

16.1

Σταθεροποίηση με ψύξη



16.1.1. Εισαγωγή

Στην οινοποίηση αλλά και σε άλλους τομείς παραγωγής τροφίμων, η *σταθερότητα* είναι η επίτευξη μιας κατάστασης ή συνθήκης στην οποία το προϊόν παρουσιάζει έναν αποδεκτά χαμηλό κίνδυνο να εκδηλώσει ανεπιθύμητες φυσικές ή οργανοληπτικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης του και υπό καθορισμένες συνθήκες αποθήκευσης.¹ Στην οινολογία, οι αστάθειες που οδηγούν σε ορατές αλλαγές στον οίνο προκαλούν ιδιαίτερη ανησυχία στους οινοπαραγωγούς, δεδομένου ότι είναι εύκολα ανιχνεύσιμες από τους καταναλωτές και οδηγούν σε εσφαλμένες ανησυχίες σχετικά με την ασφάλεια του προϊόντος. Τα δύο σημαντικότερα ορατά ελαττώματα που μπορεί να προκύψουν κατά την παλαίωση είναι οι αστάθειες των τρυγικών αλάτων (που συζητούνται στο παρόν κεφάλαιο) και η πρωτεϊνική αστάθεια.

Η χημεία του ελεύθερου τρυγικού οξέος (H_2T) και των συζευγμένων του βάσεων, όξινου τρυγικού (HT^-) και τρυγικού οξέος (T^{2-}), αναλύθηκαν σε άλλο Κεφάλαιο. Η ολική συγκέντρωση διαφόρων μορφών τρυγικού κυμαίνεται, συνήθως, μεταξύ 2-6 g/L στον οίνο (0,013-0,040 M). Η σχετική κατανομή των μορφών τρυγικού είναι pH-εξαρτώμενη, αλλά στο εύρος των τυπικών τιμών pH του οίνου, το HT^- αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο ποσοστό (50-70%) και φθάνει στο μέγιστο σε pH περίπου 3,65 (Τόμος I, Κεφάλαιο 3, βλέπε Σχήμα 3.2). Πέρα από την επίδραση στο pH και την τιτλοδοτούμενη οξύτητα (TO), το HT^- μπορεί να αντιδράσει με K^+ , το κύριο μεταλλικό κατιόν του οίνου (0,003-0,07M, Κεφάλαιο 1), προς σχηματισμό του ελάχιστα διαλυτού όξινου τρυγικού καλίου (KHT, «κρεμόριο»). Επειδή, η διαλυτότητα του KHT είναι μικρότερη σε αιθανολικά διαλύματα από ό,τι στο νερό, και το γλεύκος είναι σχεδόν κορεσμένο σε KHT, είναι συχνός ο σχηματισμός κρυστάλλων KHT στα τοιχώματα των δεξαμενών ή των βαρελιών κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Όπως περιγράφεται παρακάτω, η καθίζηση του KHT μειώνει την TO, αλλά μπορεί να οδηγήσει είτε σε αύξηση είτε σε μείωση του pH λόγω της επαμφοτερίζουσας φύσης του HT^- . Η χαμηλή διαλυτότητα του KHT περιορίζει επίσης, έμμεσα, τη μέγιστη ολική συγκέντρωση των διαφόρων μορφών τρυγικού οξέος.

¹ Σημειώνεται ότι η σταθερότητα δε σημαίνει ότι ένα προϊόν έχει μηδενικό κίνδυνο ανεπιθύμητων αλλαγών. Όπως και με την ασφάλεια, η σταθερότητα του προϊόντος πρέπει να θεωρείται ως πιθανότητα αστοχίας και όχι η αδυναμία αστοχίας.

Η πλειονότητα των οίνων υπάρχουν ως μετασταθή, υπερκορεσμένα διαλύματα ΚΗΤ, λόγω της παρουσίας ενώσεων που αναστέλλουν την κρυστάλλωση αλλά και λόγω άλλων παραγόντων. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες μειώνουν τη διαλυτότητα του ΚΗΤ και επιταχύνουν την ανάπτυξη κρυστάλλων, που σημαίνει ότι η δυνατότητα για ορατό σχηματισμό κρυστάλλων αυξάνεται κατά την ψύξη. Κατά συνέπεια, η μετασταθής κατάσταση μπορεί να χαθεί (και τότε παρατηρείται η κρυστάλλωση του ΚΗΤ) στη θερμοκρασία του ψυγείου ενός καταναλωτή. Οι κρύσταλλοι ΚΗΤ που προκύπτουν είναι αβλαβείς², αλλά λόγω της ομοιότητάς τους με θραύσματα γυαλιού, έχει παρατηρηθεί σε κάποιες περιπτώσεις να απορρίπτεται το προς κατανάλωση προϊόν. Έχουν αναπτυχθεί αρκετά τεστ ρουτίνας για να προβλεφθεί εάν ένας οίνος θα είναι τρυγικά σταθερός σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα περισσότερα οινοποιεία προσπαθούν να σταθεροποιήσουν τους οίνους τους με μία ή περισσότερες από τις μεθόδους σταθεροποίησης πριν από την εμφιάλωση και την πώληση. Ιδιαίτερης σημασίας είναι η σταθεροποίηση για τους λευκούς οίνους, όπου η ψύξη τους είναι πιο συχνή από το καταναλωτικό κοινό και η πιθανή κρυστάλλωση πιο εμφανής.

Οι περισσότερες μελέτες, που αφορούν τη μεταστάθεια του ΚΗΤ, εστιάζουν στο φαινόμενο κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, η καθίζηση του ΚΗΤ μπορεί να συμβεί και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, εξαιτίας μεταβολών στη χημεία του οίνου. Οι αλλαγές αυτές μπορεί να είναι είτε σκόπιμες (π.χ. ρύθμιση pH), είτε αυθόρμητες (π.χ. καθίζηση ή αποδόμηση των ανασταλτικών ενώσεων). Πέρα από το ΚΗΤ και άλλα άλατα οργανικών οξέων μπορούν να καθιζάνουν στο μπουκάλι, όπως συμβαίνει συχνά με το τρυγικό ασβέστιο (CaT).

16.1.2. ΚΗΤ: κρυσταλλικές ιδιότητες και διαλυτότητα

Το ΚΗΤ σχηματίζει ορθορομβικούς κρυστάλλους όταν κατακρημνίζεται σε υδατικό μέσο ή σε πρότυπο υδροαλκοολικό διάλυμα. Οι ορθορομβικοί κρύσταλλοι εμφανίζονται ως κυβικοί κρύσταλλοι εκτείνονται κατά μήκος δύο εκ των τριών αξόνων και μπορούν να έχουν διάφορα χαρακτηριστικά (ιδιόμορφα) σχήματα (Σχήμα 16.1.1α), συμπεριλαμβανομένων ορθογώνιων πρισμάτων και διαμαντιών (εξ ου και ο όρος «διαμάντια οίνου»).

Η διαλυτότητα του ΚΗΤ ορίζεται από τη σταθερά του γινομένου διαλυτότητας (K_{sp}) και αποτελεί σταθερά για ένα συγκεκριμένο άλας σε ένα δεδομένο διάλυμα και δεδομένη θερμοκρασία. Με άλλα λόγια, η K_{sp} μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της μέγιστης συγκέντρωσης άλατος που μπορεί να διαλυθεί σε οίνο ή άλλο διαλύτη πριν επιτευχθεί κορεσμός. Για το ΚΗΤ, ο υπολογισμός μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

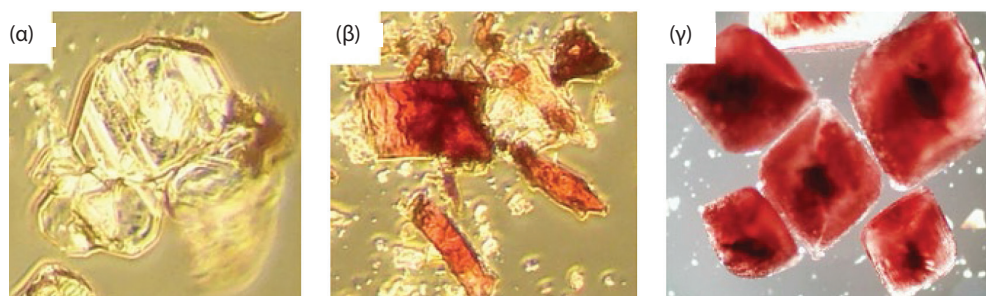
² «Αν και η δόση τελικά κάνει το δηλητήριο». «Αυτή η υπόθεση με το κρεμόριο είναι μόνο ένα άλλο παράδειγμα του πόσο απαραίτητο είναι ότι κάποιος νόμος θα πρέπει να ψηφιστεί για να μην επιτρέψει σε ανίκανους ανθρώπους να πωλούν “ναρκωτικά” ... [έχει] μόνο λίγες εβδομάδες από τότε που ένας παντοπώλης πούλησε κρεμόριο κατά λάθος για αραρούτι* προκαλώντας έτσι το θάνατο ενός παιδιού», (*Chemist and Druggist*, February 15, 1890, Vol. 36, General and Provincial News: Incompetent drug sellers, σελ. 211). * Εκχύλισμα αμύλου από τη ρίζα του φυτού Arrowroot ή Maranta της Ν.Αμερικής.

$$K_{sp,KHT} = [K^+] \times [HT^-] \quad (16.1.1)$$

Σε πραγματικά διαλύματα, όπως ο οίνος, είναι καταλληλότερο να συζητηθεί η «ενεργότητα» ή η «ενεργή συγκέντρωση» ενός είδους και όχι η συγκέντρωσή του, όπου ενεργότητα \leq συγκέντρωση ($[X]$). Οι συντελεστές ενεργότητας, γ , υπολογίζονται ως ο λόγος της ενεργότητας ως προς τη συγκέντρωση. Μία τροποποιημένη έκδοση της K_{sp} εκφράζεται περιλαμβάνοντας την ενεργότητα:

$$K'_{sp,KHT} = \gamma_{K^+} [K^+] \times \gamma_{HT^-} [HT^-] \quad (16.1.2)$$

Για αραιές συγκεντρώσεις ιόντων σε καθαρό νερό, $\gamma = 1$. Σε πραγματικά διαλύματα το γ είναι <1 , λόγω των αλληλεπιδράσεων των ιόντων με ιόντα αντίθετα φορισμένα. Χαμηλότερες τιμές του γ παρατηρούνται, γενικά, σε υψηλότερη ιοντική ισχύ, μια έννοια που έχει συζητηθεί λεπτομερώς στον Τόμο I, Κεφάλαιο 3. Για παράδειγμα, η ενεργότητα του K^+ είναι περίπου 20-30% χαμηλότερη (δηλαδή, $\gamma = 0,7-0,8$) όταν μετριέται από ένα ηλεκτρόδιο επιλεκτικό σε ιόντα (τα οποία μετρούν την ενεργότητα) σε σύγκριση με την $[K^+]$ όταν αυτή μετριέται με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (η οποία διασπά τις αδύναμες αλληλεπιδράσεις και μετρά τη συγκέντρωση) [3]. Το K^+ μπορεί να σχηματίσει αδύναμες αλληλεπιδράσεις με θειικό ανιόν και ανθοκυανίνες [4], ενώ το HT^- ή η T^{2-} μπορεί να δημιουργήσει αδύναμα συμπλέγματα με κατιόντα ενός διαλύματος, όπως Ca^{2+} , προς σχηματισμό διαλυτού CaT [5].



Σχήμα 16.1.1. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας (α) ιδιόμορφων KHT από γλεύκος, όπου φαίνεται ελάχιστη συν-κατακρήμνιση, και κρύσταλλοι KHT από γλεύκος ερυθρών σταφυλών και οίνο όπου φαίνονται (β) ακανόνιστου σχήματος κρύσταλλοι και (γ) στρογγυλοποίηση των άκρων των κρυστάλλων, που προκαλούνται από φαινολικές ενώσεις και άλλα συστατικά του οίνου. Οι εικόνες (α) και (β) προέρχονται από τους Alongi και λοιποί, 2010 [1], και αναδημοσιεύτηκαν με την άδεια του περιοδικού: *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. Η (γ) αναπροσαρμόστηκε από Anonymous 2015 [2], και αναδημοσιεύεται με την άδεια του Australian Wine Research Institute.

Στην πράξη, η K_{sp} προσδιορίζεται με την προσθήκη περίσσειας KHT σε έναν διαλύτη προς δημιουργία κορεσμένου διαλύματος, με μέτρηση της $[K^+]$ χρησιμο-

ποιώντας μια κατάλληλη τεχνική (π.χ. φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης ή εκπομπής) και λαμβάνοντάς υπόψη την ρίζα του τετραγώνου προς υπολογισμό της K_{sp} (καθώς $[K^+] = [HT^-]$ κατά τη διάλυση οποιουδήποτε ΚΗΤ). Έτσι, οι περισσότερες τιμές της K_{sp} του ΚΗΤ, που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, ενσωματώνουν οποιεσδήποτε επιδράσεις των υπό εξέταση μορφών (K^+ , HT^-) στην ενεργότητα, αν και δεν προσμετρούν επιπτώσεις άλλων ιόντων.

Η τιμή K_{sp} του ΚΗΤ στο H_2O και σε θερμοκρασία δωματίου είναι $1,07 \times 10^{-3}$ και ισοδυναμεί με διαλυτότητα 6,2 g/L. Πίνακες τιμών των K_{sp} και διαλυτότητας ΚΗΤ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας σε αιθανόλη υπάρχουν στη βιβλιογραφία [6], και αντιπροσωπευτικές τιμές αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 16.1.1. Βασικοί παράγοντες που αφορούν τη διαλυτότητα του ΚΗΤ είναι:

- Η K_{sp} και η διαλυτότητα μειώνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης. Η διαλυτότητα του ΚΗΤ είναι συνήθως περίπου 2-3 φορές χαμηλότερη σε πρότυπα διαλύματα οίνου από ό,τι στο νερό.
- Χαμηλότερες θερμοκρασίες μειώνουν τη K_{sp} και τη διαλυτότητα. Συνήθως, η διαλυτότητα μειώνεται κατά ένα συντελεστή της τάξεως 2-3 μονάδων όταν ο οίνος ψύχεται από 20 °C σε 0 °C.

16.1.2.1. Προϊόντα συγκέντρωσης και μετασταθερότητα του ΚΗΤ

Για ορισμένους οίνους, είναι δυνατόν να υπολογιστεί το προϊόν συγκέντρωσης (CP) κατά τρόπο ανάλογο προς τον υπολογισμό τη K_{sp} .³

$$CP_{\text{οίνος}} = [K^+]_{\text{οίνος}} \times [HT^-]_{\text{οίνος}} \quad (16.1.3)$$

Πίνακας 16.1.1. Η διαλυτότητα του ΚΗΤ σε αντιπροσωπευτικά μέσα διάλυσης, εκφραζόμενη ως σταθερά γινομένου διαλυτότητας (K_{sp}) και ως διαλυτότητα σε τιμές g/L (κορυφή) και τυπικό προϊόν συγκέντρωσης (CP) για τους «σταθερούς» σε χαμηλές θερμοκρασίες οίνους.

Μέσο διάλυσης	K_{sp} (mol ² /L ²)	Διαλυτότητα (g/L)
Νερό, 20 °C	107×10^{-5}	6,2
12% (v/v) αιθανόλη σε νερό, 20 °C	16×10^{-5}	2,4
12% (v/v) αιθανόλη σε νερό, 0 °C	$2,9 \times 10^{-5}$	1,0
Μέσο διάλυσης	Μέση τιμή CP (mol ² /L ²)	
Λευκός οίνος, σταθερός στους 0 °C	$4,1 \times 10^{-5}$	
Ερυθρός οίνος, σταθερός στους 0 °C	$7,7 \times 10^{-5}$	

³ Τα προϊόντα συγκέντρωσης (CPs) είναι ένα παράδειγμα πηλίκων αντίδρασης (Q), τα οποία μπορούν να συγκριθούν με τις τιμές ισορροπίας (K) για να προβλέψουν την κατεύθυνση στην οποία θα προχωρήσει μια αντίδραση. Γενικά εγχειρίδια χημείας χρησιμοποιούν συνήθως Q και όχι CP κατά τη συζήτηση φαινομένων κορεσμού και άλλων φαινομένων ισορροπίας, αλλά η ορολογία CP εξακολουθεί να υπάρχει σε πολλά εγχειρίδια οινολογίας.

Αυτές οι τιμές CP μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση της ευαισθησίας ενός οίνου στην κατακρήμνιση του ΚΗΤ, έτσι ώστε:

- Εάν $CP > K_{sp}$, ο οίνος είναι υπερκορεσμένος, και η περαιτέρω πτώση ΚΗΤ είναι *δυνατή*, αν και δεν είναι σίγουρο για λόγους που περιγράφονται παρακάτω.
- Εάν $CP = K_{sp}$, ο οίνος είναι κορεσμένος και δεν είναι δυνατή καμία επιπλέον κατακρήμνιση ή διαλυτοποίηση.
- Εάν $CP < K_{sp}$, ο οίνος δεν είναι κορεσμένος και η περαιτέρω διαλυτοποίηση ΚΗΤ είναι δυνατή (δηλαδή, εάν προστεθεί επιπλέον ποσότητα).

Όπως προαναφέρθηκε, η $[K^+]$ είναι σχετικά απλό να μετρηθεί άμεσα με φασματοσκοπικές μεθόδους. Η συγκέντρωση του $[HT^-]$ συνήθως δεν μετριέται άμεσα, αλλά αντ' αυτού προσεγγίζεται με τη μέτρηση του συνολικού τρυγικού οξέος στις διαφορετικές μορφές του, $[Τρυγικό]^4$, και στη συνέχεια γίνεται διόρθωση του κλάσματος που αναμένεται να υπάρχει με τη μορφή HT^- με βάση τους προσδιορισμούς του pH και της αιθανόλης για τον συγκεκριμένο οίνο. Οι πίνακες που αναφέρουν % HT^- ως συνάρτηση του pH και της συγκέντρωσης αιθανόλης υπάρχουν στη βιβλιογραφία [6]. Από αυτές τις μετρήσεις, το CP στη συνέχεια μπορεί να υπολογιστεί:

$$CP = [K^+] \times [Τρυγικό] \times \% HT^- \quad (16.1.4)$$

Παραδόξως, οι τιμές CP των σταθεροποιημένων εμπορικών οίνων είναι συγκρίσιμες ή μεγαλύτερες από τις τιμές K_{sp} του ΚΗΤ σε ανάλογα πρότυπα διαλύματα αιθανόλης-νερού (Πίνακας 16.1.1), υποδεικνύοντας ότι οι περισσότεροι οίνοι είναι υπερκορεσμένοι σε ΚΗΤ και υπάρχουν ως μετασταθερά διαλύματα ΚΗΤ. Η πρόκληση για έναν οινοποιό είναι να διασφαλίσει ότι αυτή η μετασταθερότητα θα συνεχιστεί μέχρι να ανοίξει ο καταναλωτής τη φιάλη, δηλαδή, αρκετούς μήνες και ενδεχομένως αρκετά χρόνια μετά την εμφιάλωση.

16.1.3. Βασικοί παράγοντες κατακρήμνισης του ΚΗΤ

Η διαδικασία σχηματισμού ορατού ιζήματος ΚΗΤ κατά την συντήρηση του οίνου, όπως συνοψίζεται στο Σχήμα 16.1.2, περιλαμβάνει τρία στάδια:

- Υπερκορεσμός με βάση τις *δραστηριότητες των ιόντων*
- Πυρήνωση
- Ανάπτυξη κρυστάλλων

⁴ Το τρυγικό οξύ μπορεί να μετρηθεί με διάφορους τρόπους, μεταξύ άλλων με HPLC και με φασματοσκοπία ορατού φάσματος με τη χρήση μεταβαναδικού αντιδραστηρίου.

16.1.3.1. Συγκέντρωση ιόντων έναντι της ενεργότητας των ιόντων

Το προϊόν διαλυτότητας ορίζεται ορθά με βάση το προϊόν της ενεργότητας του ιόντος, αλλά, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η ενεργότητα του ιόντος σπάνια μετράται κατά τη διάρκεια αναλύσεων οίνου ακόμη και όταν είναι εφικτό.⁵ Στην περίπτωση του HT^- , δεν έχει αναφερθεί η ύπαρξη κατάλληλων τεχνικών μέτρησης της ενεργότητας στον οίνο. Το γεγονός ότι η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από την ενεργότητα είναι ένας λόγος που οι μετρούμενες τιμές CP μπορούν να υπερβούν τις τιμές K_{sp} .

16.1.3.2. Χρόνος επώασης και πυρήνωση

Ο υπερκορεσμός του ΚΗΤ εντείνει την πιθανότητα κατακρήμνισης και δημιουργίας ιζήματος, αλλά δεν εγγυάται οπωσδήποτε την εμφάνισή του. Οι κρύσταλλοι του ΚΗΤ πρέπει πρώτα να *πυρηνωθούν*, δηλαδή, να σχηματισθούν κρύσταλλοι επαρκούς μεγέθους που μπορούν να αναπτυχθούν περαιτέρω. Αρχικά, ένα υπερκορεσμένο διάλυμα σχηματίζει μικρά «έμβρυα» κρυστάλλων ΚΗΤ [7]. Ο σχηματισμός αυτών των «εμβρύων» είναι συνήθως ενεργειακά δυσμενής. Οι μικροί κρύσταλλοι έχουν μεγάλο λόγο επιφάνειας προς όγκο και τα μόρια της επιφάνειας του ΚΗΤ δεν είναι τόσο στενά συνδεδεμένα όσο τα μόρια του ΚΗΤ στο εσωτερικό του.⁶ Συνεπώς, αυτά τα «έμβρυα» είναι πιθανότερο να διαλυθούν παρά να αναπτυχθούν περαιτέρω (Σχήμα 16.1.3). Ωστόσο, ένα μικρό ποσοστό «εμβρύων» μπορεί τελικά να γίνει αρκετά μεγάλο (δηλαδή, να έχει επαρκώς μικρό λόγο επιφάνειας προς όγκο), έτσι ώστε η συνεχής ανάπτυξη τους να έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας. Αυτό το ελάχιστο μέγεθος αναφέρεται ως *κρίσιμη ακτίνα του πυρήνα* και η μετατροπή αναφέρεται ως *πυρήνωση*. Ο χρόνος πριν από την πυρήνωση αναφέρεται ως *χρόνος επώασης*, αν και συνήθως ο χρόνος αυτός καθορίζεται από το πότε οι κρύσταλλοι γίνονται ορατοί και επομένως περιλαμβάνει τόσο τον χρόνο επώασης όσο και την επακόλουθη ανάπτυξη των κρυστάλλων. Στην πράξη:

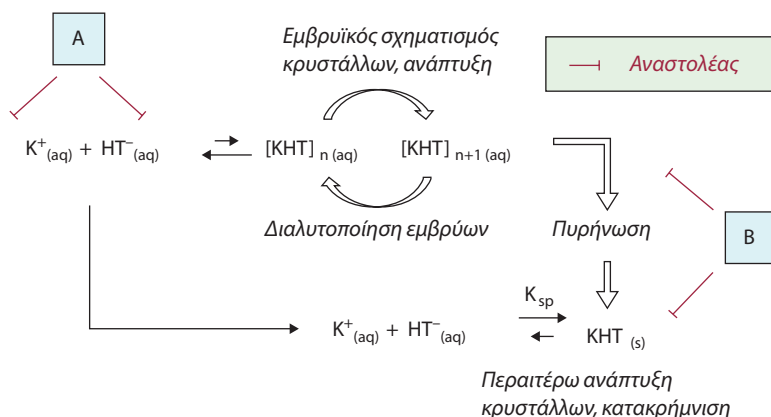
- Ο ρυθμός πυρήνωσης αυξάνεται ως εκθέτης του $(-1/\sigma^2)$, όπου σ είναι ο βαθμός υπερκορεσμού (υπολογίζεται ως $\ln(CP/K_{\text{sp}})$). Ο οίνος σε χαμηλές θερμοκρασίες μειώνει τη διαλυτότητα του ΚΗΤ και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού πυρήνωσης και του ποσοστού απώλειας του ΚΗΤ μέσω αύξησης του σ [8].
- Σε καθαρά διαλύματα, μπορεί να συμβεί πυρήνωση του ΚΗΤ λόγω αυθόρμητης ανάπτυξης «εμβρύων» στον κύριο όγκο του διαλύματος («ομοιογενής πυρή-

⁵ Η μόνη εξαίρεση ρουτίνας είναι τα ιονικά εκλεκτικά ηλεκτρόδια όπως το ηλεκτρόδιο μέτρησης του pH, επειδή το pH είναι η μέτρηση της ενεργότητας των πρωτονίων παρά της συγκέντρωσης των πρωτονίων.

⁶ Η διαφορά στην ελεύθερη ενέργεια μεταξύ των μορίων στην επιφάνεια και το εσωτερικό αναφέρεται ως «ελεύθερη (δια)επιφανειακή ενέργεια».

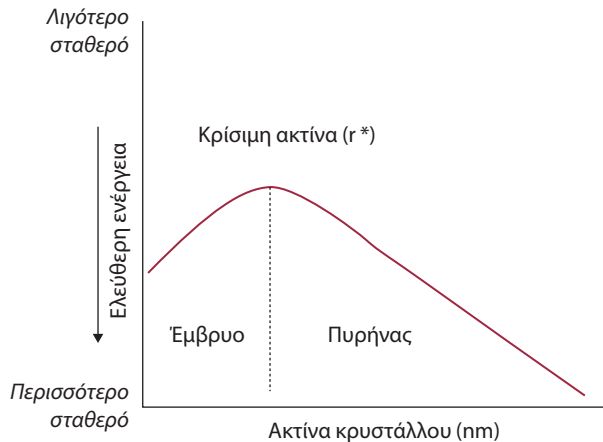
νωση»). Ωστόσο, είναι πολύ πιο συχνή στον οίνο και σε άλλα συστήματα που εκδηλώνουν πυρήνωση να συμβαίνει κατά μήκος των επιφανειών («ετερογενής πυρήνωση») και όχι στον κύριο όγκο του διαλύματος. Αυτό ελαχιστοποιεί την επιφάνεια του κρυστάλλου και μειώνει την πιθανότητα επαναδιαλυτοποίησης των «εμβρύων». Κατά συνέπεια, οι κρύσταλλοι του ΚΗΤ βρίσκονται συχνά στις εσοχές (ή προεξοχές) κατά μήκος των τοιχωμάτων των δεξαμενών ή των βαρελιών, ή πάνω στα συστατικά που προσκολλούνται στα τοιχώματα, παραδείγματος χάριν, η οινολάσπη⁷ [9].

- Η προσθήκη κρυστάλλων ΚΗΤ χρησιμοποιείται συχνά για την επιτάχυνση της ανάπτυξης των κρυστάλλων. Υποθέτοντας ότι χρησιμοποιείται η ίδια μάζα, οι μικρότεροι σε μέγεθος προστιθέμενοι κρύσταλλοι, για παράδειγμα, 20 μm αντί 100 μm, έχουν ως αποτέλεσμα ταχύτερη απώλεια ΚΗΤ λόγω της μεγαλύτερης τους επιφάνειας.



Σχήμα 16.1.2. Σύνοψη των βημάτων που είναι απαραίτητα για την κατακρήμνιση του ΚΗΤ. Ακόμη και όταν ένας οίνος είναι υπερκορεσμένος με ΚΗΤ, η κατακρήμνιση μπορεί να παρεμποδιστεί από άλλα συστατικά του οίνου (Α) που μειώνουν τις ενεργότητες των K^+ και HT^- ή (Β) που αναστέλλουν την πυρήνωση του ΚΗΤ ή/και την ανάπτυξη των κρυστάλλων.

⁷ Ένα πιο γρήγορο και ευχάριστο παράδειγμα ετερογενούς πυρήνωσης μπορείτε να δείτε με την προσθήκη μιας καραμέλας Mentos σε ένα μπουκάλι σόδας, τα αποτελέσματα της οποίας μπορούν να βρεθούν μέσω διαδικτυακής αναζήτησης. Η μεγάλη επιφάνεια της καραμέλας παρέχει ένα μεγάλο αριθμό θέσεων πυρήνωσης για το υπερκορεσμένο αέριο CO_2 .



Σχήμα 16.1.3. Αναπαράσταση της ελεύθερης ενέργειας ως προς το μέγεθος του κρυστάλλου. Η ανάπτυξη κρυστάλλων μικρότερων από την κρίσιμη ακτίνα είναι ενεργειακά δυσμενής.

16.1.3.3. Ανάπτυξη κρυστάλλων και επιφανειακή έμφραξη

Οι κρίσιμες ακτίνες των πυρήνων των κρυστάλλων είναι συνήθως της τάξης των 1-100 nm [7]. Οι κρύσταλλοι αυτοί είναι αόρατοι στο ανθρώπινο μάτι και είναι επίσης αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότεροι από τα τυπικά μεγέθη κρυστάλλων που εντοπίζονται σε οίνους. Μετά την πυρήνωση, μία υπόθεση θεωρεί ότι οι κρύσταλλοι του ΚΗΤ αναπτύσσονται κυρίως με τη χωριστή προσθήκη των ήδη διαλυμένων ιόντων K^+ και HT^- αντί της προσθήκης ουδέτερων μονάδων ΚΗΤ στον κρύσταλλο [10]. Τα ιόντα προσροφώνται πρώτα ασθενώς στην επιφάνεια των κρυστάλλων πριν ενσωματωθούν τελικά στο κρυσταλλικό πλέγμα.

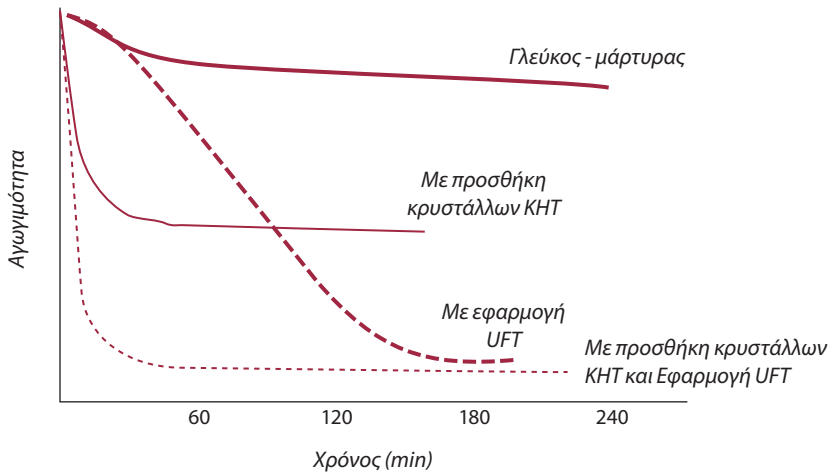
Η ενσωμάτωση του HT^- είναι πιο αργή από του K^+ λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους και βαθμού επιδιάλυτωσης και της βραδύτερης αφυδάτωσης του. Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν τους ρυθμούς ανάπτυξης των κρυστάλλων, όπως:

- Ο ρυθμός αύξησης των κρυστάλλων στους οίνους και τα γλεύκη ενισχύεται με ανάδευση [11], είτε διευκολύνοντας τη μεταφορά ιονισμένων ειδών στην επιφάνεια είτε διευκολύνοντας την αφυδάτωση, δηλαδή, την απομάκρυνση του διαλύτη από την επιφάνεια των κρυστάλλων.
- Όπως και στην πυρήνωση, οι υψηλότεροι βαθμοί υπερκορεσμού παράγουν γρηγορότερη ανάπτυξη των κρυστάλλων.
- Η ανάπτυξη των κρυστάλλων μπορεί να επιβραδυνθεί από την επιφανειακή έμφραξη των κρυστάλλων ή την προσρόφιση ενός ευρέος φάσματος συστατικών στις επιφάνειες του ΚΗΤ που αναστέλλουν την περαιτέρω ανάπτυξη τους.

Η κρυσταλλική έμφραξη είναι μια σημαντική αιτία της μετασταθερότητας και

των μεγάλων χρόνων επώασης των οίνων σε σύγκριση με τα αιθανολικά διαλύματα. Πολλά συστατικά του οίνου έχουν εμπλακεί λόγω της ικανότητάς τους να προσροφώνται στις επιφάνειες των κρυστάλλων μέσω ιοντικών αλληλεπιδράσεων, δεσμών υδρογόνου ή/και αλληλεπιδράσεων μεταφοράς φορτίου [10, 12], όπως οι ακόλουθες:

- Υπάρχουσες στον οίνο φαινολικές ενώσεις, όπως οι ανθοκυανίνες, γεγονός που εξηγεί τη μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης ΚΗΤ των ερυθρών οίνων [13].
- Υπάρχοντα στον οίνο μακρομόρια (π.χ. πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες), ιδιαίτερα μαννοπρωτεΐνες, γεγονός που εξηγεί τη μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης ΚΗΤ των αφρωδών οίνων και των οίνων που ωριμάζουν στις οινολάσπες [14].
- Εξωγενή συστατικά που προστίθενται με σκοπό τη σταθεροποίηση του οίνου (όπως μαννοπρωτεΐνες απενεργοποιημένων ζυμομυκήτων, αραβικό κόμμι, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη και μετατρυγικό οξύ), όπως αναφέρεται παρακάτω σε αυτό το κεφάλαιο.



Σχήμα 16.1.4. Η επίδραση της προσθήκης εξωγενούς ΚΗΤ (χρήση κρεμορίου) και της αφαίρεσης μακρομορίων (επιτυγχάνεται μέσω υπερδιήθησης, UFT) στην κατακρήμνιση του ΚΗΤ από γλεύκος. Η μείωση της αγωγιμότητας δείχνει ότι τα ιόντα K^+ και HT^- έχουν χαθεί από το διάλυμα. Η προσθήκη 4 g/L κρεμορίου έχει ως αποτέλεσμα την μεγάλη αύξηση του ρυθμού κατακρήμνισης και μειώνει το χρόνο που απαιτείται για την επίτευξη ισορροπίας. Η υπερδιήθηση αφαιρεί μακρομοριακές κολλοειδείς ενώσεις που μπορούν να αναστείλουν την ανάπτυξη κρυστάλλων όταν ξεπεράσουν ένα ορισμένο μέγεθος. Βάσει στοιχείων της Αναφοράς [15].

Πολλοί από αυτούς τους σταθεροποιητικούς παράγοντες είναι μακρομομόρια (π.χ. πολυσακχαρίτες), τα οποία σχηματίζουν κολλοειδή εναιωρήματα τόσο μεμονωμένα όσο και μετά τη σύνδεση με το ΚΗΤ. Ως αποτέλεσμα, είναι σύνηθες στη βιβλιογρα-

φία να βλέπουμε αυτούς τους σταθεροποιητές να αναφέρονται ως «προστατευτικά κολλοειδή».⁸

Εκτός από την επιβράδυνση της ανάπτυξης των κρυστάλλων, η προσρόφιση των ενώσεων έμφραξης αλλάζει επίσης τη μορφολογία των κρυστάλλων του ΚΗΤ λόγω της προτίμησης σύνδεσης με μία ή περισσότερες από τις πλευρές των κρυστάλλων (Σχήμα 16.1.1). Για παράδειγμα, η παρουσία μαννοπρωτεϊνών και άλλων πολυσακχαριτών του οίνου έχει ως αποτέλεσμα τη στρογγυλοποίηση των πλευρών των κρυστάλλων σε λευκούς οίνους [10], ενώ η παρουσία ανθοκυανινών έχει ως αποτέλεσμα ακανόνιστου σχήματος κρυστάλλους [9]. Στην πραγματικότητα, η ποσότητα των επιθυμητών συστατικών οίνου που χάνονται λόγω συν-κατακρήμνισης μπορεί να είναι αρκετά μεγάλη. Για παράδειγμα, οι κρύσταλλοι του ΚΗΤ από οίνους της ποικιλίας Carignan αναφέρεται ότι περιέχουν 0,2-0,3% w/w ανθοκυανίνες και 1,9-2,5% w/w ταννίνες [9], ενώ η σταθεροποίηση με ψύξη γλεύκους από την ποικιλία Concord μπορεί να αποφέρει κρυστάλλους ΚΗΤ με >1% w/w ανθοκυανίνες και να οδηγήσει σε απώλεια >30% ανθοκυανινών από το γλεύκος [1].

Οι επιδράσεις της προσθήκης κρεμορίου και αφαίρεσης των προστατευτικών κολλοειδών ενώσεων στο ρυθμό και την έκταση της κατακρήμνισης του ΚΗΤ είναι ορατά στο Σχήμα 16.1.4.

16.1.4. Έλεγχος σταθερότητας του ΚΗΤ

Πριν από την εμφιάλωση, οι περισσότεροι εμπορικοί οίνοι εξετάζονται για την ικανότητά τους να σχηματίσουν κατακρημνίσεις κατά την αποθήκευση και ιδίως κατά την ψύξη τους [16]. Όπως περιγράφεται παραπάνω, δεν ενδείκνυται να αξιολογηθεί η σταθερότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες συγκρίνοντας τις τιμές CP με τη K_{sp} λόγω της παρουσίας ενώσεων που λειτουργούν ως αναστολείς της κρυστάλλωσης στον οίνο. Ωστόσο, η σταθερότητα ενός οίνου μπορεί να προβλεφθεί συγκρίνοντας τις τιμές CP του με εμπειρικές παρατηρήσεις που συλλέχθηκαν από μεγάλο αριθμό συγκρίσιμων οίνων. Ουσιαστικά πρόκειται για μια αναλογιστική προσέγγιση για την πρόβλεψη της τρυγικής σταθερότητας. Αυτές οι μέγιστες τιμές CP ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο του οίνου, για παράδειγμα, οι ερυθροί οίνοι μπορούν να έχουν υψηλότερες τιμές CP λόγω της παρουσίας φαινολικών ενώσεων (Πίνακας 16.1.1). Οι μέγιστες τιμές CP που συνιστώνται για σταθερότητα ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο και το στυλ του οίνου, την περιοχή, την εσοδεία και την ποικιλία, αλλά ως αντιπροσωπευτικά δεδομένα, οι τιμές CP για τους οίνους της Καλιφόρνιας συνιστώνται να είναι $<16,5 \times 10^{-5}$ για τους επιτραπέζιους λευκούς οίνους και $<30 \times 10^{-5}$ για τους ερυθρούς [17]. Για τους λιγότερο γνωστούς οίνους ή οινολογικές περιοχές, ενδέχεται να μην υπάρχουν ειδικά όρια για τη CP.

⁸ Ως υπενθύμιση, ένα κολλοειδές διάλυμα είναι ένα ομοιογενές διάλυμα μεγάλων μακρομορίων ή μικρών σωματιδίων που δεν καταλήγουν να σχηματίσουν δύο ξεχωριστές φάσεις.

Πίνακας 16.1.2. Προσεγγίσεις δοκιμών σταθερότητας του ΚΗΤ σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Γενική προσέγγιση	Παραδείγματα ή παραλλαγές [16-20]	Παρατηρήσεις
Σύγκριση της τιμής CP του οίνου με τα προτεινόμενα όρια CP	<p>Δημοσιευμένοι πίνακες για συγκεκριμένες οινολογικές περιωχές.</p> <p>Τα ιδιωτικά οινολογικά εργαστήρια ενδέχεται να χρησιμοποιούν δικές τους τιμές</p>	<p>Εμπειρικές προβλέψεις. Τα δεδομένα δεν είναι διαθέσιμα για όλες τις περιωχές ή του τύπου οίνου. Απαιτείται μέτρηση $[K^+]$, $[Trυγκού]$, pH και αιθανόλης</p>
Ψύξη του οίνου, έλεγχος για σχηματισμό κρυστάλλων	<p>Υπάρχουν πολλές παραλλαγές:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Θερμοκρασία: συνήθως -4 έως 0 °C • Χρονική διάρκεια: ημέρες έως εβδομάδες • Άλλες μεταβλητές: ανάδευση 	<p>Απλή τεχνική, δεν απαιτείται εξειδικευμένος εξοπλισμός. Χρησιμοποιείται ευρέως στα οινοποιεία. Μπορεί να είναι υπερβολικά αυστηρή</p>
Ψύξη του οίνου, παρακολούθηση της αλλαγής της αγωγιμότητας	<p>Υπάρχουν πολλές παραλλαγές:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Θερμοκρασία: συνήθως -4 έως 0 °C • Χρονική διάρκεια: λεπτά έως ώρες • Άλλες μεταβλητές: συχνά γίνεται προσθήκη ΚΗΤ (μέθοδος «μικρο-επαφής») και ανάδευση 	<p>Ταχύτερη και πιο ευαίσθητη από την οπτική εξέταση, αλλά απαιτεί ευαίσθητο αγωγιμόμετρο ακριβείας</p>
Προδιορισμός της ελάχιστης θερμοκρασίας που απαιτείται για τη διάλυση του ΚΗΤ («Θερμοκρασία κορεσμού», T_{exp})	<p>Συνήθως, ένα δείγμα μάρτυρας και ένα δείγμα με προσθήκη ΚΗΤ θερμαίνονται με ελεγχόμενο ρυθμό και η T_{exp} προσδιορίζεται όταν η αγωγιμότητα του επεξεργασμένου δείγματος υπερβαίνει αυτήν του μάρτυρα.</p> <p>Παραλλαγές:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ρυθμός θέρμανσης (°C/min) • Όριο T_{exp}: συνήθως > 12,5 °C (σε λευκό οίνο) και 22 °C (σε ερυθρό) ενδεικτικό αστάθειας 	<p>Εξαρτάται λιγότερο από το μέγεθος των κρυστάλλων και από άλλες παραμέτρους σε σχέση με τη μέθοδο «μικρο-επαφής». Απαιτείται ευαίσθητο αγωγιμόμετρο ακριβείας</p>
Κατάλυση του οίνου, στην συνεχεία τήξη, έλεγχος σχηματισμού κρυστάλλων	<p>Οι συνθήκες δεν καθορίζονται με σαφήνεια. Η ολονύκτια ψύξη του οίνου είναι η σύνθηρης πρακτική. Οι θερμοκρασίες κατάλυσης μπορούν να κυμαίνονται από -10 °C έως -27 °C με αποτελεσμα τη διακύμανση των αποτελεσμάτων [20]</p>	<p>Συνήθως τεχνική στα οινοποιεία. Λόγω αλλαγής της φυσικής κατάστασης του οίνου, υπάρχει πιθανότητα για ψευδή θετικά και αρνητικά στην πρόβλεψη της αστάθειας υπό συνθήκες πήξης</p>

Μια εναλλακτική προσέγγιση για τον έλεγχο της τρυγικής σταθερότητας είναι η υποβολή του οίνου σε συνθήκες εξαναγκασμού, δηλαδή, έκθεση του οίνου σε συνθήκες που θα επιταχύνουν το ρυθμό ανάπτυξης κρυστάλλων ΚΗΤ. Μια ευρέως χρησιμοποιούμενη δοκιμή περιλαμβάνει την ανάδευση ενός δείγματος οίνου στους 0 °C με προσθήκη κρυστάλλων ΚΗΤ και τη μέτρηση της μεταβολής της αγωγιμότητας σε διαστήματα των 5 λεπτών μέχρι την συμπλήρωση 30 λεπτών. Μια αλλαγή αγωγιμότητας >5% είναι σύμφωνα με τις υπάρχουσες πληροφορίες ενδεικτική της πιθανής αστάθειας σε ΚΗΤ [17]. Υπάρχουν διάφορες άλλες παραλλαγές, συμπεριλαμβανομένης της οπτικής εξέτασης για το σχηματισμό κρυστάλλου αντί της αγωγιμότητας, της παράλειψης της προσθήκης ΚΗΤ, της χρησιμοποίησης των μεγάλων ή μικρότερων χρόνων μέτρησης της αγωγιμότητας ή της χρησιμοποίησης πιο χαμηλών θερμοκρασιών (Πίνακας 16.1.2).

Όπως και με άλλες δοκιμές σταθερότητας (π.χ. σταθερότητα πρωτεϊνών, Κεφάλαιο 16.2), ο στόχος αυτών των δοκιμών εξαναγκασμού είναι να προβλεφθεί η μακροπρόθεσμη συμπεριφορά του οίνου (μήνες έως έτη) σε μια επιταχυνόμενη περίοδο (από τα λεπτά έως τις εβδομάδες). Αυτές οι δοκιμές διατρέχουν τον κίνδυνο σφαλμάτων:

- Ψευδώς θετικά, ειδικά εάν οι συνθήκες δοκιμής είναι πιο ακραίες από ό,τι θα συναντούσε ο οίνος μετά την εμφιάλωση (π.χ. με προσθήκη κρυστάλλων ΚΗΤ, με κατάψυξη του δείγματος κατά την δοκιμή). Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε περιττό χρόνο, ενέργεια και υλικούς πόρους που δεσμεύονται για τη σταθεροποίηση ενός οίνου που βρίσκεται σε χαμηλό κίνδυνο για κατακρήμνιση ΚΗΤ.
- Ψευδώς αρνητικά, είτε λόγω διαφορών στη φυσική κατάσταση μεταξύ των δοκιμών και των πραγματικών συνθηκών, είτε επειδή ενδέχεται να προκύψουν και άλλες αλλαγές στον οίνο κατά τη διάρκεια της μακροπρόθεσμης παλαίωσης σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος (π.χ. απώλεια ενώσεων αναστολέων).

Συνοπτικά, η σταθερότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες δεν αποτελεί απόλυτη αρχή· αντιθέτως, οι δοκιμές σταθερότητας σε ψύξη προσεγγίζουν τον κίνδυνο ενός δεδομένου οίνου να σχηματίσει ορατές κατακρημνίσεις ΚΗΤ σε συγκεκριμένες συνθήκες αποθήκευσης και ο οινοποιός πρέπει να εξισορροπήσει τον κίνδυνο αυτό με το κόστος των προληπτικών οινολογικών διεργασιών.

16.1.5. Κατεργασίες για την πρόληψη της κατακρήμνισης ΚΗΤ

Εάν ένας οίνος διαπιστωθεί ότι βρίσκεται σε κίνδυνο δημιουργίας τρυγικής αστάθειας πριν από την κατανάλωση, υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις που μπορεί να χρησιμοποιήσει ένας οινοποιός για να μειώσει την πιθανότητα εμφάνισης αυτού του φαινομένου, όπως συνοψίζεται στον Πίνακα 16.1.3 (σχετικές λεπτομερείς των κατεργασιών στις Αναφορές [16, 21–23]).

Πίνακας 16.1.3. Στρατηγικές για την επίτευξη τρυγικής σταθερότητας στα ονοποισία.

Γενική προσέγγιση	Παραδείγματα ή παραλλαγές	Παρατηρήσεις
Μείωση συγκέντρωσης ιόντων	<p>Συντήρηση σε χαμηλές θερμοκρασίες για την πρόκληση κατακρήμνισης του ΚΗΤ:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Συχνά με προσθήκη κρεμορίου και ανάδευση • Ανά ξεχωριστή δεξαμενή ή σε συνεχή ροή <p>Νανοδιήθηση για την προ-συμπύκνωση των K^+ και H_2T^- και την δημιουργία ευνοϊκών συνθηκών για την κατακρήμνιση του ΚΗΤ</p>	<p>Η διαδικασία επεξεργασίας ανά ξεχωριστή δεξαμενή είναι απλή, έχει τις χαμηλότερες απώλειες σε οίνο από οποιαδήποτε άλλη τεχνική και χρησιμοποιεί άμεσα διαθέσιμο εξοπλισμό του οινοποιείου.</p> <p>Καταναλώνεται ενέργεια, αν και δύναται να ανακτηθεί. Αναποτελεσματική για αστάθειες σε Ca-T. Ο εξοπλισμός για συνεχούς ροής καταργασίες ή νανοδιήθηση μπορεί να έχει υψηλό κόστος</p>
Αναστολή πυρήνωσης ή ανάπτυξης κρυστάλλων για την διατήρηση της μετασταθερότητας	<p>Ιοντοανταλλακτικές ρητίνες:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Πολυμερείς ρητίνες ικανές να ανταλλάξουν ομοειδώς φορτισμένα ιόντα • Πιο συχνά ως κατιοντοανταλλακτικές (ανταλλαγής H^+ ή Na^+ με K^+, Ca^{2+}) • Λιγότερο συχνές: ανιοντοανταλλακτικές (ανταλλαγή κιτρικών ιόντων ή OH^- με τρυγικά ιόντα) <p>Ηλεκτροδιάλυση (ηλεκτροδιαπίδυση):</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ηλεκτρικό πεδίο, μέσα στο οποίο λειτουργεί το σύστημα των εκλεκτικής διαπερατότητας μεμβρανών για μικρά φορτισμένα ιόντα • Πολυσακαχαρίτες (καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη, μαννοπρωτεΐνες, αραβικό κόμμι) • Πεπτιδία (Πολυασπार्टικό κάλιο) • Μετατρυγικό οξύ 	<p>Οι ρητίνες πρέπει να αναγεννώνται με ισχυρό οξύ (ή οξύ και NaCl) για επαναχρησιμοποίησή τους. Δυστητικά μπορεί να προκαλέσει μη επιλεκτικές απώλειες αρωμάτων αλλά και χρωστικών ενώσεων. Πιθανόν και άλλες επιπτώσεις στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά λόγω μεταβολών στο pH και την τιτλοδοτούμενη οξύτητα (ΤΟ)</p> <p>Ακριβός εξοπλισμός. Ελάχιστη επίδραση στο ερυθρό χρώμα των οίνων σε σχέση με την σταθεροποίηση με ψύξη. Μικρές αλλαγές στην $[EtOH]$, την ΤΟ και το pH.</p> <p>Οι καταργασίες μπορεί να είναι σχετικά ακριβές και το ποσοστό της όσονολογίας μπορεί να είναι δύσκολο να προσδιοριστεί.</p> <p>Πιθανές αλλαγές στην ικανότητα διήθησης (φιλτραρίσματος), ειδικά μετά την χρήση πολυσακαχαριτών.</p> <p>Το μετατρυγικό οξύ υδρολύεται σε τρυγικό οξύ κατά την διάρκεια αποθήκευσης του οίνου</p>

16.1.5.1. Αποθήκευση σε ψυχρές συνθήκες

Το απλούστερο μέσο για τη μείωση της πιθανότητας τρυγικής αστάθειας μετά την εμφιάλωση είναι η υποβολή του οίνου σε συνθήκες εξαναγκασμού, δηλαδή, αποθήκευση του οίνου κοντά στο σημείο πήξης του για να προκληθεί κατακρήμνιση και απώλεια ΚΗΤ [18]. Με την επιφύλαξη του κόστους της ενέργειας και της αξίας του υπό κατεργασία οίνου, η αποθήκευση σε ψυχρές συνθήκες μπορεί επίσης να είναι η πιο οικονομική τεχνική [22]. Εκτός από την εφαρμογή ψυχρότερων θερμοκρασιών, ο ρυθμός κατακρήμνισης μπορεί να ενισχυθεί με ανάδευση και, ειδικότερα, με την προσθήκη κρεμορίου (κρυστάλλων) ΚΗΤ [24], όπως περιγράφεται παραπάνω. Το κατακρημνισμένο ΚΗΤ μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για την κατεργασία διαδοχικών παρτίδων οίνου.

Οι κατεργασίες σε χαμηλές θερμοκρασίες παράγουν γενικά οίνους που έχουν ακόμα $CP > K_{sp}$, και έτσι συνεχίζουν να είναι μετασταθεροί και να κινδυνεύουν να σχηματίσουν ιζήματα ΚΗΤ αργότερα, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Περαιτέρω μειώσεις στο CP μπορούν να επιτευχθούν με φυσικοχημικές επεξεργασίες για την αφαίρεση του K^+ ή/και HT^- .

16.1.5.2. Ιοντοανταλλακτικές ρητίνες

Τα πολυμερικά σφαιρίδια ρητίνης (π.χ. συμπολυμερές στυρολίου-διβινυλοβενζόλιου) που περιέχουν λειτουργικές ομάδες ικανές να ανταλλάξουν ομοειδή φορτισμένα ιόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μείωση των διάφορων ειδών ιόντων [21]. Στις διεργασίες της οινοποίησης, οι περισσότερες ρητίνες που χρησιμοποιούνται είναι κατιοντοανταλλακτικές, δηλαδή περιέχουν αρνητικά φορτισμένα κατάλοιπα (ομάδες σουλφονικού οξέος, $-SO_3H$, ή ομάδες καρβοξυλικού οξέος, $-COOH$, δίνοντας αντίστοιχα ισχυρές και ασθενείς δυνατότητες ανταλλαγής). Μια κατιοντοανταλλακτική ρητίνη είναι δυνατόν να προετοιμαστεί με πλύσιμο με ισχυρό οξύ πριν από τη χρήση της. Οι οίνοι θα ανταλλάξουν στη συνέχεια K^+ με H^+ στη στήλη της ρητίνης. Εναλλακτικά, εάν δεν είναι επιθυμητή η αλλαγή του pH ή της TO, η στήλη μπορεί να ξεπλυθεί με διάλυμα μεταλλικών αλάτων (π.χ. $NaCl$ ή $MgCl_2$) πριν από τη χρήση για να καταστεί δυνατή η ανταλλαγή K^+ με Na^+ ή Mg^{2+} , αντίστοιχα [25].⁹ Η σχετική συνάφεια των μετάλλων για τις ρητίνες ποικίλλει μεταξύ ισχυρών και ασθενών ανταλλαγών.

- Οι ασθενείς ιοντοανταλλάκτες δείχνουν γενικά μια προτίμηση για μεγαλύτερο ιοντικό φορτίο ($Ca^{2+} > K^+$). Όπου υπάρχουν στοιχεία με το ίδιο ιοντικό φορτίο, τα μικρότερα ιόντα (υψηλότερα στον περιοδικό πίνακα) προτιμώνται.

⁹ Οι κατιοντοανταλλακτικές ρητίνες βρίσκονται συνήθως στα σπίατα ως τμήμα των συστημάτων για την αποσκλήρυνση του νερού. Στην περίπτωση αυτή, τα μέταλλα που στοχεύουν είναι συνήθως τα δυσθετικά μέταλλα Ca^{2+} και Mg^{2+} , τα οποία μπορούν να επηρεάσουν την πλύση με σαπούνι καθώς δημιουργούν αδιάλυτους σάπωνες, που δεν έχουν καμία απορρυπαντική ικανότητα και δεν επιτρέπουν το σχηματισμό αφρού. Αυτά τα κατιόντα ανταλλάσσονται με Na^+ στη ρητίνη.

- Οι ισχυροί ιοντοανταλλάκτες παρουσιάζουν γενικά μια προτίμηση για μικρότερο ιοντικό φορτίο ($K^+ > Ca^{2+}$). Σε μια στήλη του περιοδικού πίνακα, το στοιχείο με υψηλότερο φορτίο θα προτιμηθεί δεδομένου ότι θα έχει μικρότερη ενυδατωμένη διάμετρο.

Στον Πίνακα 16.1.4 παρουσιάζονται οι προδιαγραφές εμπορικής κατιοντοανταλλακτικής ρητίνης. Συχνά, αυτές οι ρητίνες πωλούνται στους οινοπαραγωγούς προ-συσκευασμένες σε φυσίγγια. Μια κρίσιμη παράμετρος για την αξιολόγηση της σχέσης κόστους-αποτελεσματικότητας μιας ρητίνης είναι η συνολική ανταλλακτική της ικανότητα εκφρασμένη ως ισοδύναμα ιοντικών φορτίων ανά L ρητίνης. Η ρητίνη στον Πίνακα 16.1.4 έχει δυναμικότητα 1,7 eq/L. Με βάση το ιοντικό φορτίο και το ατομικό (ή μοριακό) βάρος αυτό ισοδυναμεί είτε με 66 g/L μονοσθενούς κατιόντος K^+ (δηλαδή, $1,7 \times 39$) είτε 34 g/L του δισθενούς κατιόντος Ca^{2+} (δηλαδή, $1,7 \times 40/2$).

Στην πράξη, για να αποφευχθεί η ανάγκη για ακριβείς υπολογισμούς, είναι σύνηθες να κατεργάζεται μόνο ένα μέρος του γλεύκους ή του οίνου με περίσσεια της κατιοντοανταλλακτικής ρητίνης. Υπό αυτές τις συνθήκες, αφαιρείται το >75% των μετάλλων (K^+ , Ca^{2+} κ.λπ.), με αποτέλεσμα την αύξηση της ΤΟ του επεξεργασμένου γλεύκους που αντιστοιχεί στην αρχική συγκέντρωση ισοδυνάμων μεταλλικών κατιόντων και τη μείωση του pH σε σχεδόν 2 [26]. Αυτό το επεξεργασμένο τμήμα μπορεί στη συνέχεια να αναμειχθεί με το υπόλοιπο που δεν επεξεργάστηκε. Επειδή οι κατιοντοανταλλακτικές ρητίνες περιέχουν τόσο υδρόφοβα όσο και αρνητικά φορτισμένα τμήματα, μπορούν να προκαλέσουν μη επιλεκτικές απώλειες άλλων συστατικών του οίνου, για παράδειγμα, τη μορφή φλαβυλίου των χρωστικών της ανθοκυανίνης ή ενώσεων του αρώματος και της γεύσης.

Πίνακας 16.1.4. Παράδειγμα προδιαγραφών εμπορικής κατιοντοανταλλακτικής ρητίνης (Dow Amberlite®).

Μέσο-υλικό	Σταυροσύνδετο πολυστυρένιο
Λειτουργικές ομάδες	Σουλφονικά οξέα
Δομή	Σφαιρίδια χρώματος ανοιχτό γκρι
Ιοντική μορφή όπως αποστέλλονται	H^+
Συνολική ιοντοανταλλακτική ικανότητα	= 1,7eq/L (υπολογισμένη σε H^+)
Αρμονικό μέσο μέγεθος	0,600–0,800 mm

16.1.5.3. Ηλεκτροδιάλυση

Μια άλλη προσέγγιση για τη μείωση των συγκεντρώσεων των ιόντων είναι η ηλεκτροδιάλυση (στη χημεία χρησιμοποιείται κυρίως ο όρος ηλεκτροδιάπιδυση) (ΕΔ), μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία τροφίμων για την απομάκρυνση ή τη συγκέντρωση ιοντικών ενώσεων σε τρόφιμα ή στην επεξεργασία αποβλήτων [27, 28]. Μια διάταξη ΕΔ αποτελείται από ένα κεντρικό πυρήνα που

περιέχει το προϊόν που πρέπει να ηλεκτροδιαλυθεί (π.χ. οίνος) που διαχωρίζεται από τα διαμερίσματα ανόδου και καθόδου, στα οποία το νερό ρέει, με ανιοντοδιαπερατές και κατιοντοδιαπερατές μεμβράνες. Όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο, τα ιόντα οίνου μεταναστεύουν προς το κατάλληλο ηλεκτρόδιο [26]:

- Το όξινο τρυγικό και το τρυγικό ανιόν μεταναστεύουν μέσω της ανιοντοδιαπερατής μεμβράνης προς την άνοδο. Το θειικό ανιόν (SO_4^{2-}) χάνεται λόγω του μικρού του μεγέθους και του διπλού του σθένους. Το μηλικό/όξινο μηλικό και γαλακτικό ανιόν μεταναστεύουν επίσης, αλλά σε μικρότερο βαθμό λόγω των υψηλότερων τιμών pK_a .
- Τα κατιόντα, κυρίως K^+ αλλά και Mg^{2+} , Ca^{2+} και άλλα, μεταναστεύουν προς την κάθοδο μέσω κατιοντοδιαπερατών μεμβρανών.

Παρόμοια με την ιοντοανταλλαγή, η κατεργασία με ΕΔ γίνεται συνήθως σε παρτίδες και έτσι ένα μέρος του οίνου επεξεργάζεται μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή αγωγιμότητα και στη συνέχεια απομακρύνεται και αντικαθίσταται από άλλη παρτίδα. Η καθαρή επίδραση της ηλεκτροδιάλυσης είναι εκ πρώτης όψεως παρόμοια με την σταθεροποίηση με ψύξη, δηλαδή επιτυγχάνεται μείωση του ΚΗΤ. Ωστόσο, η ΕΔ (όπως η ιοντοανταλλαγή) αφαιρεί το Ca^{2+} και επίσης άλλα μέταλλα [29], και έτσι είναι δυνητικά πιο αποτελεσματικό στην πρόληψη της αστάθειας του CaT. Επιπλέον, η απομάκρυνση του θειικού ανιόντος μπορεί να επηρεάσει τη σταθερότητα άλλων συστατικών του οίνου, όπως των πρωτεϊνών και η απομάκρυνση ορισμένων ανιόντων T^{2-} εκτός από το HT^- οδηγεί σε ελαφρά μείωση του pH, περίπου 0,2 μονάδες pH, σε αντίθεση με την σταθεροποίηση με ψύξη όπου μπορεί να συμβεί είτε μείωση είτε αύξηση (Τόμος I, Κεφάλαιο 3).

Τέλος, μια παραλλαγή της συμβατικής ηλεκτροδιάλυσης είναι η διπολική ηλεκτροδιάλυση, η οποία ενσωματώνει διπολικές μεμβράνες ικανές να επιτρέψουν τόσο την ανιονική όσο και την κατιονική ανταλλαγή [28]. Τα συστήματα διπολικής ηλεκτροδιάλυσης μπορούν να επιτύχουν ανταλλαγή H^+ και OH^- , πράγμα που σημαίνει ότι μπορούν να σχεδιαστούν για να απομακρύνουν επιλεκτικά είτε τα ελεύθερα οξέα (για να αποτρέψουν τη μείωση του pH και να ελαχιστοποιήσουν την ΤΟ) είτε άλατα μετάλλων του υδροξειδίου (για να αυξήσουν την ΤΟ και να μειώσουν το pH, παρόμοια με τις κατιοντοανταλλακτικές ρητίνες). Αυτή η προσέγγιση χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία χυμών φρούτων και έχει επίσης βρει εφαρμογή και στον οίνο [30].

16.1.5.4. Πρόσθετα για την πρόληψη της πυρήνωσης και της ανάπτυξης κρυστάλλων

Ορισμένες πρόσθετες ύλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόληψη του σχηματισμού κρυστάλλων ΚΗΤ [14] (Πίνακας 16.1.3), αν και η χρήση τους ποικίλλει βάσει της διαφορετικής νομοθεσίας μεταξύ των χωρών. Γενικά, αυτές οι εργασίες που αποτρέπουν την πυρήνωση ή την έμφραξη των κρυσταλλικών επιφανειών επιτρέπουν

την πρόληψη σχηματισμού ορατών κρυστάλλων, όπως περιγράφεται παραπάνω. Πολλά από αυτά τα πρόσθετα είναι μεγάλα μακρομόρια, όπως πολυσακχαρίτες.

16.1.6. Τρυγικό ασβέστιο και συναφή ιζήματα

Ενώ η κατακρήμιση του ΚΗΤ είναι η πιο κοινή (και η καλύτερα μελετημένη) αιτία των κρυσταλλικών κατακρημνίσεων εντός της φιάλης, υπάρχουν και άλλες που παρατηρούνται περιστασιακά. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί ότι η κατακρήμιση οξαλικού ασβεστίου έχει προκύψει μετά την προσθήκη τρυγικού οξέος που φέρει προσμίξεις οξαλικού οξέος, όπως και η ύπαρξη βλεννικού ασβεστίου σε οίνους λόγω προσβολής από βοτρυτή. Οι υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων σιδήρου μπορούν να οδηγήσουν σε κατακρήμιση φωσφορικού σιδήρου, όπως περιγράφεται σε άλλο σημείο του παρόντος βιβλίου (Κεφάλαια 1 και 16.2).

Μια πιο κοινή κρυσταλλική αστάθεια είναι του τρυγικού ασβεστίου (CaT), η οποία παρατηρείται συχνότερα όταν χρησιμοποιούνται άλατα ασβεστίου για τη μείωση της οξύτητας (Τόμος I, Κεφάλαιο 3) ή όταν οι οίνοι αποθηκεύονται σε δεξαμενές σκυροδέματος (Κεφάλαιο 1). Η διαλυτότητα του CaT είναι χαμηλότερη από του ΚΗΤ, 0,1 έναντι 2,4 g/L στους 20 °C σε αιθανόλη 12% v/v. Παρόμοια με το ΚΗΤ, το CaT υπάρχει συχνά σε υπερκορεσμό σε οίνους, με $CP > K_{sp}$ με αναλογία από 2 ως 5 [31]. Διάφορα συστατικά του οίνου είναι ικανά να αναστέλλουν την πυρήνωση του CaT ή την ανάπτυξη κρυστάλλων, συμπεριλαμβανομένου του μηλικού οξέος και των ουρονικών οξέων, δηλαδή, πηκτινών [32]. Ωστόσο, η εμφάνιση αστάθειας CaT είναι συνήθως μικρότερη επειδή η $[T^{2-}]$ (δηλαδή, το δισθενές τρυγικό ιόν που απαιτείται για το σχηματισμό του CaT) είναι γενικά χαμηλότερη από τη $[HT^-]$ στο pH του οίνου, και επειδή η $[K^+]$ είναι συνήθως 10 φορές υψηλότερη από τη $[Ca^{2+}]$ στις σταφυλές (Κεφάλαιο 1). Επιπλέον, η ενεργότητα του Ca^{2+} στον οίνο μειώνεται παρουσία T^{2-} και ένα μέρος του CaT διασκορπίζεται μοριακά εν διαλύσει χωρίς κατακρήμιση [5]. Σε αντίθεση με το ΚΗΤ, ο ρυθμός και η ποσότητα της κατακρήμισης του CaT στον οίνο είναι ουσιαστικά ανεπηρέαστη από τη θερμοκρασία [33], ενώ η αποθήκευση σε ψυχρές συνθήκες δεν αποτελεί κατάλληλη στρατηγική για τη σταθεροποίηση από CaT ή για τη δοκιμή της σταθερότητας του οίνου σε CaT. Η προσθήκη κρυστάλλων πυρήνωσης (CaT) και η ανάδευση αυξάνουν σημαντικά το ποσοστό κατακρήμισης του CaT στον οίνο [34], υποδεικνύοντας ότι ο ρυθμός πυρήνωσης είναι πιθανώς ένα περιοριστικό βήμα, αλλά ο εμβολιασμός δε χρησιμοποιείται συχνά στα οινοποιεία λόγω της μη διαθεσιμότητας καθαρών κρυστάλλων CaT. Οι ιοντοανταλλακτικές ρητίνες ή η ηλεκτροδιάλυση είναι κατάλληλοι τρόποι για τη μείωση των $[Ca^{2+}]$ και $[T^{2-}]$, αλλά στην πράξη ο καλύτερος τρόπος για να αποφευχθεί η κατακρήμιση του CaT είναι να αποφευχθεί η χρήση αλάτων ασβεστίου κατά την παραγωγή του οίνου.

Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Alongi, K.S., Padilla-Zakour, O.I., Sacks, G.L. (2010) Effects of concentration prior to cold-stabilization on anthocyanin stability in Concord grape juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **58** (21), 11325–11332.
2. Anonymous (2015) Hazes and deposits picture gallery. Australian Wine Research Institute. Available from: https://www.awri.com.au/industry_support/winemaking_resources/wine_instabilities/hazes_and_deposits/picture_gallery/.
3. Gerbaud, V., Gabas, N., Blouin, J., Laguerie, C. (1996) Nucleation studies of potassium hydrogen tartrate in model solutions and wines. *Journal of Crystal Growth*, **166** (1–4), 172–178.
4. Bertrand, G.L., Carroll, W.R., Foltyn, E.M. (1978) Tartrate stability of wines. I. Potassium complexes with pigments, sulfate, and tartrate ions. *American Journal of Enology and Viticulture*, **29** (1), 25–29.
5. McKinnon, A.J., Scollary, G.R., Solomon, D.H., Williams, P.J. (1994) The mechanism of precipitation of calcium L(+)-tartrate in a model wine solution. *Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects*, **82** (3), 225–235.
6. Berg, H.W. and Keefer, R.M. (1958) Analytical determination of tartrate stability in wine I. Potassium bitartrate. *American Journal of Enology and Viticulture*, **9** (4), 180–193.
7. De Yoreo, J.J. and Vekilov, P.G. (2003) Principles of crystal nucleation and growth. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **54** (1), 57–93.
8. Dunsford, P. and Boulton, R. (1981) The kinetics of potassium bitartrate crystallization from table wines II. Effect of temperature and cultivar. *American Journal of Enology and Viticulture*, **32** (2), 106–110.
9. Vernhet, A., Dupre, K., Boulange-Petermann, L., *et al.* (1999) Composition of tartrate precipitates deposited on stainless steel tanks during the cold stabilization of wines. Part II. Red wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, **50** (4), 398–403.
10. Rodriguez-Clemente, R. and Correa-Gorospe, I. (1988) Structural, morphological, and kinetic aspects of potassium hydrogen tartrate precipitation from wines and ethanolic solutions. *American Journal of Enology and Viticulture*, **39** (2), 169–179.
11. Dunsford, P. and Boulton, R. (1981) The kinetics of potassium bitartrate crystallization from table wines. I. Effect of particle size, particle surface area and agitation. *American Journal of Enology and Viticulture*, **32** (2), 100–105.
12. Celotti, E., Bornia, L., Zoccolan, E. (1999) Evaluation of the electrical properties of some products used in the tartaric stabilization of wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, **50** (3), 343–350.
13. Balakian, S. and Berg, H. (1968) The role of polyphenols in the behavior of potassium bitartrate in red wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, **19** (2), 91–100.
14. Marchal, R. and Jeandet, P. (2009) Use of enological additives for colloid and tartrate salt stabilization in white wines and for improvement of sparkling wine foaming properties, in *Wine chemistry and biochemistry* (eds Moreno-Arribas, M.V. and Polo, M.C.), Springer, pp. 127–158.
15. Bott, E. (1986) Centrifugal separation of tartrate from wines stabilized by the contact process. *Wine Industry Journal*, (August), 35–38.
16. Howe, P. (2013) Potassium bitartrate/calcium tartrate: cold stability of wines, Part 2. *Practical Winery and Vineyard*, (Winter), 34–39.
17. Zoecklein, B.W., Fugelsang, K.C., Gump, B.H., Nury, F.S. (1999) *Wine analysis and production*, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York.