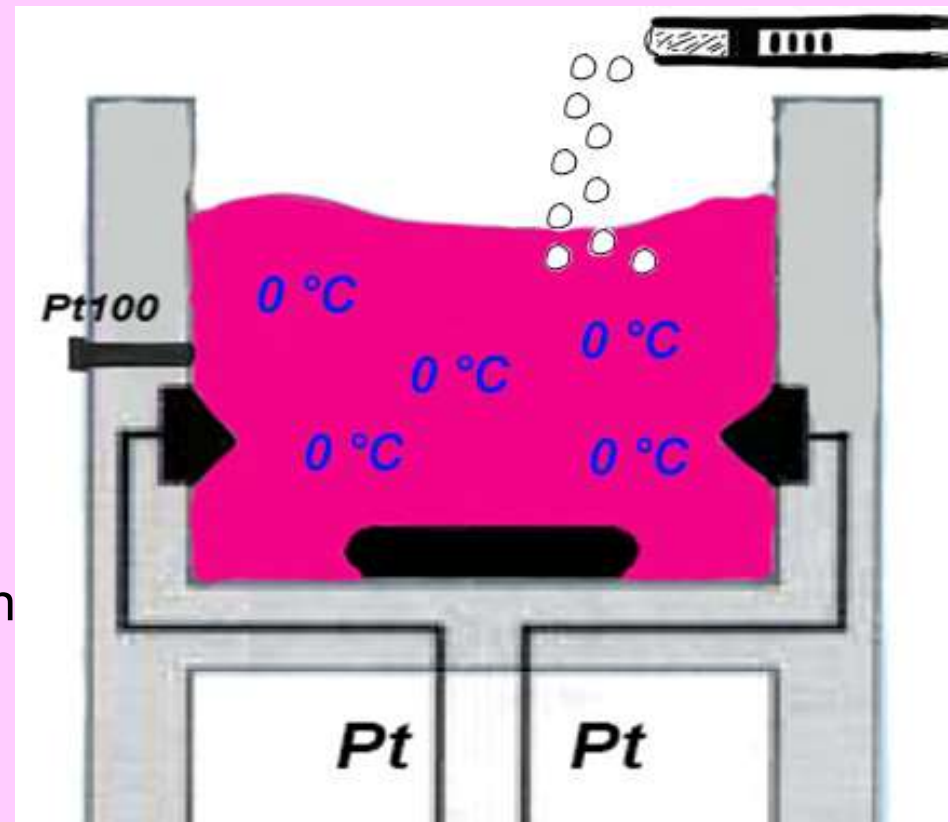
Nuova versione?

Carica versione



Il **tempo di analisi** è un parametro critico, in quanto il sistema reagisce all'aggiunta di cristalli inizialmente con una rapida caduta di conducibilità, poi con una lento assorbimento fino al raggiungimento dell'equilibrio

Il campione può essere ben protetto dalle precipitazioni nel breve periodo infatti **se è ricco di colloidali protettori** può impiegare un tempo variabile prima di cedere una parte consistente dei suoi ioni.



I responsabili della conducibilità del vino sono gli ioni caratteristici: in prima approssimazione K^+ , HT^- e Ca^{2+} .

Agli elettrodi viene applicata una corrente alternata in modo che i fenomeni di disturbo si invertano di continuo e non si scaricano all'elettrodo.

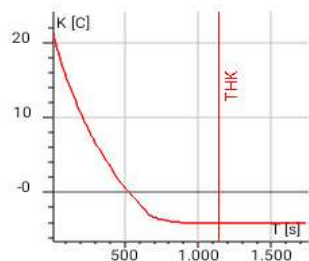
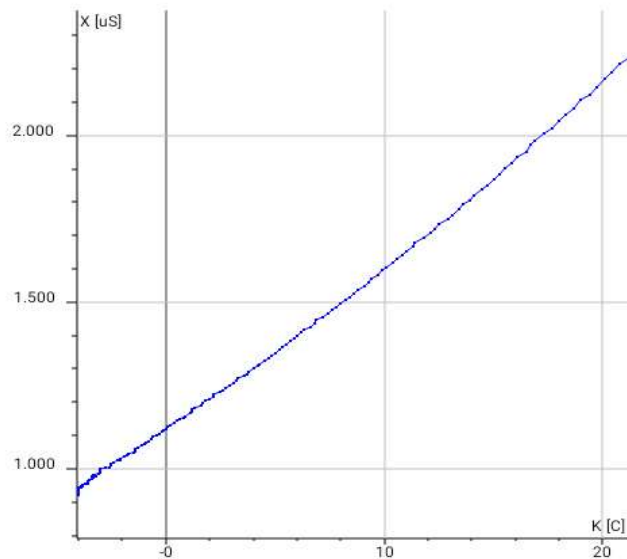
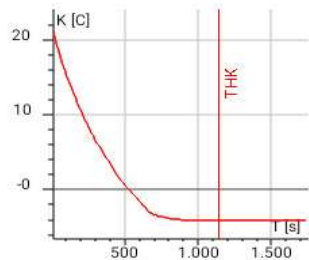
Test terminato

ISO -4C, 10 min | Iniziatò alle 15:39

t 1740 s (600 s/0 s)

T -4,0 C

X 922 μ S (-4 μ S)



Temperatura di saturazione (stabilità tartarica)

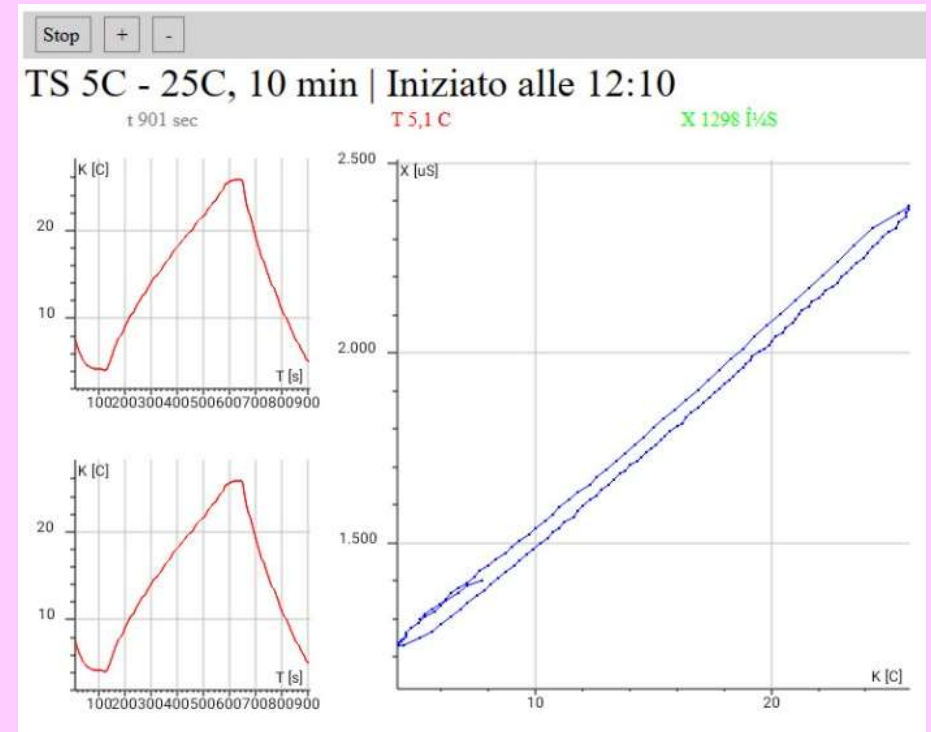
La temperatura di saturazione corrisponde alla temperatura alla quale il vino è saturo di bitartrato di potassio. La temperatura di saturazione si fonda sulla solubilizzazione di un sale, fenomeno spontaneo, rapido e facilmente ripetibile.

Il metodo standard consiste nel misurare la conducibilità specifica del vino in un range di temperatura che comprenda il punto di saturazione.

In un primo momento si registra una curva conducibilità – temperatura $\chi(T)$ da 5 °C a 25°C.

Di seguito si ripete la misura dopo aver addizionato KHT al campione a bassa temperatura.

Il punto di incontro tra le due curve è la temperatura di saturazione del vino.



Test terminato

TS 5C - 20C, 10 min | IniziatO alle 11:20

t 1915 s (993 s/393 s)

T 20,8 C

X 2144 μS (921 μS)

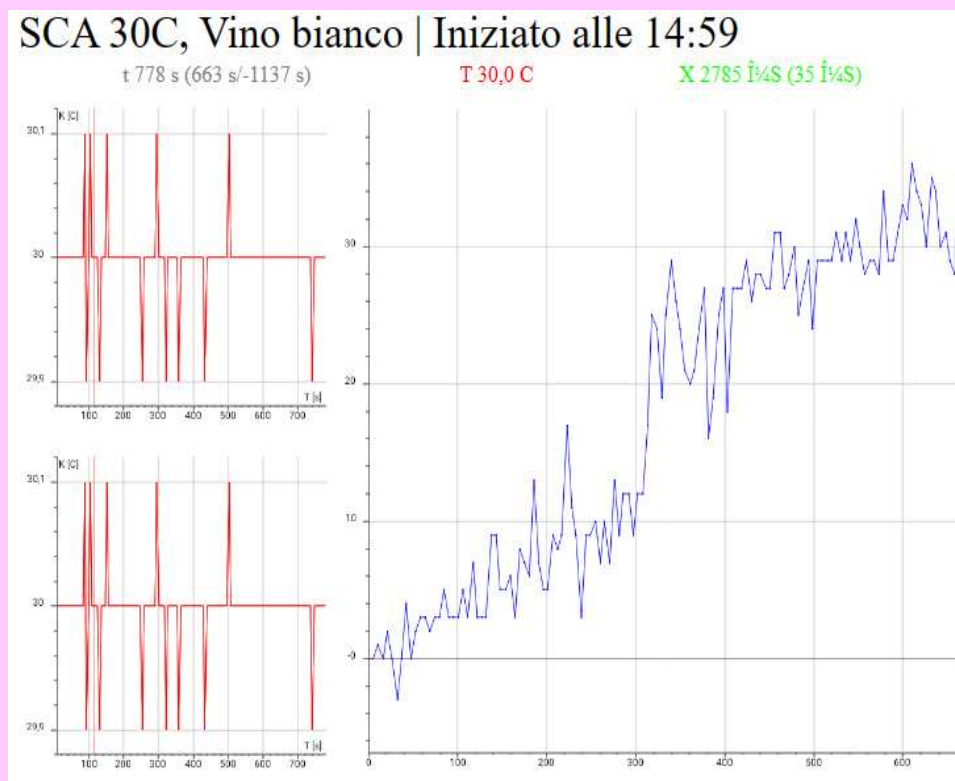
Stabilità Calcio SCA

La temperatura di saturazione calcica del vino (SCA) rappresenta la più bassa **temperatura al di sopra** della quale un vino è in grado di solubilizzare il tartrato di calcio quindi al di sopra di questa temperatura è sicuramente stabile.



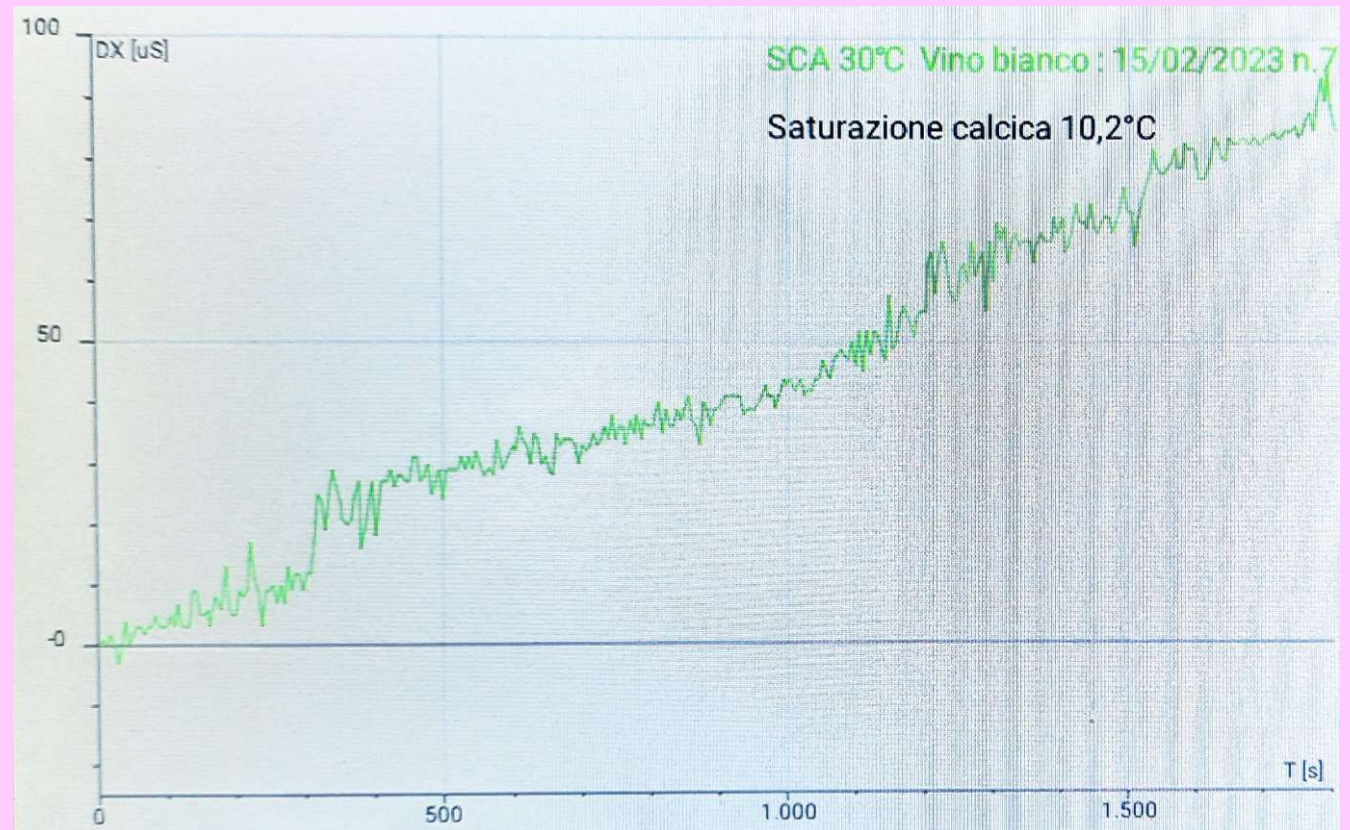
Si effettua un'analisi **SCA** con l'aggiunta di (+) Calcio L-Tartrato Hydrate (C_4H_4CaO) in eccesso in modo da verificare la solubilità del campione analizzato e calcolarne la sua SCA.

Il campione deve essere stabile tartaricamente in modo da non avere interazioni dal bitartrato di potassio.



Il test consiste in una analisi **isoterma di 30 minuti** alla temperatura di **27 °C**.

Quando la temperatura è stabile alla temperatura impostata si aggiunge tartrato neutro di calcio finemente micronizzato e si misura l'aumento di conducibilità.



VINI ROSSI

Oltre 22°C Sicuramente instabile

VINI BIANCHI E ROSATI

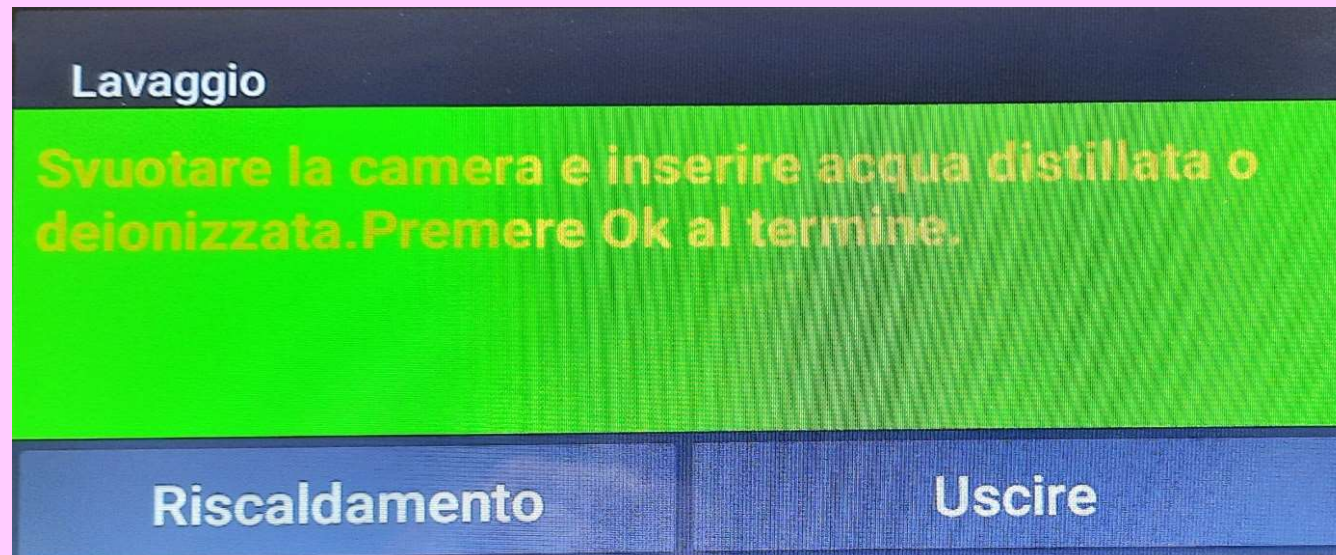
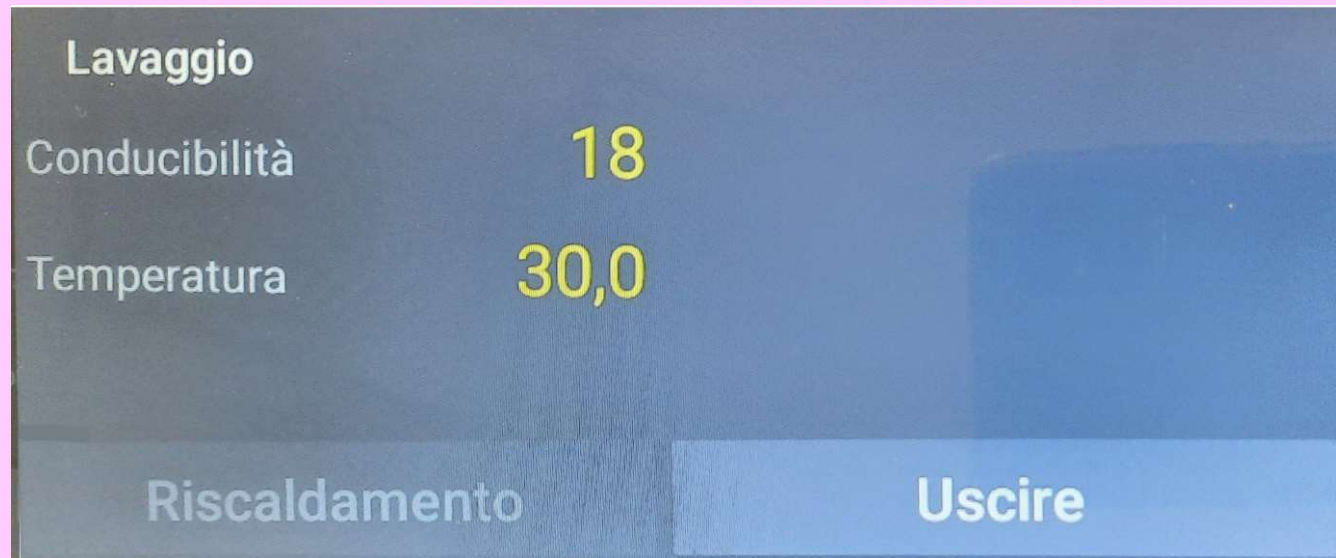
Oltre 21 °C Sicuramente instabile

VINI PASSITI E VINSANTI

Oltre 22 °C Sicuramente instabile

La misura **SCA è un algoritmo** calcolato in funzione della differenza di conducibilità e la temperatura d'analisi e il tempo di stabilizzazione

Il calcio si comporta in modo diametralmente opposto al potassio e cioè a temperature basse il sale di calcio si stabilizza mentre il potassio precipita



Fattori di protezione dello stato di sovrasaturazione

Acido tartarico e potassio si trovano protagonisti di una serie molto complessa di equilibri.

- *La cristallizzazione del Calcio è molto lenta e richiede molta energia*
- *Il potassio forma sali solubili, ma anche complessi, con gli acidi minerali come solfati, cloruri e fosfati e con i tannini e chelati stabili con gli antociani.*
- *Anche gli acidi organici come lattico, acetico, citrico e, in vini derivati da uve poco sane, gluconico e glucarico, formando sali solubili.*
- *L'acido tartarico indissociato, oltre ad essere regolato dal pH, tende a formare complessi stabili con le proteine.*
- *il vino contiene anche delle sostanze colloidali (sostanze macromolecolari) endogene o esogene come acido meta-tarico,, glicerolo, polisaccaridi, tannini, proteine, manno-proteine e polifenoli che influenzano più l'aspetto cinetico rispetto a quello termodinamico ma svolgono un azione determinante.*

In collaborazione con un centro studi e un importante laboratorio abbiamo eseguito uno studio per determinare un **algoritmo** di calcolo della stabilità tartarica e calcica dei vini.



400 campioni provenienti da varie regioni d'Italia

Alcool	Ph	Ac.Totale	Glu-Fru	L-Mal	Polifenoli	Ac Tartarico	Potassio	Calcio	Antociani
12.23	3.23	4.75	3.2	0.75	750	2.3	850	45	
13.10	3.33	4.90	2.2	0.90	700	3.0	800	55	
10.50	3.45	5.7	1.8	0.05	345	2.7	810	47	

ALCOOL

OIV-MA-AS312-01A

Densimetro *Mod. ALM-155*



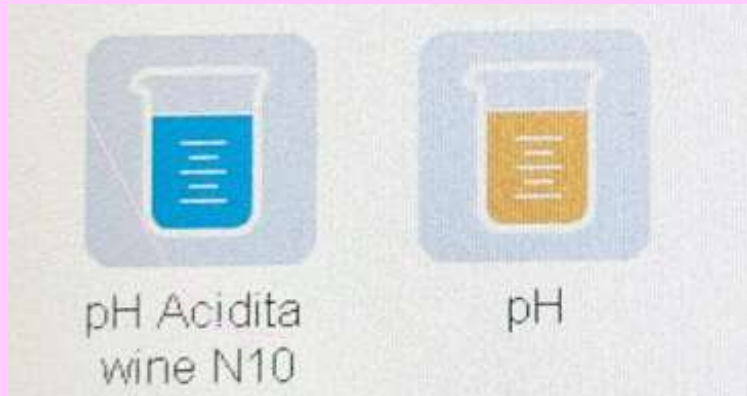
Distillatore *Mod. DUALSTILL*

ACIDITA' TOTALE



pH

OIV-MA-AS313-01



Titolatore *Mod. AT1000*

GLUCOSIO – FRUTTOSIO metodo enzimatico

OIV-MA-AS311-02



Sistema enzimatico **Serie ITALO**



ACIDO L-MALICO metodo enzimatico

OIV-MA-AS313-11



Sistema enzimatico **Serie ITALO**

ACIDO L-LATTICO metodo enzimatico

OIV-MA-AS313-07



Sistema enzimatico **Serie ITALO**

ACIDO CITRICO metodo enzimatico

OIV-MA-AS313-09

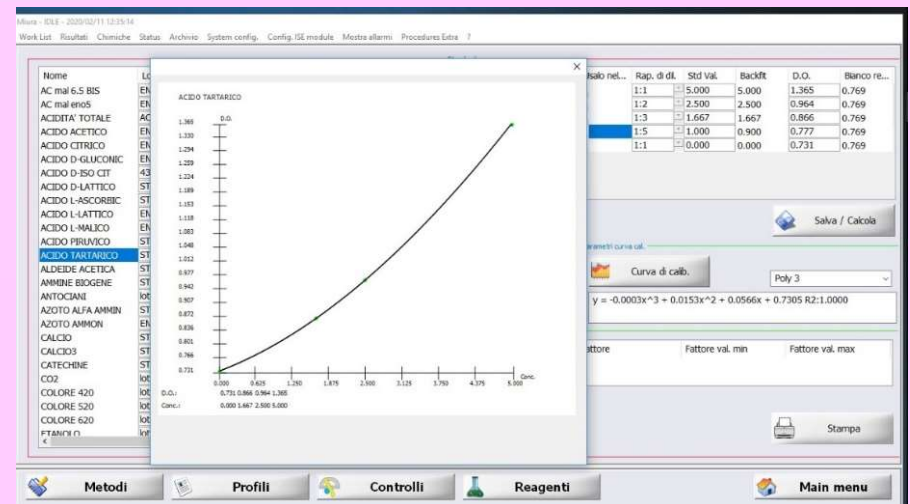


Sistema enzimatico **Serie ITALO**

ACIDO TARTARICO

Metodo ammonio vanadio

OIV-MA-AS313-05A



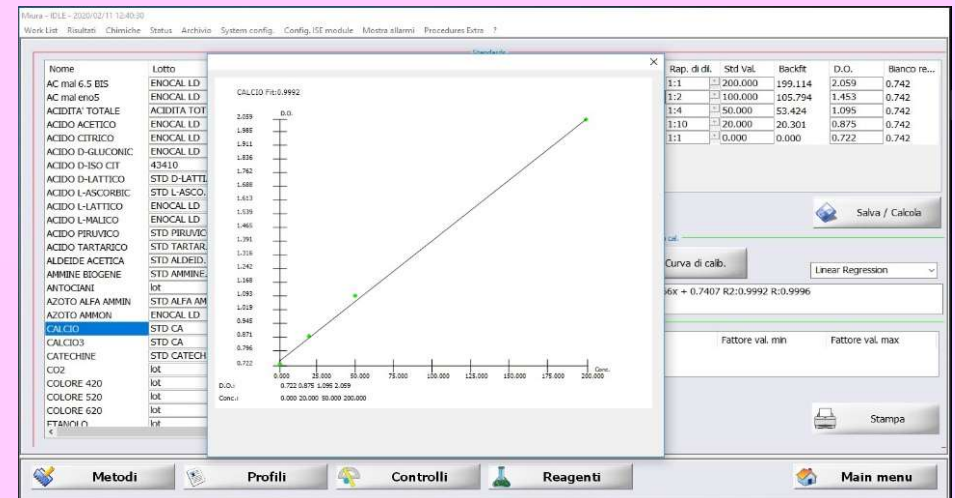
Sistema enzimatico **Serie ITALO**

CALCIO

Metodo Arsenazo III

cromogeno molto selettivo per questo elemento

OIV-MA-AS322-04



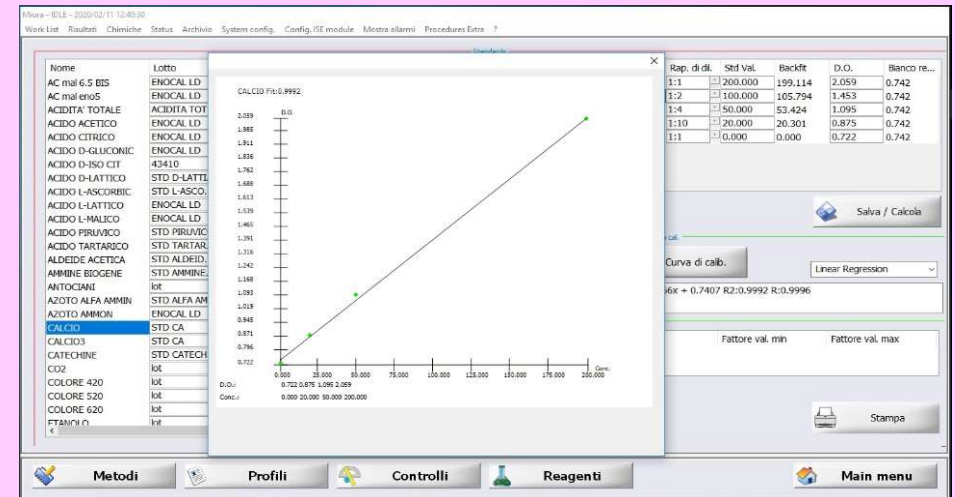
Sistema enzimatico **Serie ITALO**



POTASSIO

Metodo TetrafenilBorato

OIV-MA-AS322-02A



Sistema enzimatico **Serie ITALO**



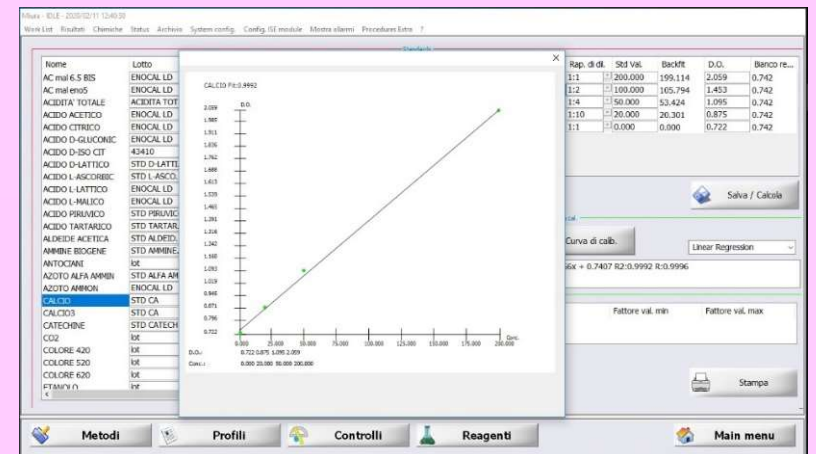
POLIFENOLI

Metodo Folin-Ciocalteus Modificato

OIV-MA-AS2-10



Sistema enzimatico **Serie ITALO**



ANTOCIANI CATECHINE



Exacta+Optech Labcenter Spa
Via Bosco 21, 41030 San Prospero (MO)
Tel. 059-808101 Fax: 059-908556
www.exactaoptech.com

CATECHINE

Metodo Colorimetrico.
Kit per la determinazione delle catechine nel vino.

REF

EN019LM15



3x30+1x34mL
(410 tests)



Exacta+Optech Labcenter Spa
Via Bosco 21, 41030 San Prospero (MO)
Tel. 059-808101 Fax: 059-908556
www.exactaoptech.com

ANTOCIANI

Metodo colorimetrico.
Kit per la determinazione dei composti polifenolici antocianici nel vino.

REF

EN011M15

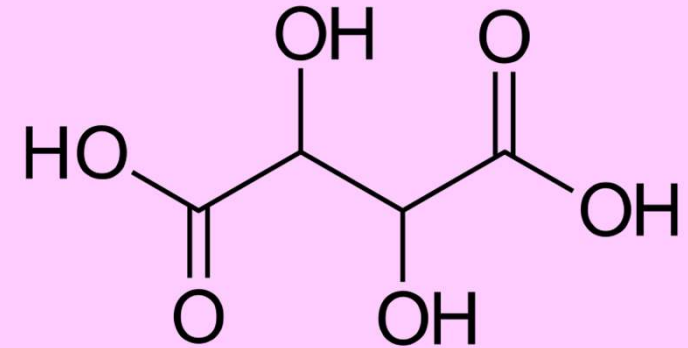


5x29,5 (565 tests)

Prodotto di concentrazione

Il metodo si basa sul calcolo stechiometrico dei prodotti di concentrazione dei parametri in soluzione.

In **funzione delle moli indissociate** e di tutti gli elementi coinvolti si può calcolare un modello multifattoriale dove definire :



STABILE



A RISCHIO



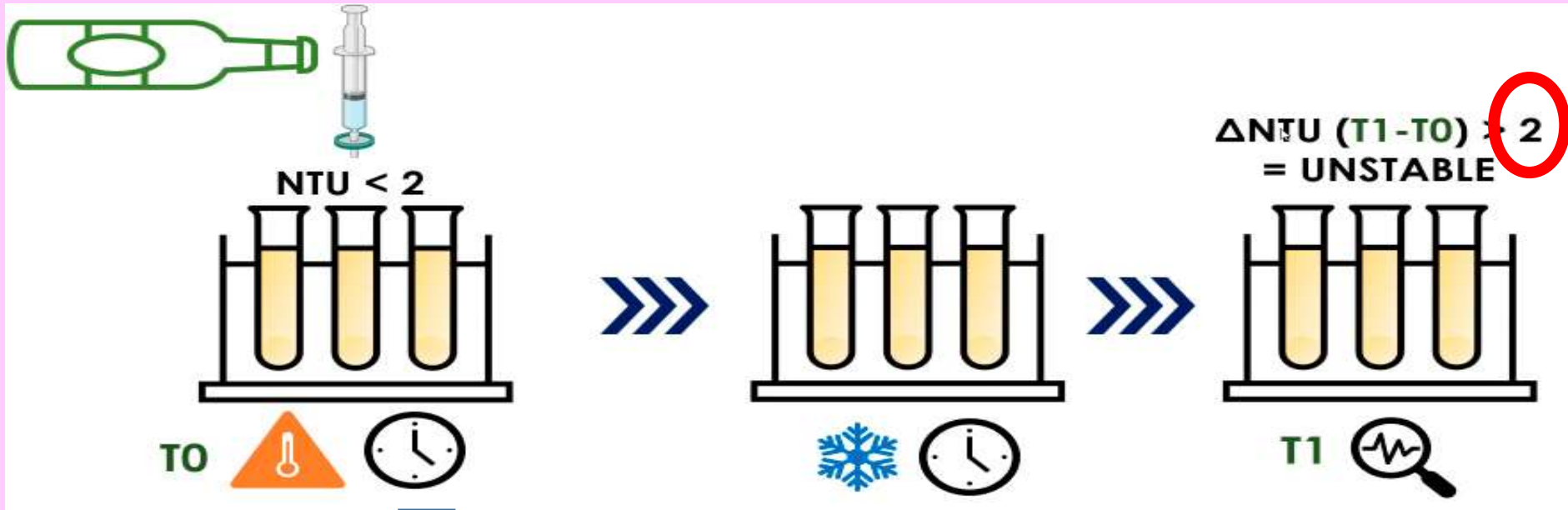
INSTABILE

In funzione dei fattori di protezione dello stato di sovrasaturazione :

- ° pH
- ° Alcool %
- ° Polisaccaridi
- ° Mannoproteine
- ° Acido Malico
- ° Acido Citrico
- ° Glucosio+Fruttosio



STABILITA' PROTEICA



80 °C



30 min.



ITALO

Analizzatori Enzimatici Automatici

 **EXACTA**
Wine & Beverage

SOSTENIBILITA'

IL MODELLO GIUSTO
PER OGNI TIPO
DI LABORATORIO

*Progettati per ridurre al
minimo consumo di acqua*



*Progettati per avere la
massima efficienza con il
minimo consumo*

ITALO^{XL}



ITALO^L



ITALO^M



ITALO^S



Made in Italy

 **EXACTA**
Wine & Beverage



pH

Acidità

SO₂



*GRAZIE A TUTTI PER
L'ATTENZIONE!*