



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Agronomia Animali Alimenti Risorse Naturali e
Ambiente

Corso di Laurea in Scienze e Tecnologie Viticole ed Enologiche

*Effetti del cambiamento climatico sull'instabilità del tartrato
di calcio*

Effects of climate change on calcium tartrate instability

Relatore

Prof. Simone Vincenzi

Laureanda

Martina Furlani

Matricola n. 1116313

ANNO ACCADEMICO 2024/2025

Indice

Riassunto	5
Abstract	6
1. Il ruolo del calcio nella crescita e sviluppo della vite	7
1.1 Le funzioni del calcio	7
1.2 L'accumulo del calcio	8
1.3 La nutrizione con calcio	10
2. L'influenza del cambiamento climatico sull'accumulo di calcio	13
2.1 Caratteristiche del cambiamento climatico	13
2.2 Gli effetti del cambiamento climatico sulla vite	14
2.2.1 Temperatura	15
2.2.2 Bilancio idrico	17
2.3 Gli effetti del cambiamento climatico sulla composizione e sulla stabilità del vino	19
3. Instabilità del tartrato di calcio	23
3.1 Diversi tipi di instabilità	23
3.2 Morfologia dei cristalli	23
3.3 Formazione dei cristalli di tartrato di calcio	24
3.4 Come capire se un vino è instabile	25
3.5 Trattamenti per stabilizzare	26
Conclusione	29
Bibliografia	31

Riassunto

La stabilizzazione tartarica è una fase della vinificazione in cui ogni enologo adotta opportune tecniche per evitare la precipitazione dei tartrati in bottiglia. Negli ultimi decenni l'attenzione è stata rivolta principalmente alla gestione del bitartrato di potassio (KHT). Recentemente, però, e con sempre maggiore frequenza, la precipitazione del tartrato di calcio (CaT) rappresenta una sfida alla quale molti enologi non possono più sottrarsi.

L'instabilità del calcio è un problema molto insidioso nelle bottiglie di vino dovuto alla sua imprevedibilità e alla lenta formazione dei cristalli che solitamente si formano quando il vino è già stato imbottigliato.

Quindi, oggi, la corretta conduzione della stabilizzazione tartarica non può prescindere dal monitoraggio e dalla gestione di entrambi i sali.

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 causato dal cambiamento climatico.

Qui di seguito viene descritto l'argomento nelle sue parti principali: l'origine del calcio nell'uva, le sue funzioni nella pianta, il cambiamento climatico e i suoi effetti sulla vite e sull'accumulo di calcio, la formazione e precipitazione del tartrato di calcio e i metodi di stabilizzazione.

Abstract

Tartaric stabilization is a phase of winemaking in which every winemaker adopts appropriate techniques to avoid the precipitation of tartrates in the bottle. In recent decades, attention has been mainly focused on the management of potassium bitartrate (KHT). Recently, however, and with increasing frequency, the precipitation of calcium tartrate (CaT) represents a challenge that many winemakers can no longer avoid.

Calcium instability is a very insidious problem in wine bottles due to its unpredictability and the slow formation of crystals that usually form when the wine has already been bottled.

Therefore, today, the correct management of tartaric stabilization cannot disregard the monitoring and management of both salts of tartaric acid.

Case studies indicate that the spread of the problem occurs in parallel with the gradual rise in the pH of the wine, which in turn is related to the rise in temperatures caused by climate change.

Below the topic is described in its main parts: the origin of calcium in grapes, its functions in the plant, climate change and its effects on the vine and calcium accumulation, the formation and precipitation of calcium tartrate and stabilization methods.

1. Il ruolo del calcio nella crescita e sviluppo della vite

1.1 Le funzioni del calcio

Il calcio è un elemento essenziale per la crescita e lo sviluppo di tutte le piante, compresa la vite. È un elemento minerale presente nel suolo e svolge una funzione duale nelle piante: come nutriente cationico (come potassio, magnesio ecc.) e come messaggero fisiologico secondario, soprattutto di segnali di stress e ormonali.

Il calcio ha un ruolo strutturale nelle pareti cellulari e un ruolo secondario di messaggero in risposta allo stress abiotico. Le sue concentrazioni variano tra apoplasto e simplasto e tra citosol e vacuolo in funzione dei segnali ricevuti.

È presente nella lamella mediana delle pareti cellulari e nelle membrane. Nella parete cellulare, è presente come pectato di calcio, mentre nel vacuolo è sottoforma di ossalato di calcio (Quinterno et al., 2021).

Il calcio è uno degli elementi più versatili nelle piante ed è coinvolto nella risposta agli stimoli biotici e abiotici, come basse o alte temperature, luce, siccità e stress osmotico, influenzando quasi tutte le fasi di sviluppo della pianta (Nistor et al., 2022).

Nelle foglie aumenta la tolleranza alle alte temperature attivando un sistema di protezione dall'ossidazione delle strutture fotosintetiche. Le cellule stressate dal calore aumentano il 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 di rapide escursioni termiche, il calcio viene trasportato dall'esterno all'interno della cellula, questo segnale va ad attivare i processi di acclimatazione al freddo. In caso di stress idrico, un aumento di pH e di calcio nel liquido cellulare causa indirettamente una fuoriuscita di potassio e anioni dalle cellule di guardia degli stomi che, perdendo turgore, determinano la chiusura degli stomi (Quinterno et al., 2021).

Inoltre, il calcio è un inibitore delle acquaporine, proteine che regolano il passaggio dell'acqua attraverso le membrane cellulari. In condizioni di stress

idrico, il calcio si mobilita e invia il segnale per chiudere le acquaporine, aiutando la pianta a conservare l'acqua (Quinterno et al., 2021).

Il contenuto di calcio negli acini influisce sulla compattezza della polpa, sull'assorbimento dell'acqua, sulla maturazione e sulla risposta agli stress da calore. Ritarda la senescenza se è ad un'ottimale concentrazione e aumenta la resistenza alla *Botrytis cinerea*. La carenza di Ca comporta dei disordini fisiologici negli acini, come disidratazione e il ritardo della maturazione (Nistor et al., 2022).

1.2 L'accumulo del calcio

Difficilmente ci sono problemi di carenza di calcio nel suolo. Nei suoli calcarei è un catione altamente disponibile e le viti che crescono in questi terreni presentano alti contenuti di calcio. Tuttavia, la presenza di altri cationi competitivi (K^+ , Mg^+ , Na^+ , NH_4^+) e metalli come l'alluminio possono ridurre l'assorbimento del calcio, mentre, in terreni ricchi di nitrati, il calcio viene facilmente accumulato (Quinterno et al., 2021).

Il calcio viene assorbito dalle radici e trasportato verso la parte alta della pianta attraverso il sistema xilematico, utilizzando sia il trasporto simplastico che apoplastico. Viene veicolato verso gli organi che traspirano, quindi verso le foglie o gli acini, prima dell'invasatura (Cabanne et al., 2002).

Alcuni studi hanno dimostrato che l'accumulo di calcio cessa prima dell'invasatura, mentre altri hanno evidenziato che continua durante la maturazione, soprattutto nei semi, aumentando la concentrazione totale di Ca nell'acino (Nistor et al., 2022).

Il contenuto di calcio nel pericarpo cresce fino all'invasatura, poi decresce durante la maturazione. Questo arresto dell'accumulo nel pericarpo all'invasatura potrebbe essere causato dalla rottura dei vasi xilematici in questa fase (Cabanne et al., 2002).

Il flusso della linfa dello xilema entra nell'acino attraverso un sistema vascolare periferico che porta al pericarpo e un sistema assiale che porta ai semi. Il flusso periferico scompare all'invasatura, ma l'accumulo di calcio nei semi persiste fino alla maturità, diventando sempre più importante durante questa fase. È possibile che parte del calcio accumulato nei semi durante la maturazione sia trasportato dal pericarpo.

Durante la fase erbacea il calcio si raccoglie nella polpa e nella buccia. Nella polpa, il calcio si accumula fino all'invasatura e poi decresce gradualmente. Nella buccia, il contenuto di calcio cresce durante lo sviluppo dell'acino, raggiungendo un massimo intorno alla maturazione. Dopo l'invasatura l'accumulo di calcio nella buccia continua a scapito di quello nella polpa, confermando che il calcio viene traslocato dalla polpa alla buccia durante la maturazione. Tuttavia, l'accumulo di calcio nella buccia è molto minore rispetto alla sua perdita nella polpa, confermando l'idea che il calcio viene trasportato dal pericarpo ai semi (Cabanne et al., 2002).

L'accumulo e il contenuto di calcio nelle strutture dell'acino sono influenzati dai nutrienti del suolo e dalle variazioni climatiche, possono variare da una stagione all'altra e anche dalla varietà dell'uva. Anche la disponibilità di acqua nel suolo e l'umidità atmosferica influenzano il suo accumulo nella polpa e nella buccia, poiché è coinvolto nella risposta allo stress attraverso la crescita della parete cellulare e lo sviluppo dei tessuti.

In generale, il contenuto di calcio nell'acino cresce costantemente dopo l'inizio della fioritura, raggiungendo il valore più alto durante l'invasatura. Alla fine di questa fase, l'accumulo di calcio nel pericarpo diminuisce a causa della bassa mobilità nel floema e della rottura dello xilema.

Lo spostamento del calcio dalla polpa alla buccia svolge un ruolo importante nel processo di ammorbidimento dei tessuti e nella maturazione dell'uva. Il calcio è coinvolto nel flusso dell'acqua modificando la permeabilità delle pareti cellulari, e inoltre gioca un ruolo importante anche nella resistenza ai patogeni.

L'accumulo di Ca dipende dalla sua mobilità attraverso lo xilema, che è influenzata dalle condizioni ambientali. La diminuzione del flusso xilematico dopo l'invasatura corrisponde al restringimento dell'acino dovuto alla perdita di vitalità cellulare e alla diminuzione dell'importo di calcio (Nistor et al., 2022).

1.3 La nutrizione con calcio

Il calcio è un nutriente essenziale per lo sviluppo delle piante, influenzando vari aspetti della fisiologia e della morfologia delle viti. Studiando gli effetti del calcio sulla crescita della vite e sullo sviluppo dell'acino, diventa possibile identificare i segnali fisiologici e di sviluppo che potrebbero indicare una nutrizione di calcio non ottimale, offrendo opportunità per migliorare la qualità del frutto.

Per approfondire la relazione della vite con il calcio è stato condotto uno studio, utilizzando un sistema idroponico, per studiare gli effetti di un apporto alto e basso di calcio (Hocking, 2015).

Sono state osservate differenze tra i trattamenti nel tempo impiegato per raggiungere delle fasi di sviluppo, come l'antesi e l'invasatura. Le viti trattate con un alto apporto di calcio hanno mostrato un ritardo nell'invasatura, che avviene anche in maniera asincrona, con alcuni acini che maturano subito e altri che invece maturano dopo un mese. Le viti coltivate con un apporto di calcio più basso, invece, iniziano l'invasatura prima.

Le viti cresciute in condizioni di calcio alto hanno mostrato varie differenze nella crescita e nella performance. Il peso degli acini nel periodo compreso tra l'invasatura e la vendemmia è inferiore rispetto a quello delle viti coltivate in condizioni ottimali. L'inizio dell'invasatura avviene approssimativamente quattro settimane dopo, con uno sviluppo ritardato degli acini, che si traduce in un peso minore del grappolo alla vendemmia. Questo fenomeno è parzialmente attribuibile a una minore allegazione, risultando in un minor numero di acini per grappolo. Alla vendemmia, questi grappoli presentano un misto di fasi di

sviluppo degli acini: avvizzimento, maturazione e un numero significativo di acini verdi.

Inoltre, le viti cresciute con una quantità di calcio alta presentano una bassa traspirazione, fotosintesi, conduttanza stomatica e potenziale idrico della foglia. La combinazione di questi difetti di sviluppo e una ridotta performance della pianta è il risultato del livello elevato di calcio, che perturba la segnalazione dello sviluppo ormonale e delle operazioni stomatiche, oltre all'effetto ionico sul trasporto idrico. L'interazione del calcio con le pareti cellulari gioca un ruolo nell'espansione ridotta delle cellule e nel ritardo della maturazione.

Gli acini delle viti cresciute con un apporto di calcio basso hanno mostrato una maggiore deformabilità ed elasticità in tutte le fasi di sviluppo (invaiaatura, maturazione e avvizzimento), con un inizio della perdita di peso precoce. Un apporto ridotto di calcio risulta in un incremento della fotosintesi e della conduttanza stomatica, una maturazione del frutto accelerata e un inizio precoce di avvizzimento. È improbabile che i cambiamenti delle proprietà della parete cellulare influenzino la fotosintesi delle foglie e la conduttanza stomatica, suggerendo che questi cambiamenti sono dovuti alla perturbazione del segnale cellulare o ad altre funzioni del calcio nella foglia. Essendo che la parete cellulare del frutto cambia e le segnalazioni sono interconnesse, è difficile determinare se gli effetti osservati nei frutti sono delle risposte dirette o indirette ad un apporto carente di calcio.

Infine, le viti cresciute con quantità di calcio al di fuori del range ottimale presentano un numero maggiore germogli e un tasso più elevato di aborti dei fiori. Per quanto riguarda il numero di acini totali, i grappoli cresciuti con un alto apporto di calcio presentano il numero più basso, mentre quelli cresciuti con un apporto di calcio ridotto il numero più alto.

Le differenze nella fenologia di crescita degli acini tra viti cresciute con regimi di calcio differenti indicano che il calcio contribuisce allo sviluppo del frutto sia come elemento di segnale che come componente della parete cellulare.

Questa ricerca ha dimostrato che un apporto basso o carente di calcio porta a una maturazione accelerata, attraverso cambiamenti delle proprietà fisiche e delle relazioni idriche degli acini. L'inizio precoce della perdita di peso e dell'avvizzimento degli acini sono un chiaro segnale che un basso apporto di calcio perturba le funzioni normali degli acini. Le cause di ciò sono state ritenute correlate all'interazione del calcio con la parete cellulare e al trasporto dell'acqua negli acini.

L'apporto alto o basso di calcio ha mostrato un'influenza sull'assorbimento e sul trasporto di altri ioni nutrienti, in particolare di altri cationi divalenti come il sodio. La bassa disponibilità di calcio nella soluzione nutriente può comportare un maggiore assorbimento da parte delle radici di sodio come catione divalente surrogato per il mantenimento dell'equilibrio osmotico. Una relazione simile potrebbe essere responsabile anche degli alti livelli di magnesio osservati nelle viti cresciute con una bassa quantità di calcio.

Mentre alcuni effetti osmotici di un apporto basso di calcio possono essere moderati da un incremento nell'assorbimento di altri cationi divalenti, una quantità sufficiente di calcio è necessaria per eseguire ruoli specifici nei segnali cellulari e per modificare le proprietà della parete cellulare (Hocking, 2015).

2. L'influenza del cambiamento climatico sull'accumulo di calcio

Negli ultimi anni stiamo assistendo ad un aumento delle problematiche legate alla presenza e alla precipitazione del calcio nei vini. In generale, il calcio è presente in concentrazioni che oscillano tra 25 e 170 mg/L, valori che tuttavia sono in aumento.

L'accumulo di calcio è influenzato da diversi fattori. La quantità assorbita dalla vite dipende molto dalle caratteristiche del terreno: più è alcalino il terreno e più sarà alto l'accumulo di calcio. Nei terreni calcarei un'alta quantità di calcio è costantemente disponibile per la pianta (Quinterno et al.,2021).

Altre fonti di calcio sono date dall'utilizzo del carbonato di calcio in deacidificazione e dall'uso di caseina o di altri prodotti derivanti dal latte. La fermentazione e lo stoccaggio dei vini in vasche di cemento non adeguatamente rivestite era una causa dell'instabilità del calcio in passato, ma ai giorni nostri questa causa non è più comune per il decrescente utilizzo dei contenitori in cemento (Australian Wine Research Institute, 2023).

Un altro fattore importante sono le condizioni ambientali, poiché una delle principali funzioni del calcio è di messaggero di risposta in condizioni di stress. Di conseguenza, il riscaldamento climatico a cui stiamo assistendo negli ultimi anni, gioca un ruolo importante sulla sua concentrazione nell'uva e quindi nel vino.

2.1 Caratteristiche del cambiamento climatico

La maggior parte della comunità scientifica riconosce la realtà del cambiamento climatico. Le evidenze storiche mostrano che i cambiamenti climatici sono parte degli adattamenti naturali del pianeta, ma sempre più dati suggeriscono un impatto umano crescente sul clima. Le recenti emissioni di gas serra di origine antropica hanno raggiunto livelli senza precedenti (IPCC, 2014). Le prove del

riscaldamento del sistema climatico sono inequivocabili, l'atmosfera e l'oceano si stanno surriscaldando, la quantità di neve e ghiaccio sta diminuendo e il livello del mare sta aumentando (IPCC, 2014).

Questo fenomeno è legato alle emissioni di gas serra di origine antropica che sono aumentate a partire dall'era preindustriale, dovute in gran parte alla crescita economica e demografica, e sono ora più alte che mai. Ciò ha portato a concentrazioni atmosferiche di anidride carbonica, metano e protossido di azoto senza precedenti. Gli effetti di questi gas sono stati osservati in tutto il sistema climatico e si ritiene molto probabile che siano la causa principale del riscaldamento osservato a partire dalla metà del XX secolo (IPCC, 2014).

Il cambiamento climatico rappresenta una delle sfide più rilevanti per l'agricoltura globale, e la viticoltura non è immune dagli effetti di questo fenomeno. L'innalzamento delle temperature, le modifiche nei modelli delle precipitazioni e l'aumento della frequenza di eventi climatici estremi influenzano in modo significativo la crescita delle uve e, di conseguenza, la qualità e la quantità del vino prodotto.

2.2 Gli effetti del cambiamento climatico sulla vite

La vite cresce in un'ampia varietà di condizioni climatiche. La maggior parte delle aree vinicole sono situate tra il 35° e il 50° parallelo nell'emisfero boreale e tra il 30° e il 45° parallelo nell'emisfero australe. Ognuna delle principali aree di produzione è caratterizzata da situazioni climatiche specifiche, che giocano un ruolo cruciale nella tipicità del vino. Il clima, rispetto al suolo e alla varietà dell'uva, ha un'influenza determinante sulla crescita della vite e sulla composizione dell'uva (van Leeuwen and Darriet, 2016).

Uno studio condotto in Languedoc, nel sud della Francia, sulla composizione delle uve alla vendemmia ha evidenziato un aumento di oltre il 2% in volume dei livelli di alcol potenziale, l'acidità totale è diminuita di 1 g/L e il pH è aumentato di 0,2 unità negli ultimi 30 anni (van Leeuwen and Darriet, 2016).

Modifiche simili nella composizione delle uve sono state segnalate in molti altri vigneti.

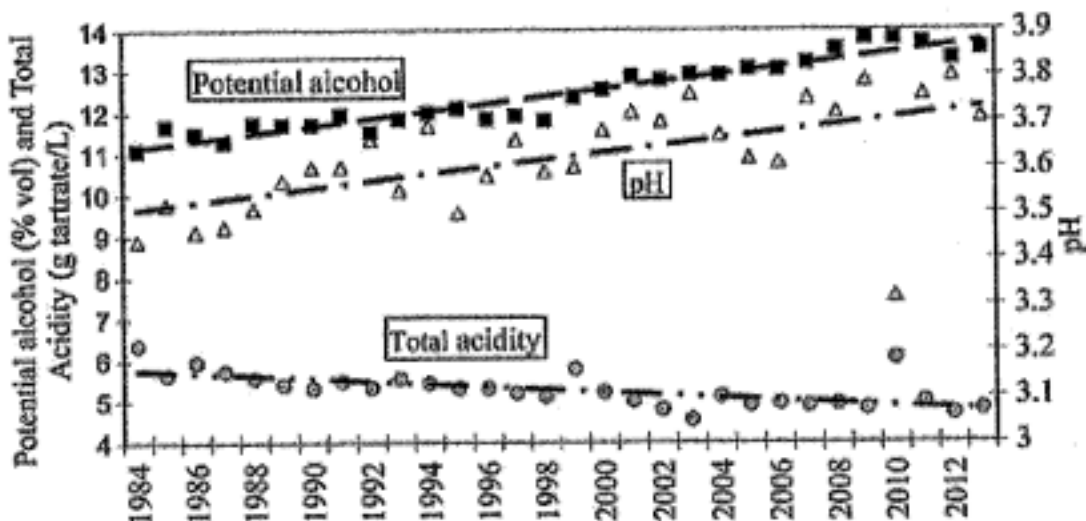


Figura 1. Gradi alcolici potenziali, acidità totale (acido tartarico) e pH del mosto appena prima della vendemmia in Languedoc dal 1984 al 2013 (van Leeuwen and Darriet, 2016)

2.2.1 Temperatura

La composizione dell'uva è influenzata da vari fattori, come il clima, il genotipo, la gestione del vigneto e il tipo di suolo. Mentre alcuni di questi fattori sono mantenuti relativamente costanti, il clima, essendo l'elemento meno costante, risulta essere il principale fattore che incide sull'uva e sulla qualità del vino. Tra le variabili climatiche, la temperatura è considerata il fattore principale per la crescita della vite e per la composizione finale dell'uva e del vino (Barnaud et al., 2013).

Il principale effetto del cambiamento climatico è un continuo innalzamento delle temperature. A seconda delle emissioni di gas serra, si prevede un incremento termico da 1° C a 3,7° C entro la fine del secolo (van Leeuwen and Darriet, 2016).

La temperatura influenza la fenologia della vite, il ciclo vegetativo e la qualità. Negli ultimi anni, osservazioni da varie regioni vinicole, hanno dimostrato

cambiamenti nello sviluppo della vite e nella maturazione dei frutti. In molte regioni, le tempistiche del germogliamento, della fioritura e della maturazione si svolgono prima. Le date della vendemmia si sono anticipate, specialmente negli ultimi 10-30 anni, con il primo giorno di raccolta che avviene in media 2-3 settimane prima rispetto a quanto accadeva tra la fine del XVIII secolo e l'inizio del XX secolo (Mira de Orduña, 2010).

L'effetto maggiore dell'aumento delle temperature è l'anticipo del ciclo vegetativo e riproduttivo delle viti, gli stadi fenologici sono raggiunti prima e, quindi, le uve maturano in condizioni più calde (van Leeuwen et al., 2020).

Le viti sottoposte a un forte stress termico possono subire una significativa diminuzione della produttività fotosintetica, nonché subire danni in altri processi biochimici. Eventi estremi durante il periodo dell'invasatura e della maturazione, come le ondate di calore, possono influenzare significativamente l'accumulo di zuccheri e possono portare ad una diminuzione della biosintesi e del contenuto di antocianine. La temperatura influenza anche la sintesi di composti volatili, che contribuiscono fortemente al carattere sensoriale del vino, ma con temperature più alte della media vengono degradati (Santos et al., 2020).

Temperature più calde prolungano il periodo durante il quale si raggiungono i valori minimi necessari per l'attività fisiologica delle viti, aumentando così i tassi metabolici che influenzano l'accumulo di metaboliti. Inoltre, le alte temperature accelerano la maturazione dell'uva, portando a una maggiore concentrazione di solidi sospesi (Mira de Orduña, 2010).

Durante gli ultimi 30 anni è stata osservata una chiara modifica nella composizione delle uve alla maturazione. Le principali differenze sono, una diminuzione del contenuto di acidità totale, un aumento del contenuto di zucchero e del probabile alcol, un innalzamento del pH, una modifica nel profilo sensoriale e un disaccoppiamento tra maturità tecnologica e fenologica (van Leeuwen et al., 2020).

Il principale fattore che contribuisce all'aumento del contenuto zuccherino è l'evapotraspirazione, questo processo provoca la concentrazione degli elementi

che sono presenti all'interno dell'acino, inclusi gli zuccheri. Le concentrazioni zuccherine estremamente elevate raggiunte oggi al momento della vendemmia, potrebbero essere associate alla volontà di ottimizzare la maturità tecnica o polifenolica o aromatica (Mira de Orduña, 2010).

Un effetto più considerevole delle temperature è quello sull'acidità totale. Mentre l'acido tartarico è relativamente stabile per quanto riguarda gli effetti della temperatura, i livelli di acido malico sono strettamente dipendenti dalla maturità e dalla temperatura e diminuiscono con temperature più elevate. I livelli più bassi di acidità sono solitamente correlati ad un pH più alto, sebbene la relazione sia influenzata dall'accumulo di potassio, che dipende dalla temperatura anche lui. Durante la maturazione dell'uva i livelli di potassio crescono in modo significativo nell'acino, questo fenomeno è stato collegato alla redistribuzione da altri organi vegetativi della vite. Quindi, l'aumento dei livelli di potassio e la riduzione dell'acidità totale hanno un effetto combinato sull'aumento dei livelli di pH (Mira de Orduña, 2010).

2.2.2 Bilancio idrico

Un altro effetto del cambiamento climatico è la siccità, sia a causa della riduzione delle precipitazioni, sia a causa di una maggiore evapotraspirazione dovuta alle temperature elevate.

Le precipitazioni sono una variabile atmosferica che è fondamentale in viticoltura, poiché ha un impatto significativo sul bilancio idrico del suolo, determinando la disponibilità di acqua nel suolo per la pianta e il suo corrispondente stato idrico (Santos et al., 2020).

Lo stato idrico della vite dipende dalla struttura del terreno, dalla percentuale di pietre, dalla profondità delle radici, dalle precipitazioni, dall'evapotraspirazione e dalla superficie fogliare. Il deficit idrico compromette la fotosintesi e la crescita dei germogli, e riduce la dimensione degli acini. Inoltre, aumenta il contenuto di tannini e di antocianine, che per determinati vini può essere un fattore positivo.

Un eccessivo stress idrico può comportare danni alle foglie e può portare a un blocco nella maturazione dell'uva (van Leeuwen and Darriet, 2016).

Le viti coltivate nella zona mediterranea sono solitamente soggette a condizioni di stress idrico, causate dall'elevata richiesta evaporativa e dalla scarsa quantità di acqua nel suolo. Un meccanismo ben noto attraverso il quale la vite si adatta alle condizioni di siccità, è la diminuzione del potenziale osmotico e l'incremento della rigidità della parete cellulare (Patakas et al., 2002).

La vite è considerata una delle specie legnose meglio adattate alle condizioni di siccità, poiché la regolazione osmotica in questa pianta è principalmente influenzata dai soluti inorganici (Patakas et al., 2002). Nella maggior parte delle specie legnose questa regolazione avviene attraverso i soluti organici, ma la produzione di sufficienti osmotici organici è metabolicamente dispendiosa e potenzialmente limitante per la crescita delle piante perché consuma quantità significative di carboidrati che potrebbero altrimenti essere utilizzati per la crescita.

Un'alternativa alla produzione di osmotici organici è accumulare un contenuto sufficientemente alto di ioni dal suolo, così il costo energetico per il mantenimento osmotico è molto più basso. Nelle viti, alla fine del periodo di siccità, risulta una concentrazione più alta di ioni inorganici dovuta al rapido accumulo di calcio e nitrati e un aumento significativo di K^+ , Na^+ , Cl^- e SO_4^{2-} (Patakas et al., 2002).

Solute concentration ($\mu\text{mol.g}^{-1}$ symplastic water)	Control	Stressed
Glucose	70.3 \pm 5.2	65.7 \pm 4.7
Fructose	83.1 \pm 7.1	79.5 \pm 5.3
Sucrose	250.5 \pm 13.2	190.3 \pm 10.2
Total soluble carbohydrates	403.9 \pm 20.1	335.5 \pm 15.8
Starch	5.1 \pm 0.8	1.5 \pm 0.2**
Soluble/insoluble ratio	79.1	223.6**
Total amino acids	12.5 \pm 1.3	15.7 \pm 1.9
Total inorganic ions	141.8	359.7**
K ⁺	54.7 \pm 7.2	120.8 \pm 11.1*
Ca ²⁺	3.6 \pm 0.3	25.9 \pm 1.0**
Mg ²⁺	7.9 \pm 0.4	16.1 \pm 2.2
Na ⁺	6.7 \pm 0.6	20.3 \pm 0.7*
H ₂ PQ ₄ ⁻	12.9 \pm 1.2	9.02 \pm 0.8
NO ₃ ⁻	24.3 \pm 2.5	72.3 \pm 4.3**
SO ₄ ²⁻	16.6 \pm 2.8	50.01 \pm 4.7*
Cl ⁺	15.1 \pm 2.3	45.3 \pm 3.1*

Values represent the mean \pm S.E. of five replicates per treatment. *, ** indicate significant differences between treatments at $P = 0.05$ and $P = 0.01$, respectively.

Figura 2. Concentrazione di soluti nelle foglie di piante di controllo e stressate espressa sulla base del contenuto di acqua simplastica a pieno turgore (Patakas et al., 2002).

L'accumulo dei vari ioni dal suolo durante il periodo di siccità è di grande interesse. La concentrazione di calcio cresce di sette volte nelle piante stressate. Studi condotti negli ultimi anni hanno individuato che gli ioni calcio controllano l'efficienza dell'uso dell'acqua, gestendo la chiusura degli stomi. Quindi, l'aumento della concentrazione di Ca²⁺ nelle piante stressate potrebbe essere responsabile della drastica riduzione della conduttanza stomatica, nonostante l'osservato aggiustamento osmotico e il parziale mantenimento del turgore fogliare. Il rapido aumento della concentrazione di calcio può anche influenzare l'elasticità dei tessuti, poiché si ritiene generalmente che il calcio aumenti la rigidità della parete cellulare (Patakas et al., 2002).

2.3 Gli effetti del cambiamento climatico sulla composizione e sulla stabilità del vino

Tutti i cambiamenti che avvengono nell'acino a causa del cambiamento climatico portano a squilibri compositivi che si possono riflettere in problematiche nuove.

Il calcio viene traslocato in concentrazioni sempre maggiori, questo perché, una delle sue principali funzioni, è di messaggero di risposta a condizioni di stress, e quindi è un elemento essenziale in condizioni di stress termici ed idrici (Quinterno et al., 2021).

Per l'importante ruolo che ricopre nella regolazione osmotica viene traslocato in funzione della traspirazione, le piante traspirano sempre di più a causa del calore eccessivo e quindi richiamano sempre più calcio per moderare l'evapotraspirazione, essendo che il calcio determina la chiusura e l'apertura degli stomi. Inoltre, è inibitore delle acquaporine e quindi in condizione di stress idrico viene mobilitato con maggiore frequenza. Tutte queste sue funzioni di regolazione determinano un aumento del calcio negli acini alla vendemmia (Quinterno et al., 2021).

Gli squilibri compositivi portano a succhi meno acidi e con pH elevati rispetto al passato, negli ultimi anni il pH sta aumentando da 3,50 a 3,75 (van Leeuwen et al., 2019). Il suo costante aumento sta determinando uno spostamento negli equilibri di dissociazione degli acidi poliprotici, quindi anche dell'acido tartarico, provocando di conseguenza un aumento della concentrazione di ione tartrato (T^{2-}) (Fioschi et al., 2024), disponibile alla combinazione con il calcio.

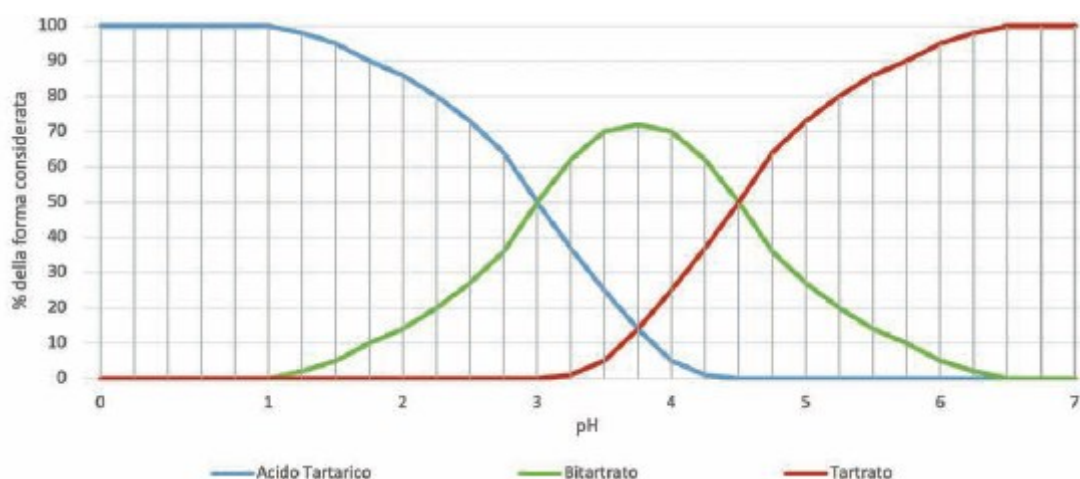


Figura 3. Equilibri di dissociazione dell'acido tartarico in funzione del pH (Quinterno et al., 2021).

Questo incremento favorisce la formazione di maggiori quantità di tartrato di calcio (CaT), aumentando il rischio di precipitazione di quest'ultimo, con conseguenti implicazioni sulla qualità e sulla stabilità del vino.

3. Instabilità del tartrato di calcio

3.1 Diversi tipi di instabilità

L'instabilità del calcio può manifestarsi sotto varie forme. La più comune è sottoforma di cristalli di calcio L-tartrato. Altre forme meno comuni sono il DL-tartrato e l'ossalato di calcio. Quando la precipitazione coinvolge il calcio DL-tartrato gli studi hanno rivelato che l'instabilità risulta dall'utilizzo dell'acido DL-tartarico come acidificante. L'acido ossalico invece è presente in alcuni lotti di acido L-tartarico ed è responsabile dell'instabilità dell'ossalato di calcio (Australian Wine Research Institute, 2023).

3.2 Morfologia dei cristalli

Il tartrato di calcio forma dei cristalli che sono molto diversi dal bitartrato di potassio ed è quindi molto riconoscibile al microscopio. I depositi di tartrato di calcio solitamente si presentano bianchi o senza una colorazione, con una forma bi piramidale o romboide. In certi casi sono presenti anche altri depositi come materiali fenolici o proteici, cristalli di quercetina o cellule di lievito (Coetzee, 2023).

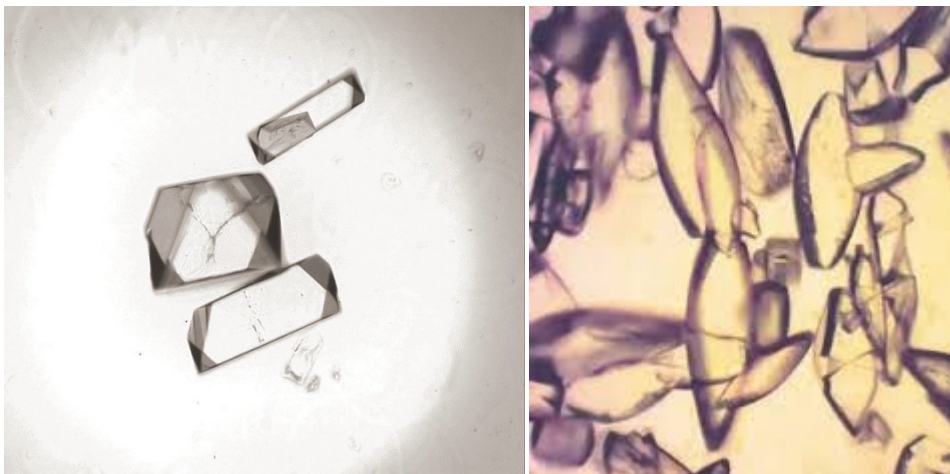


Figura 4. Forma tipica dei cristalli di CaT (sinistra) e di KHT (destra)

3.3 Formazione dei cristalli di tartrato di calcio e suoi inibitori

Il verificarsi dei depositi di tartrato di calcio è un problema molto insidioso nelle bottiglie di vino perché la cinetica di cristallizzazione è molto lenta e di solito i cristalli non compaiono prima di molto tempo, anche mesi, dopo l'imbottigliamento. Il fattore limitante per la formazione di questi cristalli è l'inizio della nucleazione che richiede molta energia (Coetzee, 2023). Nel vino la solubilità del CaT è circa dieci volte inferiore a quella del KHT mentre la concentrazione dello ione calcio può oscillare tra 40 e 150 mg/L. Inoltre, il processo di formazione di tale cristallo è molto lento ed è poco influenzato dal calo della temperatura, a differenza del bitartrato di potassio. Il pH gioca un ruolo importante nella formazione del tartrato di calcio poiché regola l'equilibrio dissociativo dell'acido tartarico (Quinterno et al., 2023), e inoltre, con valori alti di pH, è necessario un tempo più breve perché inizi la precipitazione e aumenta anche la sua velocità ed entità (Scollary and Williams, 1994).

Molti componenti presenti nel vino possono migliorare la sua stabilità. Questi componenti inibitori, come l'acido gluconico, l'acido malico, l'acido citrico, il potassio e il magnesio, possono rallentare o anche prevenire la nucleazione legandosi con il calcio libero o con il tartrato e di conseguenza diminuendo la supersaturazione. Oppure, gli inibitori possono attaccarsi agli aggregati solubili di tartrato di calcio bloccando la formazione del nucleo di cristallizzazione.

L'acido malico in particolare è un forte inibitore del processo di cristallizzazione. La presenza dell'acido malico richiede considerevoli precauzioni da prendere durante la produzione di un vino perché, tra gli acidi organici nel vino, è quello più suscettibile alla degradazione microbiologica (Scollary and Williams, 1994). I vini che hanno fatto la fermentazione malolattica sono molto più soggetti alla precipitazione del tartrato di calcio dovuto al risultante aumento di pH e perché un forte inibitore della cristallizzazione del CaT (l'acido malico) è sostituito da uno meno efficiente (l'acido lattico).

Un altro componente naturale del vino che ha un effetto inibitorio sulla formazione dei cristalli è l'acido poliuronico proveniente dalle pectine dell'uva.

La concentrazione di questa macromolecola è circa tre volte superiore nei vini da tavola rispetto ai vini spumanti (Scollary and Williams, 1994), e questa potrebbe essere la ragione per cui i vini spumanti presentano instabilità del tartrato di calcio molto frequentemente (Coetzee, 2023).

Il problema si presenta di più nei vini spumanti anche perché degli esperimenti condotti con soluzioni modello hanno dimostrato che ogni forma di agitazione del liquido aumenta il tasso di precipitazione del tartrato di calcio (Scollary and Williams, 1994).

3.4 Come capire se un vino è instabile

La stabilità del tartrato di calcio è calcolata sulla base della concentrazione di calcio contenuta nel vino. La soglia sopra la quale i vini sono considerati instabili è di 80 mg/L per i vini bianchi e rosati e di 60 mg/l per i vini rossi. Questi valori, che sono il risultato di una ricerca condotta tra il 1950 e il 1990, al giorno d'oggi non sono sufficienti per stabilire l'instabilità del vino poiché la media dei valori del pH in quel periodo è molto diversa da quella di adesso. Per esempio, un vino rosso con un contenuto di calcio di 60 ppm ad un pH di 3,5 non produce precipitati, mentre ad un pH di 3,7 o più alto è molto probabile che si formino abbondanti sedimenti di cristalli (Quinterno et al., 2023).

Per identificare velocemente il rischio di instabilità dei vini, è necessario sviluppare un metodo che tenga conto dei tre principali parametri che più influenzano il processo di cristallizzazione: il pH, la concentrazione di acido tartarico e di calcio. I test di conduttività, che sono molto utili per definire le condizioni di stabilità del bitartrato di potassio, non sono d'aiuto nel caso del calcio.

Un metodo sviluppato da Enartis consiste nel combinare un test analitico a un piano multifattoriale di calcolo. Quest'ultimo è basato su un sistema matematico in grado di valutare l'impatto dei fattori critici (pH, concentrazione di acido tartarico e calcio) e il loro effetto sinergico (L'Enologo, 2020).

Il test analitico si basa sull'analisi della concentrazione di calcio nel vino prima e dopo l'aggiunta di 400 g/hl di tartrato di calcio micronizzato e refrigerando a 0°C per 24 ore. Il tartrato di calcio micronizzato funge da agente di nucleazione nella formazione dei cristalli, forzando così il processo di cristallizzazione. La differenza tra la concentrazione iniziale e finale indica il livello di instabilità. Se la differenza è bassa il vino si può considerare stabile, se invece la differenza è alta indica un'instabilità del calcio (Quinterno et al., 2023).

La combinazione dei risultati del test analitico e del piano multifattoriale di calcolo permette di descrivere con precisione la condizione di stabilità del vino analizzato (L'Enologo, 2020).

Questo nuovo metodo rappresenta un'importante opportunità per gli enologi per decidere in tempo reale come trattare il vino.

3.5 Trattamenti per stabilizzare

Se i test descrivono una condizione instabile del vino, è necessario adottare delle tecniche per stabilizzarlo ed evitare così delle future precipitazioni.

Stabilizzazione a freddo

Come già detto precedentemente, la precipitazione del tartrato di calcio è poco influenzata dalle basse temperature, infatti la sua solubilità a -4°C è solo tre volte inferiore alla solubilità a 20°C. Quindi i vini che sono potenzialmente instabili difficilmente vengono stabilizzati con il trattamento a freddo, anche se rimangono a basse temperature per molto tempo. Tuttavia, l'uso di basse temperature può, in alcuni casi, accelerare la cinetica di formazione del tartrato di calcio (Quinterno et al., 2023).

Colloidi protettori

I colloidi protettori sono generalmente inefficaci nella prevenzione della formazione dei cristalli di tartrato di calcio. Però, certi colloidi sono in grado di modificare parzialmente la forma dei cristalli. L'acido metatartarico, già utilizzato per la stabilizzazione contro le precipitazioni del bitartrato di potassio, sembra avere un effetto inibitore anche sulla formazione dei cristalli di calcio, però il suo effetto non è stabile nel tempo poiché è molto soggetto all'idrolisi, che causa la sua perdita di efficacia rapidamente (Coetzee, 2023).

Resine a scambio ionico ed elettrodialisi

Le resine a scambio ionico, se specifiche per i cationi bivalenti, possono aumentare la stabilità del CaT rimuovendo il calcio e, indirettamente, abbassando il pH. L'efficacia dell'elettrodialisi, invece, è dovuta alla riduzione della concentrazione dei due principali fattori dell'instabilità: il calcio e l'acido tartarico.

Queste tecniche non sono specifiche per la stabilizzazione del tartrato di calcio ma possono aiutare a ridurre il rischio di precipitazione in bottiglia (Coetzee, 2023).

Aggiunta di cristallizzanti

Un'altra tecnica è l'aggiunta di cristallizzanti (sali di acido tartarico) che accelerano il naturale processo di cristallizzazione dei sali presenti a concentrazioni più alte della loro solubilità (Quinterno et al., 2023). Questa tecnica fa affidamento sulla disponibilità di cristalli di acido tartarico micronizzati e di alta qualità che forniscono milioni di germi di cristallizzazione e che quindi consentono di superare il fattore più limitante del processo di cristallizzazione: la formazione del germe di cristallizzazione. Il germe aggiunto può crescere e formare dei cristalli più grandi senza il bisogno di refrigerare il vino e senza essere ostacolato dalla presenza di particelle sospese. Questa caratteristica semplifica molto il suo utilizzo, che può anche essere eseguito nello stesso momento della chiarifica (Coetzee, 2023). Il tempo di contatto va dai 7 ai 15

giorni, dipende dai bisogni della cantina, e dopo il trattamento il vino deve essere travasato e/o filtrato (Quinterno et al., 2023).

Il vantaggio di questo trattamento è che i nuclei di tartrato di calcio micronizzati aggiunti sono insolubili e non vengono utilizzati dai microrganismi. La sua efficacia, la facilità dell'utilizzo ed il suo rispetto per la parte aromatica del vino rendono questo trattamento la soluzione più adatta per diminuire il rischio dell'instabilità del calcio (Coetzee, 2023).

Carragenina

La carragenina è un idrocolloide solfato estratto da diverse specie di alghe. La sua composizione chimica si basa su unità disaccaridiche ripetute. Ha la capacità di legare diversi tipi di ioni, in particolare K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Essendo un polisaccaride ricco di zolfo, i gruppi solfati sono coinvolti nei legami ionici, specialmente con ioni mono e bivalenti, come K^+ e Ca^{2+} (Fioschi et al., 2024).

I risultati della ricerca condotta da Fioschi et al. (2024) hanno mostrato l'efficacia della carragenina come stabilizzatore colloidale in grado di diminuire l'attività degli ioni calcio e stabilizzare la sua condizione di sovrasaturazione. Il trattamento con bentonite per la stabilizzazione proteica ha mostrato un effetto sinergico, con un ulteriore miglioramento della stabilità del CaT, probabilmente dovuto all'adsorbimento competitivo delle proteine e al conseguente adsorbimento di grandi quantità di ioni calcio da parte della carragenina.

Nell'industria alimentare e nelle applicazioni farmaceutiche la carragenina è ampiamente utilizzata come addensante e stabilizzante, grazie alla sua proprietà gelificante, ma il suo utilizzo nei processi di vinificazione non è ancora ammesso (Fioschi et al., 2024).

Conclusione

La frequenza delle precipitazioni del tartrato di calcio nel vino sta diventando sempre più frequente in tutto il mondo. Questo è causato principalmente dal cambiamento climatico che sta modificando il bilancio idrico mondiale e la media delle temperature, di conseguenza molti vigneti non si trovano più nel loro habitat naturale.

Questi cambiamenti hanno degli effetti sulla composizione finale dell'acino, con conseguenze sulla qualità e sulla tipicità del vino. Il prodotto finale presenta quantità più elevate di calcio e di acido tartarico che, associati ad un aumento del pH e ad una riduzione dell'acido malico, che ha un effetto inibitore sulla formazione dei cristalli, contribuiscono ad un aumento dell'instabilità calcica.

L'indipendenza dalla temperatura della formazione dei cristalli, l'assenza di una correlazione affidabile tra la concentrazione di calcio e l'instabilità del tartrato di calcio e la mancanza di procedure affidabili rendono l'instabilità del calcio un problema insidioso e serio.

Il monitoraggio e la gestione della potenziale instabilità del calcio non fanno ancora parte delle attività di routine di molti enologi. La scrupolosa eliminazione delle fonti di calcio dalle procedure di viticoltura e vinificazione, l'attenzione a mantenere un pH equilibrato ed evitare la fermentazione malolattica, se non strettamente necessaria, sembrano essere i metodi più pratici per evitare problemi di instabilità del calcio.

Le attuali condizioni di produzione impongono ai produttori di effettuare una valutazione dettagliata delle instabilità dei sali dell'acido tartarico, tenendo conto sia del tartrato di potassio che di quello di calcio. Al giorno d'oggi esistono dei metodi analitici affidabili che permettono di fare una previsione sull'instabilità dei vini.

Tra le possibili soluzioni, l'aggiunta di tartrato di calcio micronizzato è quella che offre un risultato garantito insieme alla sua semplicità di esecuzione e nel massimo rispetto delle qualità sensoriali del vino (Quinterno et al., 2021).

Il cambiamento climatico rappresenta una sfida importante per la viticoltura nei prossimi decenni. Sono necessarie strategie di adattamento per continuare a produrre vino di alta qualità e per preservare la tipicità legata alla sua origine. L'adozione di strategie di adattamento tempestive, convenienti e idonee può contribuire in modo significativo alla diminuzione del rischio, diminuendo così la suscettibilità del settore e migliorandone la capacità di recupero in un clima di cambiamento.

Sono necessari maggiori studi su questo argomento, ma la comunicazione tra scienza, parti interessate e consumatori è fondamentale e aiuta a migliorare le conoscenze e l'accettazione dei cambiamenti nel mercato vitivinicolo (Santos et al., 2020).

Bibliografia

The Australian Wine Research Institute (2023). Calcium Instability.

Barnuud, N. N., Zerihun, A., Gibberd, M., Bates, B. (2013). Berry composition and climate: responses and empirical models. *Int J Biometeorol*, 58, 1207-1223.

Cabanne, C., Donèche, B. (2003). Calcium accumulation and redistribution during the development of grape berry. *Vitis*, 42 (1), 19-21.

Coetzee, C. (2023). Calcium tartrate instability. www.sauvignonblanc.com

Fioschi, G., Prezioso, I., Sanarica, L., Pagano, R., Bettini, S., Paradiso, V. M. (2024). Carrageenan as possible stabilizer of calcium tartrate in wine. *Food Hydrocolloids*, 157 (2024), 110403.

Hocking, B. J. (2015). The Role of Calcium in the Cell Wall of Grape Berries.

Instabilità del tartrato di calcio: strumenti utili per gestire e vincere una nuova sfida enologica, *L'Enologo*, N° 9 – Settembre 2020, 58-59.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2014). *Climate Change 2014: Synthesis Report*.

Mira de Orduña, R. (2010). Climate change associated effects on grape and wine quality and production. *Food Research International*, 43 (2010), 1844-1855.

Nistor, E., Dobrei, A.G., Mattii, G. B., Dobrei, A. (2022). Calcium and Potassium Accumulation during the Growing Season in Cabernet Sauvignon and Merlot Grape Varieties. *Plants*, 11, 1536.

Patakas, A., Nikolau, N., Zioziou, E., Radoglou, K., Noitsakis, B. (2002). The role of organic solute and ion accumulation in osmotic adjustment in drought-stressed grapevines. *Plant Science*, 163 (2002), 361-367.

Quinterno, G., Triulzi, G., Scotti, B. (2021). CALCIUM TARTRATE INSTABILITY – A new and increasingly widespread oenological challenge that can be managed by safe and easy-to-apply means. *Enartis*.

Santos, J. A., Fraga, H., Malheiro, A. C., Moutinho-Pereira, J., Dinis, L. T., Correia, C., Moriondo, M., Leolini, L., Dibari, C., Costafreda-Aumedes, S., Kartschall, T., Menz, C., Molitor, D., Junk, J., Beyer, M., Schultz, H. R. (2020). A Review of the Potential Climate Change Impacts and Adaptation Options for European Viticulture. *Applied Sciences*, 10, 3092.

Scollary, G. R., Williams, P.S. (1994). An examination of the role of calcium in wine instability. The University of Melbourne

Van Leeuwen, C., Darriet, P. (2016). The Impact of Climate Change on Viticulture and Wine Quality. *Journal of Wine Economics* 11, 150-167.

Van Leeuwen, C., Destrac-Irvine, A. (2017). Modified grape composition under climate change conditions require adaptations in the vineyard. *OENO One*, 51, 2, 147-154.

Van Leeuwen, C., Destrac-Irvine, A., Dubernet, M., Duchêne, E., Gowdy, M., Marguerit, E., Pieri, P., Parker, A., de Rességuier, L., Ollat, N. (2019). An Update on the Impact of Climate Change in Viticulture and Potential Adaptations. *Agronomy*, 9, 514.