

Les dérivés de chitine comme nouvelle génération d'adjuvant de flottation

Noémie Delavigne¹, Patrizia Sonn², Nuria Barbera³, Mirko Soave², Bertrand Robillard¹

¹ Institut Œnologique de Champagne - Epernay - France.

² IOC - Perdomini - Vérone - Italie.

³ Enotecnia - IOC - Vilafranca del Penedes - Espagne.

Introduction

La flottation (1) est une technique répandue à travers le monde œnologique pour séparer de manière qualitative et rapide le moût de ses bourbes et obtenir un liquide prêt à fermenter. Cependant, l'obtention de moûts dont la turbidité doit être optimale selon le type de vinification visée (ex: voisine de 100 NTU pour une vinification en blanc) nécessite souvent l'ajout d'auxiliaires technologiques. Pour la flottation, c'est la gélatine qui est amplement retenue: elle permet l'obtention de clarifications efficaces, que la flottation soit effectuée en batch ou en continu (« piscine »). Néanmoins, sous la pression des consommateurs, les produits d'origine animale se retrouvent de plus en plus décriés et les techniciens du vin se tournent vers l'emploi d'additifs ou d'aides technologiques d'origine non-animale et évidemment non-allergène. Par ailleurs, en décembre 2010, deux composés dérivés de la chitine ont vu leur emploi autorisé en œnologie par l'Union Européenne pour les opérations

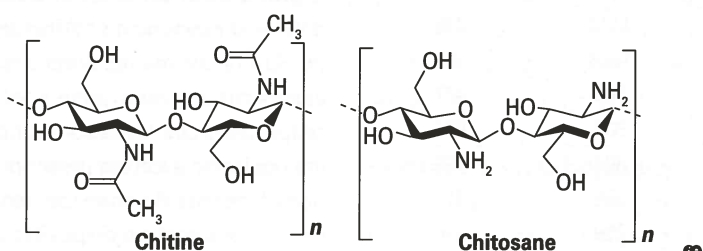
de collage. L'intérêt de ces biopolymères réside dans le fait qu'ils sont d'origine non-animale (les dérivés de chitine autorisés en œnologie sont extraits exclusivement de champignon et non de crustacés), biodégradables et ne sont pas allergéniques. Dans ce sens et depuis 2009, en collaboration avec la société KitoZyme, l'équipe R & D de l'IOC étudie la capacité de ces molécules comme aide à la flottation et ce, quel que soit le type de moût ou de vinification envisagée. Après avoir brièvement rappelé pourquoi les dérivés de chitine sont potentiellement des agents de flottation, nous présentons le bilan d'essais sur sites industriels réalisés sur deux ans.

Flottation et dérivés de chitine

La flottation est une séparation liquide/solide où les bourbes – à l'opposé du débouillage classique – sont remontées à la surface du liquide par injection de bulles de gaz (très souvent l'azote). Les bourbes, ainsi collectées, seront écartées par soutirage du liquide clarifié ou par

« débordement » dans le cas des systèmes continus. Avant la flottation proprement dite, ces bourbes sont rassemblées par un procédé de coagulation/floculation. Ce principe est bien décrit dans la littérature (1,2) et pour faire simple, l'adjuvant de flottation (qui a en fait des propriétés similaires à celles d'une colle protéique) doit aider à la formation de floes qui pourront ainsi être transportés par les bulles à la surface du moût. La floculation est l'étape essentielle de la réussite de la flottation et certains floculants sont des polyélectrolytes comme les protéines. Ces derniers s'associent avec les colloïdes ou les particules du moût par l'intermédiaire des liaisons essentiellement ioniques (ces macro-colloïdes sont parfois complexes et la formation de liaisons entre le floculant et les colloïdes peuvent passer par des éléments comme des ions divalents par exemple). Le travail de Marchal et coll. (3) synthétise ce principe de flottation. Il

■ **Figure 1 : Structure de la chitine et du chitosane** (d'après le site internet de la Soc. Chimique de France).



Levure œnologique

UOA MaxiThiol

Sélection: Nouvelle-Zélande

Nouvelle souche de levure sélectionnée par l'Université d'Auckland, pour sa capacité à libérer de grandes quantités de thiols volatils et d'esters au cours de la fermentation

Distributeur: Ets BOETTO
Tél.: 04 67 43 84 37
boetto@wanadoo.fr

AB | MAURI
www.maurivin.com

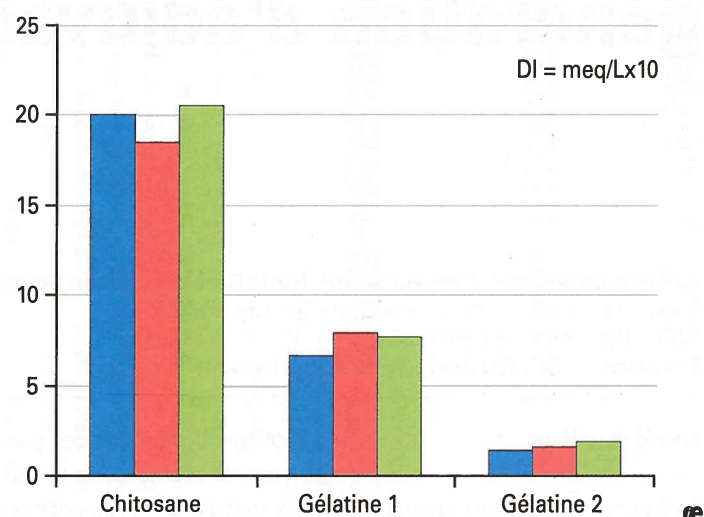
est à noter, qu'il existe différents chitosanes selon les variations de degré d'acétylation, le poids moléculaire et la préparation des formulations (granulométrie notamment) qui donnent lieu à des molécules de propriétés et d'activités diverses. Certains chitosanes ont donc des activités antimicrobiennes tandis que d'autres – ceux qui nous intéressent ici – posséderont principalement des propriétés physico-chimiques de collage. Comme nous verrons par la suite au niveau expérimental, le chitosane utilisé dans la formulation du Qi'Up, est un polysaccharide très chargé au pH du moût car la désacétylation de la chitine (matière première des dérivés de chitine œnologiques) permet de libérer des groupements amino qui – au pH du moût ou du vin – se retrouvent chargés sous la forme ammonium. De par sa très faible solubilité dans les milieux aqueux, ce chitosane (**figure 1**) est en fait un polysaccharide avec un comportement similaire à une protéine et devient un polyélectrolyte de choix pour la flottation. Cette molécule est d'ailleurs de plus en plus utilisée dans le traitement des eaux grâce à ses propriétés de chélation vis-à-vis de certains métaux et de floculation (**5,6**).

Matériels et méthodes

La quantification de la demande ionique du chitosane testé (KitoZyme, BE) et des gélâtines (PB Gélâtines, FR, Rousselot, FR) est réalisée sur un équipement PCD 04 de chez Mutek. Les dérivés de chitine et les gélâtines sont dissous (1 g/L) dans l'eau déminéralisée à pH par l'acide tartrique (10 g/L). Dans ces conditions opératoires, les trois biopolymères testés sont chargés positivement. Le polyélectrolyte titré permettant le dosage des charges de chacun des biopolymères est un polysulfonate. Par titration automatique, ce dosage permet la quantification totale des charges apparentes portées par les biomolécules, exprimées en équivalent/g. Les essais sont réalisés à température ambiante et triplés.

En laboratoire, les essais de flottation sur moût sont réalisés par un mini-flottateur permettant de flotter 2 L de moût/essai. La flottation

■ **Figure 2: Demande ionique (DI) de 3 essais réalisés sur le chitosane utilisé dans le produit de flottation Qi-Up et sur 2 gélâtines du commerce habituellement utilisées en flottation.**



est réalisée à température ambiante sur un chardonnay de Bourgogne (10 L) additionné de 200 mg/L de SO₂. Le moût est supplémenté de 5 mg/L d'enzyme pectinolytique (Inozyme/IOC) et transvasé dans la cuve de flottation. Après une heure, on ajoute sous forte agitation l'aide technologique à tester et le système est clos de manière étanche (la formulation à base de dérivés de chitine nommé Qi-Up dans les expérimentations laboratoire ou sur site industriel

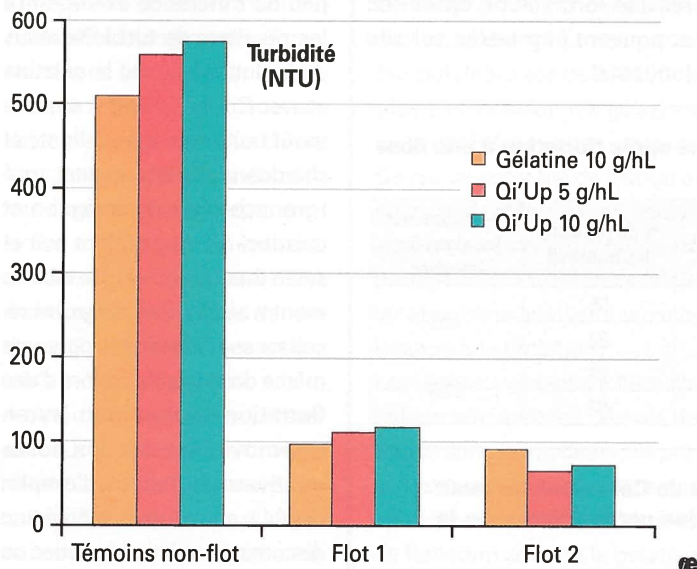
est ajouté après mise en suspension dans 10 fois son poids en eau, les gélâtines employées sont des produits commerciaux déjà solubilisés). La sursaturation du liquide est effectuée durant 2 minutes par injection d'azote sous une pression de 5 bars et forte agitation. Après ce délai, on attend 5 minutes supplémentaires et on détend le flottateur en transvasant le moût sursaturé en azote vers une éprouvette de 2 L. La détente permet la formation des bulles et de flotter après réception de l'émulsion moût/azote dans l'éprouvette. La lecture de la turbidité est effectuée 60 minutes après ce transfert, en prenant soin de ne pas souiller le liquide par les bourbes en surface. Les essais sont effectués en double.

Les essais industriels rapportés ici ont été menés en partenariat avec différentes caves. Nous avons à notre disposition des systèmes de flottation continue et discontinue, ainsi que des moûts blancs, rosés et rouges (issus de thermovinification) provenant de différentes régions de France ainsi que d'Italie, d'Espagne ou d'Afrique du Sud (seuls les résultats des essais menés en France sont rapportés). Les flottations ont été réalisées selon les prescriptions internes de chacune des caves, sans aucune disposition

■ **Tableau 1 : Résultats technologiques de flottation sur moûts avec les dérivés de chitine, la gélatine et de la protéine de pois.**

Matrice	Flottation	Formulation	Dose traitement /hL	Volume traité hL	Moy. turbidités avant flottation NTU	Moy. turbidités après flottation NTU
Grenache rosé Languedoc-Roussillon	Discontinue 150 hl/h	Gélatine	10 g	240	1020	130
		Qi'Up	10 g	230	1034	135
Syrah rouge (thermovinification) Languedoc-Roussillon	Continue (piscine) 250 hl/h	Gélatine	10 g	200	650	310
		Qi'Up	10 g	200	680	305
Syrah Grenache Carignan rosé Côtes-du-Rhône	Discontinue 150 hl/h	Gélatine	6 g (+ 3 cl de silice)	258	755	30
		Qi'Up	10 g	258	748	34
Syrah Grenache rosé Côtes-du-Rhône	Discontinue 150 hl/h	Gélatine	6 g (+ 3 cl de silice)	241	630	18
		Qi'Up	10 g	241	630	10
Caladoc rosé Côtes-du-Rhône	Discontinue 40 hl/h	Gélatine	5 g	75	910	21
		Qi'Up	5 g	75	929	34
Aligoté Bourgogne	Discontinue 150 hl/h	Gélatine	7 g	350	1138	273
		Protéines de pois	10 g	350	1102	389
		Qi'Up	10 g	350	1056	300
Pinot Noir Bourgogne	Discontinue 150 hl/h	Gélatine	7 g	80	800	477
		Protéines de pois	10 g	80	800	571
		Qi'Up	10 g	80	800	499
Chardonnay Bourgogne	Discontinue 40 hl/h	Gélatine	5 g	375	289	110
		Qi'Up	10 g	375	289	75

■ **Figure 3: Flottations expérimentales: 1 essai doublé avec une gélatine dédiée à cette application et 1 essai doublé à 2 doses (5 et 10 g/hL) de formulation à base de dérivé de chitine (Qi-Up). Les témoins non-flottés (Témoins non-flott) quantifient la turbidité du moût avant flottation et introduction de tout adjuvant.**



particulière. La turbidité a été mesurée par un Turbiquant 1100 IR (Merck) et les absorbances par un spectrophotomètre Libra S22 de chez Biochrom. Les rendements en jus sont le pourcentage de jus pouvant être extrait des bourbes après centrifugation; ils proviennent de l'essai de flottation référencé « Syrah Grenache Rosé – Côtes du Rhône » (**tableau 1**).

À la suite des essais de flottation, certaines caves ont vinifié les différentes modalités séparément et dans des conditions similaires (volume vinifié/souche de levure identique, etc.) les témoins (gélatine) et les essais (formulation à base de dérivés de chitine/Qi-Up et/ou protéine de pois en solution). Cela a permis d'effectuer l'analyse sensorielle des vins afin de déterminer l'impact organoleptique de chaque adjuvant de flottation. Ces analyses ont été effectuées par au moins 9 panelistes (œnologues et/ou maîtres de chais) dans les 3 mois qui ont suivi la fin de la fermentation alcoolique et selon le principe des profils descriptifs quantifiés. Les questionnaires, plans de présentations des vins, intégration des données et les traitements statistiques sont réalisés par le logiciel Fizz (Biosystems). L'axe des

ordonnées sur les graphiques (**figure 4**) représente la moyenne des notes du jury.

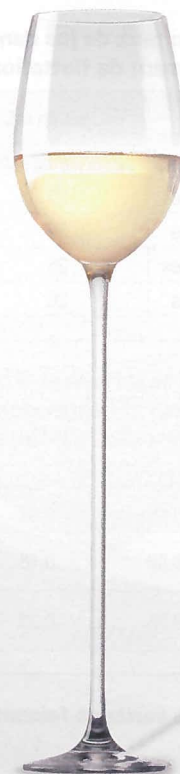
Résultats et discussion

Mesure de la densité de charges

Les résultats de la **figure 2** indiquent la demande ionique des bio-polymères étudiés. À concentration égale dans le milieu, on constate que le chitosane présente une quantité de charges supérieure (dans ces conditions expérimentales) de 3 à 10 fois celle développée par les gélatines. Même si la densité de charges est une fonction du pH, il est clair qu'à la vue du pKa de ce polymère (~6,5), quasiment 100 % des groupes $-NH_2$ présents sur la molécule est protoné sous la forme $-NH_3^+$ dans les pH classiques des vins entre 3 et 4. Propriété essentielle pour flocculer, cette forte densité de charges conforte l'utilisation logique des dérivés de chitine pour la flottation. Leur origine non-synthétique fait qu'ils deviennent de plus en plus expérimentés et utilisés dans d'autres domaines qui utilisent des flocculants (7).

Flottation en laboratoire

Dans des conditions comparables d'essais telles que



**Prenez de la hauteur
en flottant au naturel**



Qi'up est un **adjuvant de flottation technologique innovant**. Une véritable **solution naturelle** exempte d'intrant d'origine animale, permettant de flotter efficacement tous types de moûts, tout en préservant les qualités sensorielles du produit initial.



Institut Œnologique de Champagne
EPERNAY - FRANCE

www.ioc.eu.com

menées en laboratoire, on constate que les résultats sont proches en termes de turbidité sur ce même moût de chardonnay (**figure 3**). Sur le premier groupe d'essai, les turbidités oscillent entre 95 et 105 NTU et entre 65 et 85 NTU pour le second groupe d'essais. Il apparaît aussi qu'à des concentrations deux fois moindres en formulation à base de chitosane (5 g/hL), le résultat est proche de celui de la gélatine dosée à 10 g/hL, voire meilleur dans le second

groupe d'essai. Ces premiers résultats encourageants réalisés sur des moûts des vendanges 2011 nous ont permis d'élaborer une formulation optimisée et pouvant être testée sur site industriel.

■ **Tableau 2: Résultats du taux de jus dans les bourbes d'un moût rosé après flottation à une dose unique de 10 g/hL d'adjuvant de flottation.**

	Échantillon concerné	Vol. jus en mL 1	Vol. jus en mL 2	Moy./mL	% de jus dans les bourbes	% moyen de jus dans les bourbes
		40 ml de bourbes après centrifugation				
Gélatine	Bourbes supérieures	25	27	26	65	77,5
	Bourbes inférieures	36	36	36	90	
Qi'Up	Bourbes supérieures	25	24	24,5	61	61,9
	Bourbes inférieures	25	25	25	62	

■ **Tableau 3: Mesure des absorbances à 420, 520 et 620 nm et Indice de Coloration du moût de Grenache Rosé (tableau 1: Languedoc-Roussillon) et après flottation par la gélatine ou la formulation à base de chitosane (Qi'Up) utilisées à 10 g/hL.**

	Abs 420 nm	Abs 520 nm	IC	% diminution abs. 420 nm	% diminution abs. 520 nm
Moût rosé initial	0,88	0,34	1,22	-	-
Moût rosé après flottation gélatine	0,58	0,18	0,76	-34	-47
Moût rosé après flottation Qi'Up	0,85	0,33	1,18	-3,4	-3

■ **Tableau 4: Analyses de variance faisant suite aux 3 analyses sensorielles comparatives présentées à la figure 4.**

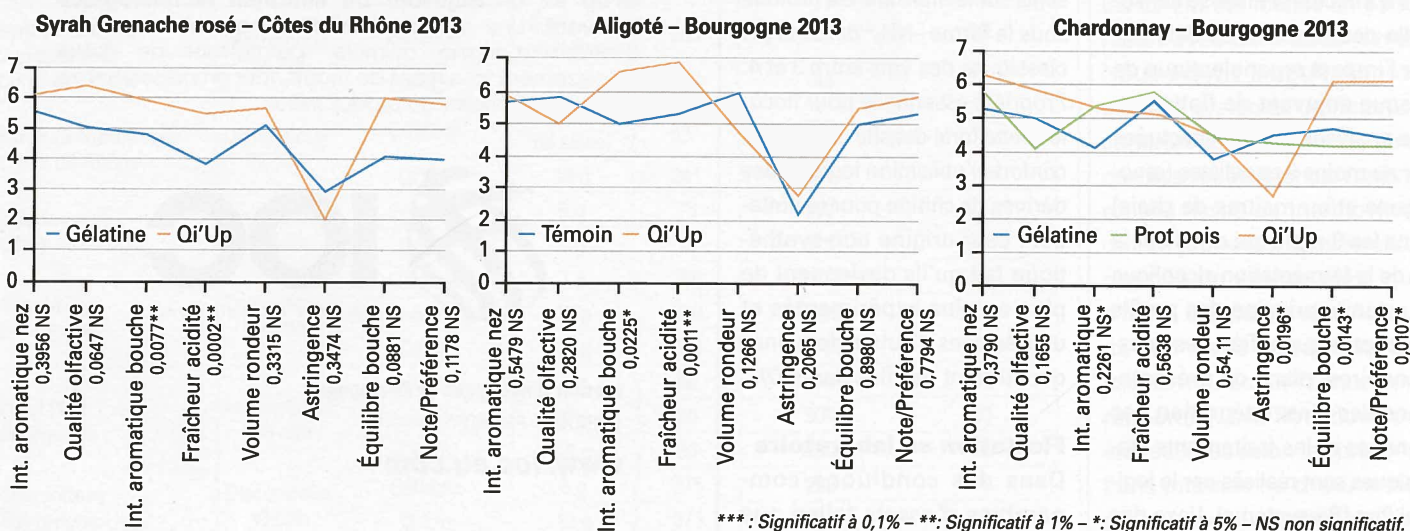
	Syrah Grenache Rosé Côtes-du-Rhône 2013	Aligoté Bourgogne 2013	Chardonnay Bourgogne 2013
Intensité aromatique (nez)	0,3956 NS	0,3790 NS	0,5479 NS
Qualité olfactive	0,0647 NS	0,1655 NS	0,2820 NS
Intensité aromatique (bouche)	0,0077 **	0,2261 NS	0,0225 *
Fraîcheur Acidité	0,0002 ***	0,5638 NS	0,0011 **
Volume Rondeur	0,3315 NS	0,5411 NS	0,1266 NS
Astringence	0,3474 NS	0,0196 *	0,2065 NS
Appréciation globale	0,0881 NS	0,0143 *	0,8980 NS
Note/Préférence	0,1178 NS	0,0107 *	0,7794 NS

***: Significatif à 0,1 % - **: Significatif à 1 % - *: Significatif à 5 % - NS non significatif.

Flottations sur sites industriels

Les résultats de flottation reportés au **tableau 1** révèlent que peu de différence existe entre les résultats de turbidité issus de la flottation avec la gélatine et avec Qi'Up. Ceci est vrai que le moût traité soit blanc (aligoté et chardonnay de Bourgogne), rosé (grenache, syrah, carignan et caladoc) ou rouge (pinot noir et syrah thermovinifiée). Ce tableau montre aussi qu'en rouge, les résultats sont identiques pour une même dose appliquée lors d'une flottation en continue (syrah thermovinifiée). À des doses relativement faibles d'emploi (5 g/hL), on voit qu'une flottation discontinue sur rosé (caladoc ou syrah rosé) permet de répondre à l'objectif de certaines caves d'avoir des turbidités voisines de 50 NTU. Par ailleurs, le rendement en jus est plus important avec Qi'Up qu'avec la gélatine comme le montre le **tableau 2**, et ce, que l'on s'intéresse aux bourbes prélevées en fond de cuve ou bien en haut de cuve. En effet, le pourcentage de jus dans les bourbes de gélatine représente 78 % contre 62 % dans celles issues du traitement avec Qi'Up. De plus, il est à noter, qu'après plusieurs jours d'essais sur un même site utilisant un filtre rotatif, il s'est avéré que les bourbes flottées avec la formulation à base de dérivés de

■ **Figure 4: Graphe résultant des analyses sensorielles de 3 vins issus de moûts flottés par la gélatine, la protéine de pois ou la formulation à base de dérivés de chitine (Qi'Up).**



***: Significatif à 0,1 % - **: Significatif à 1 % - *: Significatif à 5 % - NS non significatif.

chitine se sont montrées nettement moins colmatantes en filtration que les bourbes résultant d'une flottation par la gélatine. Ce résultat intéressant montre la possibilité d'augmenter le rendement de filtration. Cependant, aucune mesure n'a pu être réalisée et nous proposons de réitérer ce type d'expérimentation sur d'autres équipements dans le but d'infirmer ou confirmer ce constat. En complément aux mesures de turbidité et de rendement, nous avons mesuré certains indices de couleur.

À titre d'exemple, nous présentons sur le **tableau 3** un cas qui révèle une faible perte de l'intensité colorante par rapport au traitement similaire à la gélatine. La flottation par la formulation à base de dérivés de chitine se montre ainsi plus respectueuse de la couleur des cépages vinifiés, ce qui implique que rosés et rouges issus de thermovinification préservent une intensité colorante plus importante. Trois essais ont été dégustés et sont présentés à la **figure 4** sous forme de graphes. Sur l'ensemble de ces dégustations, on retiendra essentiellement que la modalité Qi'Up se différencie souvent par son intensité aromatique en bouche plus importante et sa plus grande fraîcheur. Les vins issus de moûts flottés avec cette formulation sont notés en général moins astringents; ceci peut s'expliquer par les interactions que peut avoir le chitosane avec certains polyphénols (**8, 9**). Dans deux cas sur trois, les vins issus de moûts flottés par le Qi'Up apparaissent nettement préférés. La fraîcheur ainsi que l'intensité aromatique ressortent souvent comme plus importantes pour les vins issus d'une flottation avec Qi'Up. L'analyse de la variance (**tableau 4**) confirme au moins en partie ces résultats.

Conclusion

Par sa constitution, le chitosane – principe actif de Qi'Up

– est le premier polysaccharide utilisé en œnologie à montrer un comportement similaire aux colles utilisées pour la flottation. On montre qu'à concentrations égales, la charge portée par ce bio-polymère est de 3 à 10 fois plus élevée selon les gélatines considérées dans ce mémoire. De par ce potentiel de charge et sa quasi-insolubilité en milieu aqueux, on explique le bon comportement du chitosane à flocculer et comme auxiliaire technologique à la flottation.

Les résultats obtenus à l'échelle industrielle avec les dérivés de chitine sont prometteurs: ils présentent des efficacités au moins équivalentes à des adjuvants de flottation comme la gélatine et se montrent moins invasifs sur les paramètres couleur. Les résultats obtenus lors des dégustations confirment que la formulation à base de dérivés de chitine préservent les qualités organoleptiques des vins issus de moûts qu'ils ont permis de flotter.

Le comportement de cette formulation, plus respectueux des moûts, peut réconcilier certains praticiens avec la flottation: en effet, certaines critiques sont rapportées quant au côté asséché/appauvri de certains vins issus d'une flottation à la gélatine. Dans l'ensemble des essais rapportés ou non dans ce travail, aucun vin issu des flottations par Qi'Up n'a montré un appauvrissement de ceux-ci et sont ressortis très majoritairement préférés.

En 2013, près de 100 000 hl de moûts ont été flottés avec des dérivés de chitine. ■

Remerciements: Les auteurs remercient vivement Les Vignerons de Saint Felix de Lodez (34), La cave de Lugny (71), Les domaines de Listel (30), Le domaine de Chantegut (84), Les vins de Sylla (84), Les Vignerons de Buxy (71) et le laboratoire œnologique IOC de Courthezon (84).

NDLR: Les références bibliographiques concernant cet article sont disponibles sur simple demande auprès de la Revue des Œnologues.

- Par courrier: joindre une enveloppe affranchie, avec les références de l'article
- Sur internet: www.oeno.tm.fr

Make your wines 3 dimensional*



STYLE • VALUE • CHARACTER



Springer Œnologie®

Springer Œnologie® a sélectionné une gamme de levures et produits de levures entièrement naturels, répondant aux exigences des producteurs de vins pour révéler les arômes les plus délicats pendant la fermentation et la maturation.



Pour des vins en 3 dimensions

Ventes en France : Soufflet Vigne - Euralis Distribution - Vivadour

