

Analyse des approches opérationnelles actuelles de la stabilisation tartrique des vins

Froid, additifs, membranes, résines ?

Jean-Louis Escudier¹, Michel Moutounet²

¹ Chargé de mission – Inra Pech Rouge – Gruissan – France.

² Consultant – Montpellier – France.

Parmi de nouvelles exigences, un sujet, la stabilisation tartrique des vins, a fait l'objet de nombreux travaux de recherche depuis 20 ans, travaux qui se poursuivent et font l'objet de plusieurs contributions dans ce dossier spécial de la Revue des Œnologues. Prenons ce sujet comme cas d'école en exemple d'analyses à l'appui des nombreuses évolutions des pratiques œnologiques autorisées et disponibles.

La stabilisation tartrique des vins: complexité du sujet au niveau scientifique

C'est d'abord un sujet spécifique au vin. Du fait de la composition et de la richesse ionique de la baie de raisin en potassium, calcium, acide tartrique et de la fermentation alcoolique qui diminue la solubilité de l'hydrogènotartrate de potassium; des dépôts de tartre sont inévitables sans intervention de l'œnologue.

Composés colloïdaux et sels de l'acide tartrique

Les colloïdes sont des constituants de 1 nanomètre à 1 micromètre. Dans le vin ce sont les polysaccharides, les composés phénoliques complexes, les protéines, mais aussi les petites particules et divers agrégats de macromolécules. Ces composés, lorsqu'ils sont dissous, forment des solutions colloïdales ou des systèmes dispersés. Ils sont sensibles aux interactions physico-chimiques qui les rendent stables ou instables, en lien avec le pH, la teneur en alcool, la température, ou en fonction de la nature des éléments particuliers du vin et selon l'état de surface de son contenant.

Les colloïdes du vin ont une incidence sur la stabilité des sels d'acide tartrique. Ils interviennent à deux niveaux de la cristallisation:

- nucléations qu'ils peuvent limiter ou retarder;
- croissance des cristaux qu'ils peuvent significativement limiter, par adsorption à la surface des cristaux.

Les polyphénols et les polysaccharides à des niveaux divers selon leurs structures, augmentent le domaine de sursaturation des sels d'acide tartrique. Ils diminuent les risques de cristallisation. Ceci contribue à la stabilité recherchée des vins. Ne perdons pas de vue que lors de l'addition de « colloïdes protecteurs », la matrice colloïdale déjà diverse, variable et complexe est modifiée par l'établissement d'autres systèmes colloïdaux.

Quelles approches sont-elles utilisables pour la stabilisation tartrique des vins: froid, additifs, membranes, résines ?

Froid

Ce procédé traditionnel reste le procédé majoritairement utilisé pour toutes les catégories de vin (bio ou non): il s'agit de l'utilisation de

la réfrigération afin de créer les conditions d'une cristallisation et d'un dépôt de cristaux de tartre. Plusieurs dispositifs existent: froid à -4 °C avec ensemencement avec des microcristaux d'hydrogènotartrate de potassium (4 g/l) pour initier dans le cadre d'un traitement en continu, la nucléation puis le grossissement des cristaux. Sur de gros volumes, il faut veiller à l'homogénéité de température à ces niveaux négatifs. Après grossissement des cristaux, il s'agit de les retirer par filtration, sur terre, filtre-pressé ou centrifugation. Énergivore cette technologie peut être optimisée au niveau énergétique par récupération des frigories vin sur vin.

Quand le producteur le peut, une mise au froid longue, entre -3 °C et 4 °C, est privilégiée avec ou sans ensemencement. Mais dans le cadre de traitements statiques, il s'agit de s'assurer d'une température homogène de l'ensemble du lot de vin.

L'expérience montre que plus le vin est riche en macromolécules, polysaccharides, polyphénols en particulier, plus l'efficacité du traitement au froid est limitée par un effet colloïde protecteur. Le traitement du vin par le froid conduit simultanément à la stabilisation de la matière colorante colloïdale des vins jeunes.

Le coût énergétique et surtout la perte de vin sont des inconvénients qui remettent en question ce procédé dans le cadre de renouvellement de matériel et/ou de nouveaux investissements.

Additifs: comme l'indique le Code international des pratiques œnologiques, ils sont là pour contribuer à obtenir une meilleure stabilité tartrique

Quels sont les additifs ?

– Acide métatartrique (E 353)

L'acide métatartrique (autorisé sur vin et non sur jus de raisin, car aucun additif n'est autorisé sur jus) a été le premier additif stabilisant autorisé pour la stabilisation tartrique. C'est d'ailleurs le seul sur ce sujet, utilisable pour des vins bio.

L'acide métatartrique (E353), est obtenu par estérification à partir de l'acide L-tartrique par chauffage sous vide. Il en existe plusieurs avec différents taux d'estérification, les esters d'acide tartrique prévenant le grossissement des cristaux de tartre.

Son emploi est simple, avec une dose maximum d'utilisation de 100 mg/l. Son coût est assez faible, mais sa durée d'action est courte, elle est dépendante de la température du vin. À 20 °C il s'hydrolyse déjà assez rapidement. Il perd alors progressivement son efficacité. Une fois hydrolysé, il aggrave par contre l'instabilité tartrique du vin. Il est encore utilisé sur vin primeur, ou sur vins conditionnés à rotations rapides.

De nouveaux additifs de type hydrocolloïdes ont ensuite été proposés.

■ **Photo 1 : Ingrédients du vin : exemple d'un additif pour la stabilisation tartrique.** **A** CMC/E 466 solution commerciale de gomme de cellulose à 100 g/l. **B** CMC/E 466 en poudre.



– **La carboxyméthyl cellulose (ou CMC, E 466)**

La CMC, aussi appelée gomme cellulosique, ou plus précisément sel de sodium de la carboxyméthyl éther de cellulose, est référencée au Codex Alimentarius comme agent de charge, émulsifiant, stabilisant et épaississant. La CMC, est autorisée par l'UE depuis le 1^{er} août 2009, sur vins blanc, rouge, rosé (règlement européen 606/2009).

La CMC est un éther de cellulose sodique. La cellulose est d'origine végétale donc biosourcée, mais la CMC est obtenue par transformation chimique, par traitement du matériel végétal fibreux, avec de la soude et de l'acide monochloroacétique. Seule la cellulose du bois est admise pour les applications œnologiques.

Il existe plusieurs qualités de CMC selon leurs degrés de polymérisation. Elle est commercialisée sous le nom de gomme de cellulose, sous différentes marques, à des doses d'utilisations limitées aujourd'hui à 100 mg/l de vin, mais cette dose pourrait être relevée prochainement à la demande des professionnels à 200 mg/l. Au travers de l'expérience, leur utilisation est cependant déconseillée sur vin rouge, voire rosé, et peut créer des troubles.

Il y a d'autre part, incompatibilité entre les gommes de cellulose et les vins non stables au niveau

protéique ainsi que pour les vins traités aux lysozymes (risques d'apparition de trouble). En ce cas, la pratique a démontré la nécessité de réaliser préalablement, des collages complémentaires y compris sur certains vins rouges (par exemple, à la bentonite). Ceci n'est ensuite pas sans conséquence sur la durée de vie potentielle des cartouches de filtration sur les lignes d'embouteillage, malgré les soutirages mis en œuvre.

Ces gommes concernent donc essentiellement, pour leur stabilisation, les vins blancs faiblement à moyennement instables. C'est un additif et non un auxiliaire technologique, car ces gommes doivent rester présentes dans le vin en bouteille, donc jusqu'au moment de la consommation. Leurs efficacités sur des temps longs (sur plusieurs mois et années) sont difficiles à évaluer ou plutôt à modéliser. Le test classique de mise au froid de l'échantillon, 6 jours à -4 °C sert toujours de référence (*photo 1*).

– **Les mannoprotéines**

Les mannoprotéines issues d'extraction et de purification de parois de levures, naturellement présentes dans les lies de vin, sont proposées comme stabilisant tartrique. Leur origine levurienne les rapproche des pratiques traditionnelles. Un vin élevé sur lie présente de fait une meilleure stabilité tartrique. Les mannoprotéines qui sont

commercialisées, agissent à la fois sur la réduction de la nucléation et sur le grossissement des cristaux existants.

En général, elles sont efficaces dès lors qu'elles sont prescrites pour traiter les vins faiblement et moyennement instables, par contre elles sont plus chères que les CMC.

– **Polyaspartate de potassium**

Le polyaspartate de potassium œnologique est exclusivement préparé à partir d'acide L-aspartique. L'acide L-aspartique, monomère utilisé dans le procédé, est produit par fermentation bactérienne (*Bacillus*); l'indication que l'acide L-aspartique provient d'organismes génétiquement modifié doit être portée sur l'étiquette de l'emballage du polyaspartate de potassium.

C'est le dernier né de cette gamme d'additif pour gérer la stabilisation tartrique des vins. Il possède une importante charge négative une fois dissous. Cette propriété physico-chimique est avancée pour expliquer son rôle stabilisateur vis-à-vis de la formation de tartrate. Il a été étudié dans le cadre d'un consortium de recherche européen (www.stabiwine.eu). Contrairement aux autres additifs du vin, qui étaient préalablement autorisés en agro-alimentaire, celui-ci est proposé à la liste des additifs alimentaires au niveau de l'OIV en octobre 2016 (résolution OIV-OENO 543-2016). Ceci ouvre maintenant son autorisation en pratique œnologique au niveau de l'UE. Cet additif est souvent présenté comme remplaçant de l'acide métatartrique car plus stable dans le temps une fois incorporé au vin.

Jusqu'à présent, dans le domaine de la chimie il était connu comme agent séquestrant, inclus par exemple, dans les pastilles de lave-vaisselle sous sa forme sodique.

Les premières expérimentations au stade producteur sont en cours, mais comme tous les autres additifs de type stabilisant, une fois incorporé dans la matrice vin, il peut générer des troubles dans certains vins notamment sur vin rouge avec alors une moindre efficacité pour la stabilisation tartrique. Il contribue à l'acquisition de la stabilité mais un dosage excessif peut induire une augmentation de la turbidité (Résolution OIV-OENO 543-2016).

Quelle est l'efficacité des additifs et quelles sont leurs préconisations.

Les recherches expérimentales en cours portent maintenant sur l'efficacité de ces additifs à l'appui de la diversité des expériences rencontrées sur le terrain. On a vu la complexité liée à composition de la matrice vin. Par quels mécanismes fonctionnent-ils? Combien de temps leurs efficacités durent-elles? Quelles sont les limites d'utilisation?

Il faut aussi tenir compte d'une variabilité possible dans la composition de ces additifs selon les fabricants et les procédés de fabrication. Certains sont protégés au niveau fabrication par brevet, d'autres par savoir-faire. Il y a donc une diversité de fabrications surtout pour les CMC à prendre en compte.

Ces additifs fonctionnent-ils en freinant ou empêchant la nucléation des cristaux, ou en empêchant ou limitant leurs grossissements à partir des nucléi. Ceci fait l'objet de travaux de recherche en cours en particulier des distributeurs de ces additifs, en lien avec des spécificités de la composition des vins, au niveau protéique en particulier. En rajoutant des colloïdes exogènes à un système colloïdal déjà complexe du vin, dans une matrice à pH bas, en présence d'alcool il s'agit quand même de garantir un résultat qu'il faut évaluer après plusieurs mois voire des années.

Le degré d'instabilité tartrique du vin à traiter est à prendre en compte, ainsi que des interactions intermoléculaires, une filtration assez serrée du vin, des collages à la bentonite sont souvent alors à prévoir y compris sur vin rouge. En termes de technologie, la simplicité de

l'ajout et du mélange de ces additifs est largement dépendante de ces étapes complémentaires. Un œnologue conseil aide l'utilisateur dans les prescriptions.

Globalement, tous ces additifs sont déconseillés pour les vins fortement instables. Ils peuvent aussi être utilisés après un traitement par le froid par sécurité en diminuant fortement le risque d'apparition des cristaux. L'utilisation des CMC est plus restrictive que celle des mannoprotéines adaptées à une gamme de vin plus large (blanc, rouge, rosé). Ils se distinguent aussi par leur prix.

Reste aussi à garantir au consommateur une sécurité sanitaire. La bibliographie relate pour certains composés des risques d'allergie. Ceci a, par exemple, été signalé pour les gommes de cellulose utilisées pourtant classiquement en agro-alimentaire comme épaississant.

Méthodes physiques: comme l'indique le Code des pratiques œnologiques, elles permettent l'obtention de la stabilité tartrique des vins

Elles s'imposent progressivement: les membranes (d'électrodialyse) d'extraction d'ions d'une part, les résines cationiques, échangeuses de cations d'autre part.

Électrodialyse

– La technologie de l'électrodialyse membranaire

Le nom n'était pas familier des œnologues quand cette pratique fut autorisée, contrairement aux laitiers, ou le procédé est utilisé pour retirer les ions du lactosérum, par exemple, pour élaborer le lait maternisé. Les membranes d'électrodialyse ne sont pas poreuses, ce sont en quelque sorte des séparateurs à ions (le vin ne les traverse pas), la force motrice de séparation n'est pas la pression, mais une tension électrique faible.

L'extraction par électrodialyse concerne à la fois les anions et les cations du vin qui génèrent les cristaux: potassium surtout, le calcium et les ions tartrates. La problématique devient alors simple au niveau conceptuel: éliminer par des membranes, juste l'excès de ces ions pour qu'ils ne se déposent pas ensuite quelles que soient la durée et la température de stockage du vin. Un test prédictif permet en 4 heures de calculer la conductivité du vin qui correspond à l'équilibre de saturation à froid (-4 °C par ex.) pour un temps quasi infini. Ainsi, n'est extrait du vin traité que la quantité des ions nécessaire et suffisante pour l'obtention de la stabilité, ceci se fait sans perte de volume de vin.

Il est à noter par ailleurs, qu'aux USA, l'électrodialyse est qualifiée pour traiter des vins biologiques, dès lors qu'aucun stabilisant n'est apporté au vin.

Le procédé est maintenant continu, automatisé. Il est adapté à tous types de vins (ainsi qu'au jus de raisin). L'eau nécessaire au procédé peut être maintenant largement recyclée. Les unités sont compactes et permettent des traitements en ligne depuis la cuve en minimisant les dissolutions d'oxygène.

– Œnologie intégrée en lien avec l'électrodialyse

Désormais, il est également possible d'extraire spécifiquement les cations (potassium) par électrodialyse à membranes bipolaires (diminution en ligne avec précision du pH du vin), et de compenser, par exemple, les effets de l'évolution climatique. À l'inverse, il est possible pour des vins trop acides, à pH bas, de n'extraire que les anions par utilisation couplée de membranes bipolaires et anioniques. Acidification d'une part ou désacidification d'autre part, par un changement du dispositif membranaire, font partie de nouvelles pratiques œnologiques sans utilisation d'additifs dans le vin. Les électro-procédés membranaires ont eu pour origine le

remplacement en agro-alimentaire des résines échangeuses d'ions, opération séquentielle et technique meilleur marché, mais qui est affectée par l'inconvénient majeur de produire des rejets très polluants.

Le couplage électrodialyse-microfiltration tangentielle offre la possibilité d'acquérir simultanément, la clarification, la stabilité microbiologique et la stabilité tartrique. Cette ligne technologique, qui va devenir opérationnelle en unité fixe ou mobile, est pilotable. Elle a capacité à fonctionner en continu et donne accès à la certification, à la traçabilité et à l'assurance qualité.

Résines cationiques

Cette technologie fait appel à la fixation sur des résines de tous les cations du vin, qui traversent cette résine cationique. Quand elle est saturée il faut régénérer la résine. Il faut donc, par exemple, remplacer l'ion K⁺ retiré au vin, par un ion H⁺ provenant du régénérant utilisé. Le vin qui sort du lit de résine a un pH inférieur à 2. Une pratique œnologique possible est alors de ne traiter qu'une fraction du vin et de l'assembler en ligne avec du vin non traité pour acquérir la stabilité voulue.

L'impact organoleptique peut être important, par l'adsorption de composés volatils. La difficulté de stockage et de conservation, peut créer des risques de pollution aromatique.

Les traitements par résines sont low cost car l'investissement des résines est moindre que celui par membranes. Par contre, leur bilan environnemental est défavorable en lien avec une consommation d'eau et de régénérant significatifs.

Conclusion: comment choisir en fonction de ses contraintes et de ses objectifs?

Il existe donc différentes solutions techniques, qui montrent à l'évidence les difficultés pour

l'obtention de la stabilité tartrique des vins; il a été trop souvent opposé les techniques et relevé les inconvénients des procédés commercialement concurrents afin de valoriser l'intérêt des nouvelles pratiques. Toutefois, les critiques formulées ont été des accélérateurs d'améliorations substantielles qui ne peuvent désormais être ignorées: (a) dispositifs performants de récupération de l'énergie dans le traitement au froid, (b) développement de tests de contrôle pour l'utilisation des mannoprotéines plus spécifiques, (c) réduction substantielle de l'eau de procédé et valorisation du rejet dans le cas de l'électrodialyse, (d) proposition de séquences de traitements associant les additifs de stabilisation avec des produits œnologiques qui permettraient de traiter les vins rouges et rosés en minimisant les risques en ce qui concerne les additifs.

Les stratégies de stabilisation tartrique et le choix des technologies seront dictés par :

– les conditions de mise en marché des vins (destination géographique de l'expédition, cycle de distribution, cahiers des charges des importateurs, règlements exports);

– la typologie des vins (couleur, vins d'élevage, degré d'instabilité, itinéraire technique de préparation au conditionnement, équilibre acido-basique),

– les coûts de la stabilisation (en regard de la catégorie des vins dans leur segment de marché) et des considérations éthiques de la production (impacts environnementaux, volonté de limiter les intrants et de privilégier les produits naturellement présents dans le vin, origine non OGM).

Ces questions renvoient à celles développées dans l'éditorial en introduction de ce dossier spécial (p. 10): « Vers quelles exigences de qualité des vins et d'information du consommateur? » ■