

Utilisation de CMC* pour la stabilisation tartrique des vins blancs

Partie 1: La CMC en œnologie - Détermination expérimentale de la température de stabilité d'un vin

Richard Marchal¹, Morgane Laigre¹, Philippe Jeandet¹, Bertrand Robillard², Vincent Legras³

Laboratoire d'Oenologie et Chimie appliquée - Université de Reims Champagne - Ardenne - France.

Institut Œnologique de Champagne - Epernay - France.

Champagne Legras - Chouilly - France.

La problématique

La présence de sels tartriques dans le vin rebute les consommateurs qui, ne connaissant pas la nature ni l'origine de tels dépôts, imagine des débris de verre, des cristaux, voire des « produits chimiques » ne lui inspirant pas confiance. Au-delà de cette méfiance, bien légitime dans un contexte agroalimentaire en proie aux scandales, une précipitation tartrique dans une bouteille de vin effervescent induit souvent un gerbage lors du dégorgement ou lors du débouchage chez le consommateur.

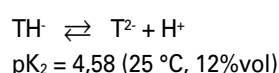
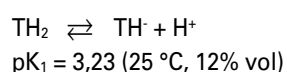
Pendant la fermentation alcoolique, la production d'éthanol par les levures réduit la solubilité des sels de l'acide tartrique. Ainsi, le moût passe d'un état stable et sous-saturé à un vin ayant un état instable et sursaturé en sels tartriques à température ambiante, conduisant des précipitations d'hydrogénéotartrate de potassium THK et du tartrate de calcium TCa (forme beaucoup plus rare). La cristallisation de ces sels est un phénomène lent, largement dépendant de: la température du vin, la composition colloïdale (polymères = protéines végétales et levuriennes, polysaccharides solubles et leurs associations) (Maujean et al., 1986; Lubbers et al., 1993; Moine et Dubourdieu, 1995), la présence de particules en suspension (Maujean et al., 1994), la teneur en éthanol, le pH et la force ionique.

Or, toutes ces conditions sont susceptibles de variations au cours des mois, voire des années, suivant la vinification: la température va chuter au cours de la saison hivernale, les particules sédimentent ou sont éliminées (filtrations, centrifugation, collages) et les colloïdes subissent des remaniements qui restent mal connus à ce jour.

Du fait de ces changements, l'acide tartrique se trouve à une concentration supérieure à ce que le vin peut dissoudre; il va donc précipiter en cuve (ce qui est souhaitable), mais aussi en bouteille parfois si le vinificateur ne met rien en place pour agir sur cet excès de sels tartriques.

Hydrogénéotartrate de potassium et tartrate de calcium: quelques rappels théoriques

L'acide tartrique est souvent l'acide le plus concentré (1,5 à 4 g/L) et le plus dissocié des acides organiques d'un vin. Il a pour formule $\text{COOH}-(\text{CHOH})_2-\text{COOH}$; c'est un diacide carboxylique. Il peut donc perdre deux protons H^+ et se dissocier en deux ions, l'ion bitartrate TH^- et l'ion tartrate T^{2-} (Champagnol, 1986).



Dans un vin présentant un pH = 3,3 par exemple, on trouvera (en

arrondissant les valeurs) 60 % de TH^- , 30 % de TH_2 et seulement 10 % de T^{2-} . Les conditions de cristallisation du THK sont donc très favorables dans les vins. Le potassium K^+ représente 80 à 95 % de tous les cations du vin avant stabilisation. Le tartrate neutre de calcium TCa est un sel de formule brute $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca}_2$. La solubilité du TCa est plus faible et varie moins avec la température que la solubilité du THK (Berg et Keefer, 1959). Les ions Ca^{2+} sont seulement partiellement complexés dans les vins avec les ions T^{2-} (Gerbaud, 1997). Comme pour le K^+ , la complexation du Ca^{2+} par les macromolécules chargées (dont la CMC) va dépendre du pH qui régit la distribution des espèces tartriques (McKinnon, 1994). Pour ces différentes raisons, le THK est largement plus présent que le TCa.

Les possibilités d'action pour stabiliser les vins

Rendre le vin stable sur le plan bitartrique peut s'envisager par trois approches:

- Faire précipiter l'acide tartrique en diminuant la température (la solubilité diminue quand la température diminue); le THK sera donc physiquement éliminé du vin. La technique la plus utilisée actuellement est le « passage au froid ». Le coût de cette technique reste élevée et très consommatrice d'énergie. La stabulation à froid classique tend à évoluer vers une technologie de type pseudo-contact par ensemencement de crème de tartre depuis les travaux de Müller-Spath (1977 et 1979). L'efficacité de ce procédé dépend largement de la granulométrie des cristaux constituant la « crème de tartre », utilisés à raison de 50 à 400 g/hL, et permettant d'éliminer l'étape limitante de formation des nucléi (Maujean, 1994);
- Éliminer les cations à l'origine de la formation des sels de l'acide tartrique; sans cations, la précipitation ne se produit pas, même à basse température (cela dépend évidemment du taux de désionisation). Cette opération est réalisable par électrodialyse du vin; c'est une méthode séparative à membrane qui, sous l'action d'un champ électrique, élimine partiellement le potassium K^+ et le calcium Ca^{++} sans lesquels les cristaux ne peuvent se former. L'utilisation de résines échangeuses d'ions (polystyrènes copolymérisés avec du divinylbenzène, portant des groupes fonctionnels ionisés type $\text{R-SO}_3^- \text{Na}^+$) est également efficace pour stabiliser les vins par élimination de cations (Mira et al., 2006; Hernandez et al., 1997). Cette technique est autorisée dans de nombreux pays viticoles, mais non au sein l'Union européenne;
- Ajouter au vin un inhibiteur de cristallisation, c'est-à-dire un composé polymère qui interdit l'accroissement des cristaux de THK. On utilise aujourd'hui de l'acide métatartrique; mais ce composé est un polyester, donc fort sensible à la température (il s'hydrolyse en

*carboxyméthylcellulose

quelques semaines à 20 °C) et au pH, et ne protège le vin que de manière ponctuelle. Depuis plus de 30 ans, des essais de stabilisation tartrique des vins sont menés avec la carboxyméthylcellulose (CMC), composé déjà utilisé à l'échelle de la production dans l'industrie agroalimentaire en tant qu'inhibiteur de cristallisation. La CMC est un polymère fort stable dans le temps (c'est un polyéther) et les premiers résultats ont montré la réelle efficacité de cette molécule. Malgré cela, ce produit fut quelque peu mis de côté dans la mesure où il constituait un produit de plus en œnologie. Mais dans le contexte mondial de ce début de XXI^e siècle où tout doit être mis en œuvre pour limiter la consommation des énergies non renouvelables, la CMC connaît un regain d'intérêt face au traditionnel passage au froid, grand consommateur d'énergie. Le présent article présente les résultats de stabilisation bitartrique par passage au froid et par ajout de CMC, sur des vins de Chardonnay montrant différents niveaux d'instabilité. Le vinificateur attend de la CMC qu'elle réponde à plusieurs impératifs. Elle doit être facile d'utilisation, économique, ne pas altérer les qualités organoleptiques du vin, et efficace à long terme. Nous serons donc particulièrement attentifs à ces éléments.

Qu'est-ce que la CMC

La Carboxyméthylcellulose ou CMC est un additif alimentaire (E466) largement utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme stabilisant, gélifiant, agent de charge et épaississant. On la trouve également sous les termes de Gomme cellulosique, CMC sodique, Carboxyméthylcellulose sodique, Carboxyméthylcellulose de sodium et Gomme de cellulose.

Le Codex Alimentarius (www.codexalimentarius.net) précise que cet additif est notamment utilisé dans les boissons lactées (aromatisées et/ou fermentées), les fromages frais, les desserts lactés, les matières grasses tartinables, les glaces et sorbets, les légumes en conserve ou en bocal, les céréales pour petit-déjeuner, les pâtes et nouilles précuites, les viandes, volailles et gibiers, les produits de boulangerie, les poissons et produits de la pêche, la levure, la bière et les boissons maltées, ainsi que les « vins » (produits à l'aide d'autres fruits que le raisin), l'hydromel, le cidre et le poiré. Cette liste, qui n'est qu'un extrait de la liste complète, montre la très large utilisation de ce produit que nous consommons tous sans le savoir.

Ce polysaccharide, qui n'existe pas naturellement dans le vin, se présente sous forme d'une poudre blanche. C'est un dérivé de cellulose sur lequel des groupements carboxyméthyles ont été greffés sur les carbones C₂ et C₆. Le degré de substitution (D.S) et le degré de polymérisation (D.P) sont variables. Le D.S est défini comme le rapport du nombre de groupements carboxyle sur le nombre total de groupements méthanolate de sodium -CH₂ONa et de groupements carboxyles. Le D.P correspond au nombre moyen d'unités de glucose par molécule. Il est en relation directe avec la solubilité et la viscosité de la CMC. La fiche de sécurité de ce produit indique que la dose létale de vin traité (à 100 mg/L) à consommer est de 1 000 hL pour un homme de 80 kg. Ces références toxicologiques sont fournies par les journaux officiels français et européens (références L61 du 18 mars 1995 et ECOC9700107A du 2 octobre 1997). L'utilisation de la CMC dans le vin a été ratifiée par l'OIV en 2008 et le règlement a été adopté par la Commission européenne mi-juin 2009. L'ajout de CMC dans le vin sera définitivement autorisé après parution des décrets au Journal Officiel des Communautés Européennes (attendu pour fin juillet 2009). La dose maximale autorisée sera de 100 mg/L, soit 10 g/hL de vin. La CMC sera alors permise pour les vins blancs, rosés et rouges et les effervescents.

Essais de stabilisation tartrique des vins par ajout de CMC

Dès 1974, Clutton passe en revue l'action inhibitrice de nombreux additifs. Il démontre ainsi la très grande efficacité de l'acide métatartrique, mais qui reste hélas à court terme (*Peynaud et Guimberteau, 1961*) et montre que la CMC est un très efficace inhibiteur de la cristallisation du THK. *Wucherpfenning et al.* (1984) confirment l'effet inhibiteur de la CMC et mettent en évidence que 10 mg/L de CMC suffisent pour inhiber la croissance de 4 g/L de cristaux de THK à 6 °C.

Selon *Lubbers et al.* (1993), l'efficacité de la CMC varie en fonction de son D.S. et de son D.P. L'inhibition la plus satisfaisante correspond à un D.S. proche de 1, ainsi qu'à une viscosité (D. P) parmi les plus faibles (50 à 200 cps, à 25°C). Ceci a été confirmé *Deguene* (rapport DNO Reims, 1997).

La CMC est un polyélectrolyte de pKa = 4. Dans la zone du pH du vin, elle présente donc des charges négatives sur les groupements carboxyles. Ces charges lui permettent de s'adsorber sur un cristal de THK en cours de croissance, notamment sur la face possédant un potentiel positif par accumulation des ions K⁺ (*Rodriguez-Clemente et Correa-Gorospe, 1988; Lubbers et al., 1993; Lubbers, 1993*).

Un autre mécanisme d'action de la CMC est proposé par *Nyvt et Ulrich* (1995). Un des effets des inhibiteurs de croissance est d'agir sur la phase de nucléation en empêchant les essais moléculaires de croître suffisamment pour atteindre la taille critique. De plus, ces auteurs ont montré que la CMC pourrait entraîner une modification de la viscosité, ce qui ralentirait l'étape de transport des unités de croissance vers la surface cristalline. Cet effet, conjugué à l'attraction électrostatique, expliquerait pourquoi la CMC est un excellent inhibiteur de la cristallisation du THK.

Gerbaud (1997) confirme les

recherches de *Lubbers et al.* (1993). L'inhibition de la cristallisation en présence de CMC, de mannoprotéine de levure et d'acide métatartrique, est réduite quand la sursaturation en THK augmente. En effet, une plus forte concentration tend généralement à accroître la rugosité des faces cristallines et donc le nombre de sites de croissance; une plus grande quantité de CMC est alors nécessaire pour inhiber la cristallisation du THK.

La C.M.C ne semble pas être perçue au niveau organoleptique (*Gerbaud, 1997; Deguerne 1997*).

Enfin, *Deguene* (1997) a utilisé la CMC au dégorgement; la température de stabilité des vins additionnés de CMC ne subissait aucune variation 4 mois après ajout. Aussi, un ajout au vin lors du tirage (lors d'une fermentation en bouteille) a montré, après 12 mois sur lies à 12 °C, que la température de stabilité des vins champagnisés était identique à la valeur mesurée quelques semaines après ajout de la CMC (*Achddou, 1997*).

Suivi de la conductivité des vins

La formation de THK fait diminuer la teneur en K⁺ du vin. La conductivité apparaît donc comme un moyen efficace pour détecter l'apparition de cristaux dans la solution (lorsque des cristaux se forment, la conductivité chute). À l'inverse, la solubilisation de cristaux de THK dans le vin (par augmentation de la température) provoque l'augmentation de la conductivité. Les mesures de conductivité sont pratiquées avec une sonde reliée à un conductimètre (Tacussel Electronique CDM 210). La précision est à 1 µs/cm. Un indicateur s'affiche lorsque la mesure ne varie plus au-delà de 1 % après 3 minutes. La température du vin est relevée à 0,1 °C près, grâce à une sonde reliée elle aussi au conductimètre. Les vins sont thermostatés grâce

à un cryothermostat (Bioblock Scientific POLYSTAT 55), avec une certitude de 0,1 °C.

Les orifices de refoulement et de retour d'eau thermostatée sont reliés à la cellule de mesure par des tuyaux flexibles. Cette cellule de mesure est un becher en verre à double paroi, dans lequel sont plongées les sondes de conductivité et de température. Le vin contenu dans la cellule de mesure (100 ml) est maintenu en agitation constante par agitation magnétique.

Les cinétiques de montée en température se font de 5 à 45 °C. Les mesures de conductivité en montée et en descente de température sont effectuées par palier de 1 °C.

La détermination de TS (*figure 1*) montre que cette valeur est déterminée avec autant de précision lorsque la courbe de montée en température commence à 30 °C. La descente en température se fait de 45 °C jusqu'à ce que les cristaux de THK se forment.

Température de saturation d'un vin

La température de saturation d'un vin (T_{SAT}) est la température la plus basse à partir de laquelle un vin est capable de dissoudre du THK (*Würdig et al., 1982*). Elle correspond à l'intersection entre l'exponentielle de solubilité du THK (vin +8 g/L de THK) et la droite d'augmentation de conductivité d'un vin (en absence de tout cristal de THK) en fonction de la température.

Würdig et al. (1982) émettent ainsi l'hypothèse que plus un vin solubilise du THK à basse température, moins il est sursaturé en ce sel et donc plus il est stable vis-à-vis des précipitations tartriques. *Würdig* fait ici appel au phénomène de solubilisation. Ce phénomène est spontané. De plus, cette mesure est beaucoup moins dépendante de la granulométrie des cristaux de tarte ajoutés et de l'état colloïdal du vin au moment de la mesure que lorsqu'on fait une cristallisation

avec un test au réfrigérateur par exemple. Mais chaque mesure de T_{SAT} demande plusieurs heures de travail.

On sait aussi qu'il existe une corrélation linéaire, entre 7 et 20 °C, entre la variation de conductivité d'un vin à 20 °C avant et après ajout de 4 g/L de cristaux de bitartrate de potassium et sa T_{SAT} (*Würdig et al., 1982*):

$$T_{SAT} = 20 - (\Delta\gamma_{20} \text{ °C} / 29.3)$$

Cette équation sera mise à profit dans l'étude présentée en partie II pour mesurer la T_{SAT} de manière rapide. Après l'ajout de 4 g/L de THK, un temps de 10 minutes minimum doit être respecté avant la mesure de la conductivité à 20 °C pour permettre la dissolution de toute la crème de tartre ensemencée. Néanmoins, la mesure de la T_{SAT} n'indique pas à quelle température le vin est stable sur le plan bitartrique. *Maujean et al. (1994)* ont établi une relation entre la T_{SAT} et la température de stabilité T_{STAB} d'un vin, dont le calcul est montré ci dessous.

Sursaturation des vins en THK

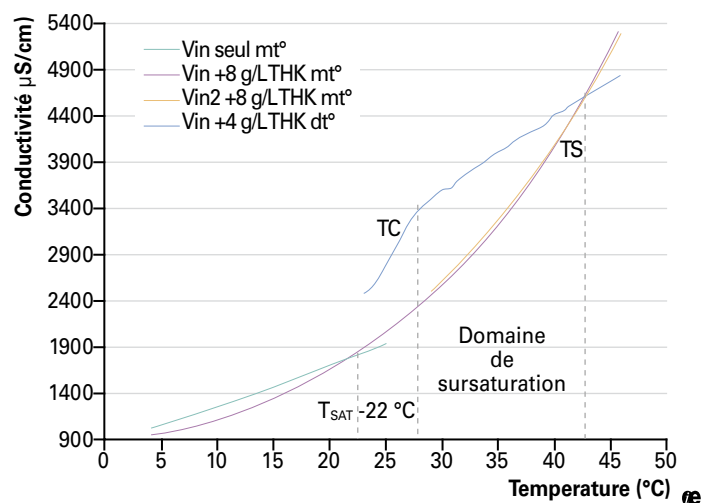
Dès 1985, *Maujean et Vallée* ont défini le domaine de sursaturation d'un vin (ΔT); c'est la plage de température dans laquelle le THK est à l'état surfondu, c'est-à-dire qu'il est présent à une concentration supérieure à sa solubilité.

L'état de sursaturation correspond au retard à la cristallisation d'un sel par rapport à sa vitesse de solubilisation (*Maujean, 1994*). Dans les vins, la présence de macromolécules, appelées colloïdes protecteurs, majore la largeur du domaine de sursaturation du THK.

Calcul du domaine de sursaturation ΔT

Cette détermination demande de disposer de deux mesures: **Tc et TS**

■ **Figure 1 : Détermination instrumentale de la température de saturation T_{SAT} et du domaine de sursaturation T de la Cuvée de Chardonnay non stabilisée (Témoin).** mt°: montée en température; dt°: descente en température.



- On dissout totalement dans un vin, à environ 50 °C, 4 g/L de THK et on enregistre la conductivité en descente de température. La température de cristallisation du vin, notée TC, se visualise par la chute brutale de conductivité et le trouble créé dans la solution. Ce trouble correspond à la formation et au grossissement de nucléi.

- On ajoute 8 g/L de cristaux de THK au vin et on mesure l'augmentation de la conductivité lorsqu'on augmente la température (le THK se dissout progressivement). Le point d'intersection entre la courbe de montée en température (exponentielle de solubilité pour le vin + 8 g/L THK) et la droite de descente en température (vin + 4 g/L THK) est noté TS (température de sursaturation).

Le domaine de sursaturation d'un vin dépend largement de sa composition colloïdale; il se traduit au chai par un retard à la cristallisation du KHT:

$$\Delta T = TS - Tc$$

Nous pouvons désormais déduire la température de cristallisation spontanée TCS du vin:

$$T_{CS} = T_{SAT} - \Delta T$$

Colloïdes « protecteurs » et stabilité tartrique

Certaines macromolécules, nommées « colloïdes protecteurs », peuvent inhiber les précipitations tartriques par effet d'enrobage des microcristaux qui ne peuvent s'accroître. En effet, ces colloïdes sont capables de s'adsorber sur les centres actifs de croissance des cristaux, interdisant au phénomène de se poursuivre (*Wucherpfenning et al., 1984*). Aussi, selon *Rodriguez et Correa-Gorospe (1988)*, le THK cristallisé à partir du vin est morphologiquement différent de celui issu de solutions hydroalcooliques. Ces faciès particuliers sont attribués à l'effet de ces substances colloïdales.

Un autre phénomène est la possible complexation des cations concernés (K^+ , Ca^{2+}) par certains colloïdes (*Varma et Chavan, 2001; Bose et Reckhow, 1997*). Dans le milieu, ces cations complexés ne sont plus libres, et donc non accessibles aux entités tartrates (TH^- et T^{2-}). Ceci se traduit par une diminution du produit de concentration des entités cristallisables comme le (TH^-, K^+) sol ou (T^{2-}, Ca^{2+}) sol et par conséquent une diminution de la cristallisation de ces entités.

Toutefois, ces effets inhibiteurs peuvent considérablement s'altérer au cours du temps en raison de remaniements colloïdaux (*Rodriguez-Clemente et Correa-Gorospe, 1988; Lubbers et al., 1993*).

La part du domaine de sursaturation explicable par la présence des colloïdes a été déterminée en 1986 par *Maujean et al.* sur un grand nombre de vins de base champenois. Elle est en moyenne de 6 °C. Le rôle protecteur des colloïdes diminue avec les années. Pour s'affranchir des remaniements colloïdaux, on peut appliquer la règle suivante :

$$T_{\text{STABILITE}} = T_{\text{SAT}} - (\Delta T - 6)$$

Cette relation est valable pour un vin de 11 % d'alcool. Pour un vin destiné à une prise de mousse (ou un vin blanc de 12,5 %), on fait une correction de 3 °C (la solubilité du THK diminue quand la teneur en alcool augmente). La température de stabilité d'un vin champagnisé s'écrit donc :

$$T_{\text{STABVC}} = T_{\text{SAT}} - (\Delta T - 6 - 3) = T_{\text{SAT}} - \Delta T + 9$$

Une étude, menée sur un vin de base champenois (*Maujean, 1994*), avait permis de déterminer le domaine de sursaturation de ce vin, égal à 21 °C. Pour le Champagne correspondant, on a donc la relation suivante :

$$T_{\text{STABVC}} = T_{\text{SAT}} - 12$$

Toutefois, et contrairement à ce qui est trop souvent appliqué par facilité, cette dernière relation n'est absolument pas généralisable. En effet, le domaine de sursaturation dépend de la composition colloïdale du vin ; or, la richesse colloïdale d'un vin varie en fonction de la qualité de la

vendange (maturité, état sanitaire) et des traitements œnologiques mis en œuvre (enzymage, bentonitage, utilisation de charbon végétal, filtrations, ajout de composés polymériques).

Pour une détermination précise de la température de stabilité tartrique d'un vin, il est indispensable de déterminer le domaine de sursaturation. C'est la démarche appliquée dans cet article (voir résultats présentés ci-après) où les vins, supplémentés en CMC, ont des compositions colloïdales très différentes. ■