

EFFETS DE TRAITEMENT DE STABILISATION TARTRIQUE DE VINS ROUGES PAR UNE GOMME DE CELLULOSE (CARBOXYMETHYLCELLULOSE)

MOUTOUNET M., BOUISSOU Delphine, ESCUDIER J.L.

INRA-Unité Expérimentale de Pech Rouge 11430 Gruissan, moutounet@supagro.inra.fr

Introduction

Avant d'être mis en marchés, les vins doivent être stabilisés. L'obtention de la stabilité tartrique est une problématique spécifique au secteur du vin en raison de la richesse du raisin en acide tartrique ; en conditions œnologiques les sels de cet acide organique, notamment l'hydrogènotartrate de potassium, sont susceptibles de cristalliser en fonction des circonstances physico-chimiques et thermodynamiques.

La prévention des risques de précipitations tartriques fait appel à différentes stratégies technologiques ; celles-ci ont évoluées ces dernières décennies en fonction, (i) des exigences des marchés à l'export, (ii) de la volonté de limiter les intrants, (iii) de la prise en compte de l'impact environnemental et (iiii) des avancées de la recherche de solutions adaptées.

Les moyens techniques mis en œuvre visent soit à induire la cristallisation (traitement de réfrigération, concentration par osmose inverse ou nanofiltration) soit à éliminer les ions en excès (électrodialyse, échangeurs cationiques), ou à augmenter le domaine de sursaturation par ajout d'inhibiteurs de cristallisation. Récemment les carboxyméthylcelluloses (CMC) également dénommées gommes de cellulose se sont ajoutées à l'acide métatartrique et aux mannoprotéines.

Les carboxyméthylcelluloses sont largement utilisées dans la formulation des produits de l'industrie agro-alimentaire, et leur innocuité pour la santé des consommateurs a été établie (TUSSEAU 2009). Les tentatives d'emploi en œnologie pour prévenir des risques de précipitation tartrique dans les vins sont anciennes (ASVANY 1986). Les recherches entreprises ont montré l'effet inhibiteur vis-à-vis de la cristallisation de l'hydrogènotartrate de potassium (GERBEAUX 1996). A la suite des travaux des groupes d'experts, l'OIV a admis les carboxyméthylcelluloses à des fins de stabilisation tartrique. Cet adjuvant a fait l'objet de la résolution OENO 2/2008 ; son usage a été limité aux seuls vins blancs, faute de résultats suffisamment probants sur vins rouges ; cette restriction n'a pas été retenue par le règlement CE 606/2009 qui n'a donc pas suivi les prescriptions de l'OIV. La dose maximale admise a été fixée à 10 g.hL⁻¹. Des résultats récents (MARCHAL et al. 2010) rapportent que cette limite est bien suffisante pour stabiliser les vins de base de Champagne.

Les travaux entrepris par MOUTOUNET et al. (1999) mettent en évidence une moindre efficacité des CMC sur vins rouges par rapport aux résultats acquis sur des vins blancs. CRACHEREAU et al. (2001) signalent que 20% des bouteilles issues d'une cuvée additionnée d'une carboxyméthylcellulose, présentent une légère cristallisation et observent, aussi, sur le filtre des vins traités à la CMC un dépôt de matière colorante avec quelques cristaux tandis que la CMC utilisée stabilise tous les vins blancs testés. Dans ce contexte, il est apparu utile de réexaminer les effets d'un traitement au CMC sur une série de vins rouges avec un produit commercial sélectionné par les distributeurs de produits œnologiques.

1- Matériels et méthodes

Les vins qui ont servi aux essais de stabilisation tartrique par ajout de CMC ont été vinifiés à l'Unité Expérimentale de Pech Rouge (INRA 11430) à partir de lots de vendange de 4000 kg. Le vignoble se situe en zone climatique chaude et sèche ; le rendement moyen est inférieur à 50 hL/ha. Les vins retenus pour l'expérimentation de l'effet de CMC sont des vins d'assemblage, soit de cépages (Syrah, Grenache, Carignan) soit de technologies de vinifications (macération traditionnelle, flash-détente...). Ces vins du millésime 2009 ont été sélectionnés sur la base de leur niveau d'instabilité tartrique par la détermination du DIT (SAINT-PIERRE et al. 1998). Ils sont référencés A1, A2, B1, B2, C1 et C2 en fonction de leur degré d'instabilité.

Les vins sélectionnés ont été préalablement filtrés en mode frontal à l'aide d'un module muni d'une membrane de diamètre moyen de pore de 0,65 µm et d'un préfiltre.

La CMC utilisée pour les essais est vendue sous l'appellation « gomme de cellulose » pour applications œnologiques et est commercialisée par un distributeur de produits œnologiques. Le produit se présente sous forme diluée à la concentration de 50 g.L⁻¹.

Trois modalités expérimentales sont constituées par vin : le vin témoin, le vin additionné de 100 mg.L⁻¹ de CMC et le vin ayant reçu 200 mg.L⁻¹.

Un essai complémentaire de comparaison entre la CMC et l'acide métatartrique à doses égales a été réalisé sur un vin rouge Carignan et un vin blanc Macabeu. Ces vins du millésime 2009 ont été vinifiés à l'Unité Expérimentale de Pech Rouge. La CMC utilisée est la même que pour les essais décrits plus haut et l'acide métatartrique, d'indice d'estérification de 40, a été fourni par un distributeur de produits œnologiques.

Les suivis analytiques ont été conduits avec les méthodes usuelles pratiquées classiquement dans les laboratoires œnologiques ; L'appréciation de la stabilité vis-à-vis des risques de cristallisation de l'hydrogénotartrate de potassium a été effectuée par la détermination du DIT et à l'aide du test à -4 °C pendant 6 jours.

Des échantillons de toutes les variantes sont conservés à -4 °C et à 23 °C durant 17 jours pour les vins A2, C1 et C2 et 26 jours pour les vins A1, B1 et B2.

2- Résultats

La détermination du degré d'instabilité tartrique (DIT) classe en trois catégories les vins rouges du millésime 2009 retenus pour les essais de stabilisations expérimentales (tableau 1). Les références A1 et A2 sont les plus instables avec des valeurs du DIT de 26,1% et 21,9% respectivement. Deux vins ayant un DIT égal à 15,3% (échantillon référencé B1) et à 14,2% (échantillon référencé B2) peuvent être qualifiés de moyennement instables. Les valeurs de DIT de 10,4% (vin C1) et 7,2% (vin C2) placent ces deux vins dans la catégorie des vins faiblement instables, sachant que les vins déclarés stables à l'issue du test et ne nécessitant pas de traitement de stabilisation, doivent avoir un DIT inférieur à 5% (MOUTOUNET et al. 2010).

| | Modalité | A1 | A2 | B1 | B2 | C1 | C2 |
|-------|----------|------|------|------|------|------|-----|
| DIT % | CMC 0 | 26,1 | 21,9 | 15,3 | 14,2 | 10,4 | 7,2 |
| | CMC 100 | 22,7 | 18,4 | 13,4 | 10,4 | 7,0 | 4,9 |
| | CMC 200 | 20,9 | 15,6 | 9,0 | 9,6 | 4,8 | 4,0 |

Tableau 1 – Degré d'Instabilité Tartrique (DIT) des vins expérimentaux et des vins traités à la carboxyméthylcellulose (CMC 0 = Témoin, CMC 100 = traité à 100 mg.L⁻¹, CMC 200 = traité à 200 mg.L⁻¹)

La répartition de ces vins de l'année par rapport au niveau d'instabilité illustre la grande variabilité du comportement des vins vis à vis de la formation potentielle de cristaux d'hydrogénotartrate de potassium. L'expérience passée sur la détermination du DIT met en évidence que le millésime 2009 se caractérise plutôt par une plus faible proportion de vins fortement instables.

L'ajout de CMC à une série de vins rouges entraîne des modifications de certains critères analytiques relatifs à la stabilisation tartrique, à la stabilité de la matière colorante et à l'équilibre colloïdal. Les déterminations analytiques courantes des vins (titre alcoométrique, acidité, potassium, acide tartrique...) ne sont pas affectées, tandis que la concentration en sodium augmente ; Cet accroissement est conséquent compte tenu de la faible teneur des vins expérimentaux en sodium ; la teneur atteinte reste toutefois bien en deçà de la limite fixée par l'OIV. L'apport en sodium aux différents vins est d'environ 10 mg pour le traitement à la dose maximale autorisée (10 g.hL⁻¹ de CMC) ; cet enrichissement en sodium provient bien de la solution de CMC ajoutée, car les vins traités par le double de la dose maximale renferment une vingtaine de milligrammes de sodium en plus (tableau 2). Cela tient au procédé de fabrication des carboxyméthylcelluloses qui utilise, pour transformer la cellulose de bois, des solutions concentrées de soude.

| | Modalité | A1 | A2 | B1 | B2 | C1 | C2 |
|--------|----------|----|----|----|----|----|----|
| Sodium | CMC 0 | 10 | 5 | 16 | 6 | 6 | 8 |
| | CMC 100 | 19 | 14 | 27 | 16 | 15 | 16 |
| | CMC 200 | 29 | 22 | 36 | 28 | 22 | 24 |

Tableau 2 – Concentration en sodium mg.L^{-1} des vins expérimentaux et des vins traités à la carboxyméthylcellulose

2.1 – Effet de l’ajout de CMC sur la stabilité tartrique

2.1.1 - Influence sur la mesure du DIT

Sur l’ensemble des vins traités, l’addition de CMC, quelle que soit la dose appliquée, entraîne une diminution de la valeur du DIT. Toutefois, l’abaissement constaté est faible par rapport à l’effet sur les vins blancs (MOUTOUNET et al. 1999) ; il est seulement de 3 à 6 points par rapport à la valeur DIT du vin témoin non traité par la CMC (tableau 1). Le doublement de la dose maximale admise pour les vins blancs n’accentue guère l’effet améliorateur de la stabilisation, le gain n’est pas proportionnel à la dose appliquée. Sur la base de l’évaluation de l’instabilité tartrique donnée par la mesure du DIT qui prévoit de déclarer stables les vins dont le DIT est inférieur à 5%, seuls les vins faiblement instables (références C1 et C2) pourraient être stabilisés par ajout de CMC, mais il faudrait utiliser 200 mg.L^{-1} dans le cas du vin ayant un DIT initial de 10,4% (référence C1), et la dose maximale admise aurait un effet insuffisant pour assurer sa stabilisation.

Les résultats obtenus avec la détermination du DIT sur l’ensemble de l’échantillonnage signifient que la CMC n’inhibe pas totalement le grossissement des cristaux d’hydrogénotartrate de potassium introduits lors du test ; en revanche, durant le test, la croissance est ralentie et la quantité de cristaux néoformés est ainsi diminuée ; on constate un effet dose sur ces paramètres bien qu’il ne soit pas directement proportionnel à la quantité introduite. Ce comportement distingue l’action des CMC sur les vins rouges par rapport à celle observée sur les vins blancs, comme cela a été mentionné par MOUTOUNET et al. (1999) et le tableau 3 le confirme. En effet, l’addition de 100 mg.L^{-1} de CMC au vin blanc fait passer le DIT de 21,8% à 2,3%, tandis que dans l’exemple du vin rouge la même dose de CMC modifie beaucoup moins la valeur du DIT. Cette différence de comportement n’est pas observée avec le traitement à l’aide de l’acide métatartrique ; l’effet est similaire quelque soit le vin, la croissance des cristaux est inhibée dans les deux cas. L’acide métatartrique serait un excellent inhibiteur de la cristallisation si ce produit ne s’hydrolysait pas au cours du temps en fonction de la température de conservation des vins.

| | Modalité | Vin Rouge | Vin blanc |
|-------|-------------|-----------|-----------|
| DIT % | Témoin | 22,1 | 26,8 |
| | CMC 100 | 18,4 | 2,3 |
| | Ac Meta 100 | 0,9 | 1,0 |

Tableau 3 – Modifications comparatives du Degré d’Instabilité Tartrique (DIT) d’un vin rouge et d’un vin blanc traités à 100 mg.L^{-1} de carboxyméthylcellulose (CMC100) et à 100 mg.L^{-1} d’acide métatartrique (Ac Méta 100)

2.1.2 - Observations de cristaux lors du test -4°C

A l’exception du vin C2, les échantillons des vins témoins présentent des cristaux à l’issue des 6 jours de stabulation à -4°C . Le vin choisi le moins instable, sur la base du résultat du DIT, est donné stable soumis au test -4°C sous 6 jours. Bien évidemment l’addition de CMC au vin C2 ne modifie pas le diagnostic. Le test -4°C durant 6 jours, classiquement utilisé pour évaluer l’effet d’inhibiteurs de cristallisation, est donc moins drastique que le DIT.

| | Modalité | A1 | A2 | B1 | B2 | C1 | C2 |
|---------------------------------|----------|------|------|------|-----|-----|----|
| Stabulation 6j-4°C | CMC 0 | *** | *** | *** | ** | ** | O |
| | CMC 100 | *** | ** | O | * | O | O |
| | CMC 200 | ** | * | O | O | O | O |
| Stabulation [17 ou 26j] -4°C | T | **** | **** | **** | *** | *** | O |
| | CMC 100 | *** | *** | * | ** | ** | O |
| | CMC 200 | ** | ** | O | * | * | O |

Tableau 4 – Stabulation 6, 17 ou 26 jours à -4 °C – Observation de l'apparition de cristaux à l'oeil nu

* = Cristallisation visible O = Pas de cristaux visibles

Il est observé des cristaux pour les modalités B2 (DIT=14,2), A2 (DIT=21,9) et A1 (DIT=26,1) additionnées de 100 mg.L⁻¹ de CMC, toutefois ils apparaissent en moindre quantité que pour leur témoin respectif, comme pouvait le laisser supposer l'interprétation du DIT (Tableau 4). En conséquence, sur la base de ce test on peut considérer que les vins C1 et C2 déterminés faiblement instables par le DIT ainsi qu'un des vins moyennement instables (référence B1 DIT=15,3) doivent pouvoir être stabilisés par l'ajout de 100 mg.L⁻¹ de CMC. Ainsi, pour les deux vins moyennement instables l'un devrait être prémuni de cristallisation alors que l'autre ne serait pas stabilisé. Le surdosage en CMC à 200 mg.L⁻¹ pourrait permettre d'atteindre la stabilité pour l'échantillon B2, ce qui n'est pas le cas des vins A1 et A2 pour lesquels même l'addition de 200 mg.L⁻¹ ne serait pas en mesure d'assurer la stabilité.

L'observation sur le plus long terme révèle l'apparition de cristaux, et donc l'appréciation de l'efficacité de la CMC devient plus restrictive (Tableau 4) ; Ce constat concerne les vins des échantillons jugés stables après 6 jours passés à -4°C. Il s'agit des vins C1 et B1 additionnés de 100 mg.L⁻¹ de CMC et du vin B2 dosé à 200 mg.L⁻¹. Il a été déjà remarqué qu'au-delà de 6 jours, des cristaux pouvaient apparaître (MOUTOUNET et al. 2010). La cristallisation de l'hydrogénéotartrate de potassium est bien un phénomène lent et sa prévision est aléatoire.

Dans les vins rouges l'appréciation visuelle des cristaux est délicate lorsque le précipité cristallin est peu abondant et le précipité coloré important, aussi il est intéressant de disposer de la mesure de conductivité pour juger de l'instabilité après le test -4°C. Une baisse de conductivité même faible est indicatrice d'une initiation de cristallisation et de la possibilité d'apparition de précipités cristallins pour les vins conservés sur le long terme. L'évolution des conductivités durant le test à -4°C (résultats non présentés), corroborent dans l'ensemble les observations visuelles effectuées sur les vins d'essais.

Au bilan, si on ne prend pas en compte le vin C2, que l'on peut considérer comme déjà stable, la CMC utilisée n'est à même de stabiliser que le vin B1 avec la dose maximale autorisée, le vin C1 étant en situation limite.

2.2 – Effet de l'addition de CMC sur la turbidité de vins rouges

La filtration, préalable à la mise en place des différentes variantes de l'étude, a parfaitement clarifié les différents vins ; en effet, leur turbidité est basse, elle se situe autour de 1 NTU, à l'exception du vin référencé « A1 » dont la valeur est égale à 11,9.

A la suite de l'addition de CMC, la turbidité augmente dans tous les cas de figure ; cet accroissement est faible ou inexistant juste après l'addition (figure 1-a) ; par contre, au cours du temps, la tendance à la hausse est beaucoup plus marquée ; celle-ci, variable selon les vins, la dose de CMC et la durée d'observation, est susceptible de modifier les caractéristiques visuelles de ces vins (figure 1).

Après une durée de 6 jours à -4°C, la turbidité atteint des valeurs élevées et un trouble visuel apparaît. Cette augmentation de turbidité est très variable, et dans trois des six vins, le niveau

atteint est plus élevé pour les variantes additionnées de 200 mg.L⁻¹ de CMC (figure 1-b). Dans le cas des vins A2, C1 et C2 l'addition de CMC conduit à des valeurs de turbidité rédhibitoires et ces vins montrent un défaut de limpidité caractérisé, incompatible avec leur commercialisation. En effet, le vin A2 présente une turbidité de 118 NTU pour le traitement à 100 mg.L⁻¹ et 214 pour celui à 200 mg.L⁻¹, alors que la turbidité du témoin n'est que de 13 NTU. Les turbidités des vins C1 additionnés de 100 et 200 mg.L⁻¹ de CMC sont supérieures à 450 NTU. La différence est moins forte dans le cas du vin C2, toutefois le vin traité avec 100 mg.L⁻¹ de CMC atteint tout de même 129 NTU. La CMC rajoutée trouble donc progressivement ces vins rouges.

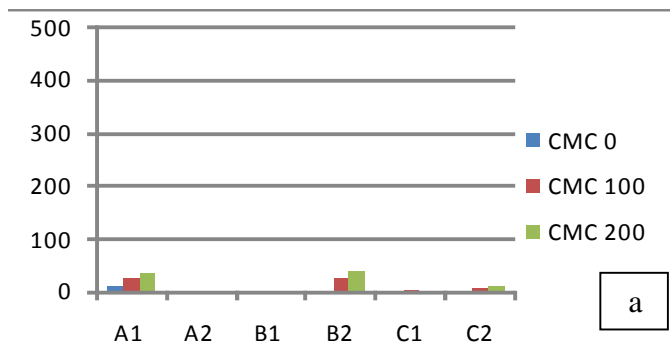
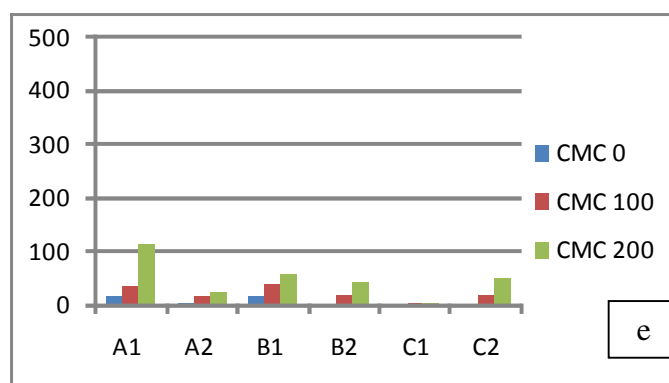
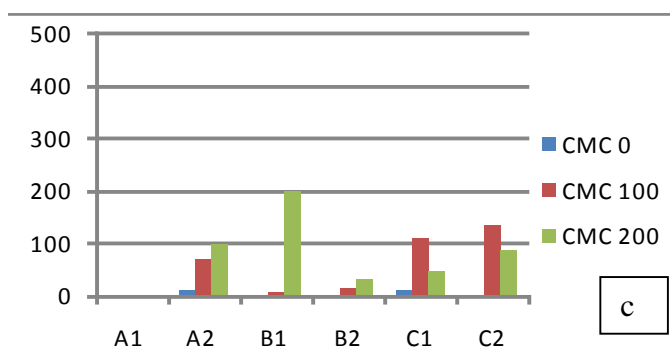
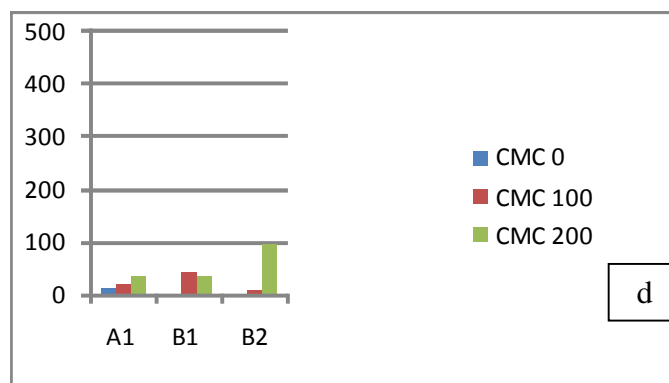
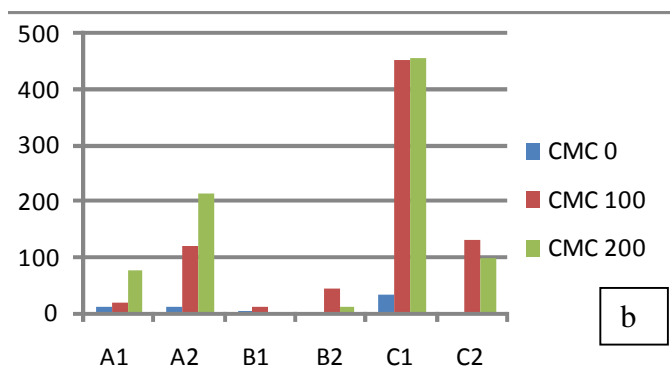


Figure 1 – Evolution de la turbidité exprimée en NTU après les ajouts de CMC et après stabulation à -4 °C et à 23 °C.

(a = turbidité après l'addition de CMC ; b = après 6 jours à -4 °C ; c = après 17 jours pour les échantillons A2, C1, C2 et 26 jours pour les échantillons A1, B1, B2 à -4 °C ; d = après 6 jours à 23 °C ; e = après 17 jours pour les échantillons A2, C1, C2 et 26 jours pour les échantillons A1, B1, B2 à 23 °C; les turbidités inférieures à 2 NTU ne sont pas visibles sur les graphiques)



Les observations après 17 ou 26 jours de stabulation à -4 °C montrent que ce phénomène évolue avec le temps, et de manière variable suivant les vins. Les vins A1, A2, B2 et C1 présentent des turbidités inférieures à celles mesurées après 6 jours de stabulation (figure 1-c) ; Après 26 jours à -4 °C, l'ensemble des vins A1 (témoin, traité par 100 et 200 mg.L⁻¹ de CMC) ont des turbidités inférieures à 2 NTU, alors qu'à 6 jours, le témoin était à 10 NTU, la modalité CMC100 à 18,6 NTU et la turbidité de la modalité CMC200 à 77,5 NTU. Par contre le vin B1 présente une forte augmentation de la turbidité pour la modalité additionnée de 200 mg.L⁻¹ de CMC ; la mesure est passée de 1,2 à 202 NTU. Ces différences de comportement s'expliquent en considérant que les basses températures de stockage doivent provoquer au bout d'un certain temps et selon la

structure des vins, des précipités qui aboutissent à la clarification du surnageant et donc à une mesure de turbidité plus faible. Dans tous les vins, les turbidités des modalités additionnées de CMC sont plus élevées que les témoins.

La conservation des échantillons à température ambiante génère également un trouble, toutefois inférieur à celui apparu à basse température. Le vin C1 est le seul pour lequel le traitement de stabilisation n'a pas entraîné une augmentation de turbidité après 17 jours à 23°C. Pour tous les autres échantillons, les modalités additionnées de CMC ont des turbidités supérieures aux témoins, que les vins soient restés 6 (figure 1-d) 17 ou 26 jours à 23°C (figure 1-e). Le vin A1 présente des turbidités inférieures après 6 jours, mais largement supérieures après 26 jours (Témoin : 14 NTU, CMC100 : 34,7 NTU et CMC 200 : 113 NTU) ; ce vin est donc plus turbide qu'après 26 jours à -4°C. L'effet dose semble important car, sauf pour C1, les échantillons additionnés de 200 mg.L⁻¹ de CMC ont des turbidités largement supérieures à celles des échantillons additionnés de 100 mg.L⁻¹, qui eux-mêmes ont des turbidités de 2,5 à 45 fois supérieures à celles des témoins respectifs.

L'addition de CMC entraîne donc l'apparition de troubles qui restent faibles dès l'ajout, mais qui augmentent de façon conséquente avec le temps dans la plupart des vins testés. Les basses températures ont tendance à accentuer cette évolution.

2.3 - Effet de l'addition de CMC sur la matière colorante de vins rouges

Les vins mis en œuvre dans cette étude possèdent une intensité colorante qui s'échelonne de 10 à 20, tandis que le dosage des anthocyanes totales donne des valeurs de 400 à plus de 800 mg.L⁻¹. Le vin le plus riche (référence A1) n'a pas l'intensité colorante la plus élevée alors que le vin C1, le moins riche en anthocyanes, a la plus faible intensité colorante. Dans l'ensemble ce sont des vins bien colorés et plutôt riches en anthocyanes.

Les données chromatiques diminuent systématiquement à la suite de l'adjonction de CMC pour tous les échantillons traités. La diminution de l'absorbance à 520 nm est de l'ordre de 2 à 3 % pour les échantillons B1 et B2 et C2 additionnés de 100 mg/L de CMC ; la différence par rapport au témoin est plus forte pour les autres échantillons de vins (5 à 7 %). La dose de 200 mg.L⁻¹ de CMC double environ les écarts constatés dans le cas de l'addition à 100 mg.L⁻¹. Les teneurs en anthocyanes ne sont pas modifiées. A ce stade, les variations constatées ne sont pas suffisantes pour influencer sur l'impression visuelle.

Lors de la conservation en température ambiante et sur la durée d'observation (6, 17 ou 26 jours) l'ensemble des paramètres analytiques relatif à la couleur varie peu et les différences dues à l'addition de CMC sont maintenues.

Le test de stabilité tartrique effectué à -4°C pendant 6 jours révèle, par contre, de fortes modifications des données chromatiques ainsi que la présence de dépôt de matière colorante plus ou moins important selon les variantes expérimentales. La précipitation de cristaux de tartre, toujours associée dans les vins rouges à de la matière colorante, pourrait justifier la baisse des paramètres relatifs à la couleur, mais la relation entre le niveau d'instabilité de vins et l'importance des modifications chromatiques ne peut être établie; il se trouve que le vin C2 témoin (qui est le vin le moins instable sur le plan tartrique) est celui dont l'intensité colorante est la moins affectée par le séjour en -4°C, tandis que les variantes additionnées de CMC du même vin C1 présentent des modifications de l'intensité colorante des plus fortes (diminution de 30,4 % et de 37,3 %, respectivement à 100 et 200 mg.L⁻¹ de CMC). La présence de CMC entraîne un surcroît élevé des pertes à la suite de la réfrigération. Par rapport à leurs témoins respectifs, placés dans des conditions de températures identiques, les vins additionnés de CMC voient leur intensité colorante diminuer de 14 à près de 35 % ; le dosage à 200 mg.L⁻¹ de CMC est le plus pénalisant à cet égard. Les vins A1 et B2 perdent deux fois plus d'intensité colorante à la dose de 200 mg L⁻¹ qu'à 100 mg L⁻¹ de CMC (figure 2). La teneur en anthocyanes totales est proportionnellement moins affectée que les indices chromatiques

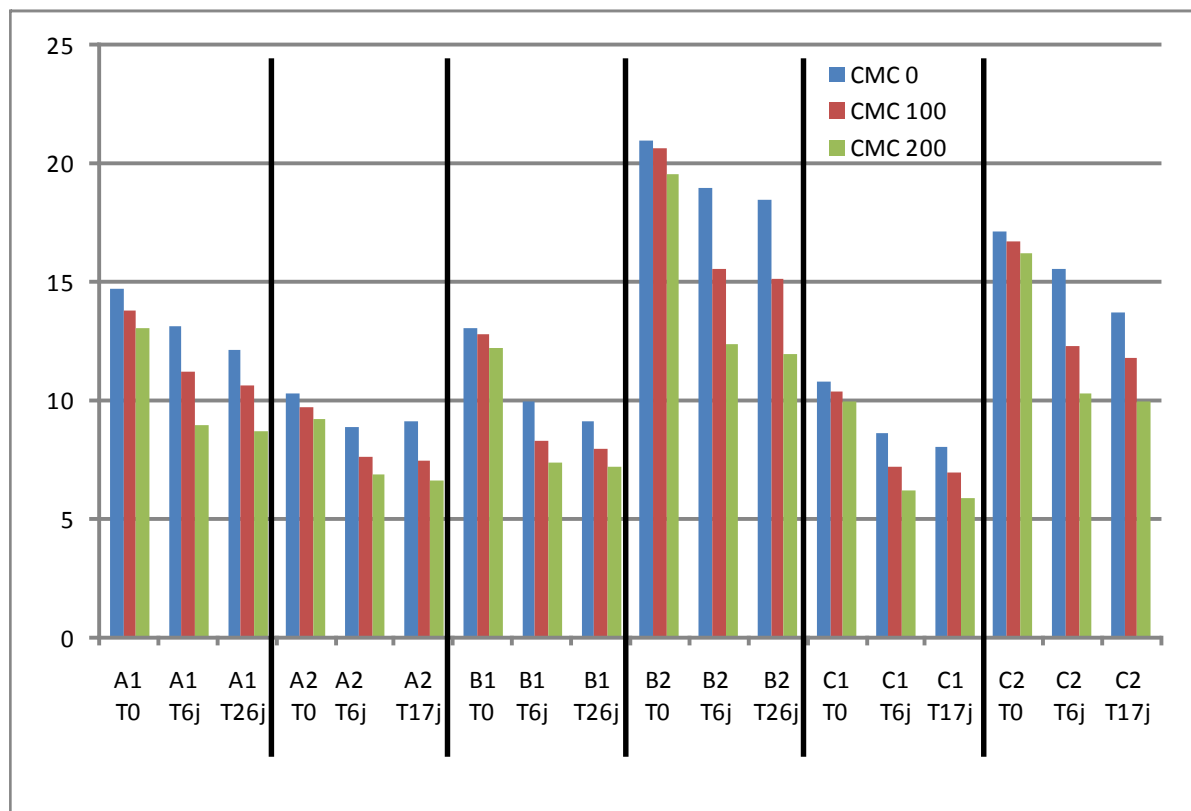


Figure 2 – Influence de l'addition de CMC sur l'évolution de l'Intensité Colorante (IC) (T0 = IC juste après les ajouts de CMC ; T6j, T17j et T26j = IC après 6, 17 ou 26 jours de stabulation à -4 °C).

Le prolongement du séjour à -4 °C jusqu'au 26^{ème} jour n'entraîne qu'une faible baisse de l'intensité colorante de l'ensemble des vins ; l'essentiel des modifications dues à la réfrigération se produit donc sur le court terme (figure 2)

L'ensemble des échantillons placés à -4 °C présente des dépôts de matière colorante à l'issue des 6 jours de stabulation. Il est remarquable de constater que le dépôt anthocyanique est plus abondant dans les vins additionnés de CMC et cela d'autant plus que la dose est la plus élevée. Les échantillons sont d'autant plus difficiles à filtrer, et le filtre d'autant plus coloré, que le dépôt est plus abondant.

Globalement sur l'ensemble des vins traités, la présence de CMC augmente les risques de précipitation de la matière colorante, notamment si les vins sont exposés aux basses températures.

Conclusion et discussion

Les résultats obtenus au cours de cette expérimentation montrent que la CMC ajoutée aux vins rouges à des fins de stabilisation tartrique a également un effet sur l'équilibre colloïdal du vin.

La CMC intervient sur la formation des cristaux et rend les vins rouges moins instables, mais avec beaucoup moins d'efficacité que pour les vins blancs, confirmant des résultats antérieurs. La CMC a un effet retardant dans l'apparition des cristaux d'hydrogénéotartrate de potassium mais ce rôle est insuffisant pour assurer la stabilisation tartrique des vins rouges qui présentent une forte instabilité (DIT supérieur à 15%). Dans les vins rouges, la CMC ne peut empêcher le grossissement des

cristaux qui se trouveraient au contact du vin, contrairement au comportement au sein des vins blancs (comparaison évaluée, bien évidemment, à dose de traitement identique). Seuls les vins faiblement instables devraient être prémunis des risques d'apparition de cristaux, la stabilisation par les CMC de vins moyennement instables restant aléatoires. Il semble illusoire de parvenir à stabiliser les vins rouges très instables.

La détermination du niveau d'instabilité du vin, préalablement à l'examen de l'efficacité d'inhibiteurs de cristallisation, s'est avérée indispensable, afin de s'assurer de la pertinence du jugement émis. En effet, dans l'hypothèse où seuls des vins faiblement instables auraient été sélectionnés par hasard, il aurait été conclu que la CMC utilisée permettait d'obtenir la stabilité tartrique pour l'ensemble des vins rouges, alors que le choix des vins très instables aurait conduit à dénoncer, au contraire, un défaut d'efficacité général.

L'introduction de CMC dans les vins rouges induit la formation d'un trouble, inconvénient qui n'a pas été signalé dans le cas de traitement de vins blancs. La turbidité qui peut être engendrée est très variable selon le vin considéré, le temps de stockage et la température subie, l'intensité du phénomène ayant un caractère aléatoire.

La cellulose et ses dérivés (cellulose microcristalline, méthylcellulose) ont une affinité pour les pigments anthocyaniques et plus généralement pour les composés phénoliques ; ces produits sont utilisés au laboratoire comme adsorbants de fractions polyphénoliques à des fins de purification et d'analyses (MERCURIO et al. 2007). Les carboxyméthylcelluloses, à la suite de leur introduction dans les vins rouges, doivent pouvoir interagir, en partie tout au moins, avec des fractions de composés phénoliques en formant des agrégats intermoléculaires par interactions physico-chimiques. Ces complexes ne doivent pas avoir la même action et la même réactivité vis-à-vis de l'organisation des faces cristallines des cristaux d'hydrogénotartrate en voie de formation que les macromolécules de carboxyméthylcellulose. En réduisant l'effet inhibiteur, les performances des CMC s'en trouvent affectées. Ces agrégats, CMC-polyphénols du vin, peuvent s'insolubiliser en fonction de leur dimension et des conditions environnementales notamment avec l'abaissement de la température. Cette évolution explique la formation de troubles ainsi que de précipités de matière colorante observés. L'utilisation de CMC dans les vins rouges augmente les risques de défauts de limpidité et favorise l'induction de dépôts de matière colorante. L'exposition à de basses températures est un facteur déterminant dans ces évolutions défavorables à la présentation des vins.

L'augmentation des doses admissibles de CMC pour le traitement spécifique de vins rouges n'est pas une solution, car le surdosage non seulement ne garantit pas l'obtention de la stabilité tartrique des vins fortement instables mais de surcroît il augmente les risques de troubles et de dépôt de matière colorante quel que soit le niveau d'instabilité tartrique des vins. De plus, une teneur de 100 mg L⁻¹ est déjà relativement élevée pour un produit qui n'a aucune analogie de structure chimique avec la composition naturelle des vins.

Dans le contexte de la commercialisation internationale des vins, assurer une parfaite stabilité est devenu un impératif de l'assurance qualité des entreprises, l'enjeu majeur est de tendre vers le risque zéro, en anticipant sur les conditions que pourraient subir les vins durant leur distribution. Les nouveaux produits et les nouvelles technologies doivent satisfaire à ces exigences. Il doit donc être proposé aux professionnels confrontés aux marchés, des technologies sûres et fiables qui peuvent être certifiées et sécurisées.

En définitive, la CMC n'est pas bien adaptée à la prévention des risques de précipitations tartriques dans les vins rouges ; ce n'est pas tant par rapport aux difficultés d'être assuré de l'obtention de la stabilité tartrique en toutes circonstances, mais aussi en raison de l'incidence de l'ajout de CMC sur la turbidité et la précipitation de la matière colorante. Les résultats de la présente étude justifient que l'OIV ait restreint l'utilisation de CMC aux seuls vins blancs (Résolution oeno 2/2008).

Références bibliographiques

- ASVANY A. 1986- Résultats récents de l'utilisation de carboxyméthylcellulose. 15^e session du groupe d'expert technologie du vin O.I.V., doc.1425/87.
- CRACHEREAU J.C., GABAS N., BLOUIN J., HEBRARD B., MEAUJEAN A. 2001 – Stabilisation tartrique des vins par la carboxyméthylcellulose (CMC) Bulletin O.I.V. 74, n°841-842, 151-159.
- GERBEAUX V. 1996 – Détermination de l'état de sursaturation et effet des polysaccharides sur la cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse 18/10/96.
- MARCHAL R., LAIGRE M., JEANDET P. BERTRAND R., LEGRAS V. 2010 – Utilisation de la CMC pour la stabilisation tartrique des vins blancs : résultats expérimentaux. Revue des Œnologues n° 133, 41.
- MERCURIO M.D., DAMBERGS R.G., HERDERICH M.J. SMITH P.A., 2007 – High throughput analysis of red wine and grape phenolics – adaptation and validation of methyl cellulose precipitable tannin assay and modified Somers color assay to a rapid 96 well plate format. J. Agric. Food Chem. 55, 4651-4657
- MOUTOUNET M., SAINT PIERRE B., BATTLE J.L., ESCUDIER J.L., 1999 - Stabilisation tartrique. Détermination du degré d'instabilité des vins. Mesure de l'efficacité des inhibiteurs de cristallisation. Actualités Œnologiques 1999. VIth International Œnologie Symposium. Bordeaux 10-12 juin 1999,531-534.
- MOUTOUNET M., BOUISSOU D., ESCUDIER J.L, 2010 – Détermination du degré d'instabilité tartrique (DIT) principe et application. Revue Française d'Oenologie (à paraître)
- SAINT-PIERRE B., BATTLE J-L., ESCUDIER J-L., MOUTOUNET M., 1998 – L'instabilité tartrique des vins ; problématique, évaluation, méthodes et techniques de stabilisation. In Œnologie fondements scientifiques et technologiques. FLANZY C., Ed Lavoisier Tech et Doc Paris.
- TUSSEAU D., 2009 – Stabilisation des sels d'acide tartrique des vins par les gommages de cellulose. Journée technique des œnologues – Epernay le 15/10/2009