Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 1995, **29**, N°3, 143-158

DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE DE SATURATION, DU DOMAINE DE SURSATURATION ET DE « RÈGLES » DE STABILITÉ VIS-À-VIS DU TARTRATE DE CALCIUM DANS LES VINS

DETERMINATION OF THE TEMPERATURE OF SATURATION, OF THE FIELD OF SUPERSATURATION AND OF THE « RULES » OF STABILITY TOWARDS THE CALCIUM TARTRATE IN WINES

D. VALLÉE, A. BAGARD, G. SALVA, N. RAOULX-PANTALACCI, L. BOURDE, C. LAVERGNE, M. ALBERTINI et M.J. SERPENTINI

C.I.V.A.M. de la Région Corse, Immeuble Santa Cruz, Lupino, 20600 Bastia (France)

Résumé : La présente publication décrit une méthodologie permettant de déterminer la température de saturation du vin vis-à-vis du tartrate de calcium (TCa), appelée TSca, et le domaine de sursaturation du vin vis-à-vis de ce sel (ΔTca). Les valeurs trouvées permettent de montrer que le vin peut supporter un degré de sursaturation élevé (dTca = TSca-Tstockage exprimé en °C, de 8-12°C) vis-à-vis du TCa sans laisser apparaître de cristaux même lors de stockages très longs. La moindre solubilité du TCa par rapport au bitartrate de potassium (THK) permet d'expliquer les différences entre les deux sels étudiés. Une échelle de stabilité vis-à-vis des risques d'apparition de cristaux de TCa dans le vin a été déterminée, par rapport à des stockages courts à - 2°C et longs en cave thermorégulée à 10-12°C : TSca limite ≤ 26-27°C vins blancs, rosés, VDN blancs ; TSca limite ≤ 35°C vins rouges (recul 1 à 2 ans). Dans le cas de vins non « enrichis » en calcium (et/ou TCa) exogène et à teneurs initiales « normales » (40 à 140 mg/l) les risques d'apparition de cristaux de TCa après stabilisation vis-à-vis du THK sont en général faibles.

Abstract : This publication describes a methodology which allows to find the temperature of saturation of wine in regard to calcium tartrate (TCa), or TSca, and the field of supersaturation of wine in regard to this salt (ΔTca). The values found allow to show that the wine can bear a degree of supersaturation high (8 - 12°C) (dTca = TSca - Tstocking) in regard to TCa without letting crystals appear, even during very long storage. The least solubility of the TCa in regard to potassium bitartrate (THK) allows to explain these differences between the two salts which have been studied. The field of supersaturation (ΔTca = TSca - TCsca) of 12,5 p. cent vol. rosé wine towards this salt has been quantified. It's in the region of 42 to 44°C, whereas a hydroalcoholic solution of the same alcoholometric range and of appreciably equivalent pH has a field of supersaturation in the order of 35°C. The share of the width of the field of supersaturation of wines owed to the « colloids » can be estimated to a quarter, indeed a third of the entire width of the field of supersaturation, the rest being owed to the natural characteristic/ability of the hydroalcoholic solutions to supersaturate towards this salt. A scale of stability in regard to the risks of appearance of crystals of TCa in the wine has been determined for short storage at - 2°C and long storage in a cellar thermoregulated at 10 - 12°C : TSca limit ≤ 26-27°C white and rosé wines, white VDN ; TSca limit ≤ 35°C red wines (1 to 2 years runback). In the case of wines not « entiched » in exogenous calcium (and/or TCa) and with « standard » initial contents (40 to 140 mg/l) the risks of appearance of TCa crystals after tartaric balancing in regard to THK are generally small.

Mots clefs : Tartrate de calcium, température de saturation, domaine de sursaturation
Key words : Calcium tartrate, temperature of saturation, field of supersaturation

INTRODUCTION

Jusqu'à un passé récent, les précipitations tartriques dues au tartrate de calcium (TCa) ne représentaient pas un problème majeur (sauf exceptions) dans les vins. Des évolutions techniques récentes, des vignobles « nouveaux » (ROBILLARD et *al.*, 1994)... ont pu amener un enrichissement des vins en calcium et ainsi conduire parfois à des instabilités non désirables dans les vins. La présente publication tente d'apporter une solution à ce problème en déterminant dans un premier temps la température de saturation (TSca) du tartrate de calcium dans les vins, puis selon la méthodologie déjà utilisée pour le bitartrate de potassium (THK) (VALLÉE, 1985 ; MAUJEAN et *al.*, 1985), le domaine de sursaturation des vins vis-à-vis du tartrate de calcium.

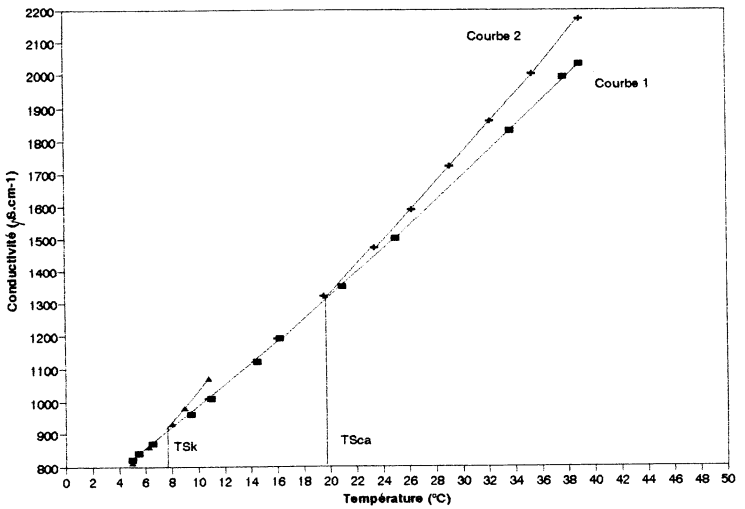


Fig. 1a — Détermination de la TSca et de la TSk d'un vin de Vermentinu, année 1988. Essai macération pelliculaire de 4 heures, à 18°C

TSk = 7,8°C - TSca = 19,8°C. Après six ans de stockage en cave thermorégulée à 10-12°C, aucun cristal de THK ou de TCa n'est apparu dans les bouteilles.

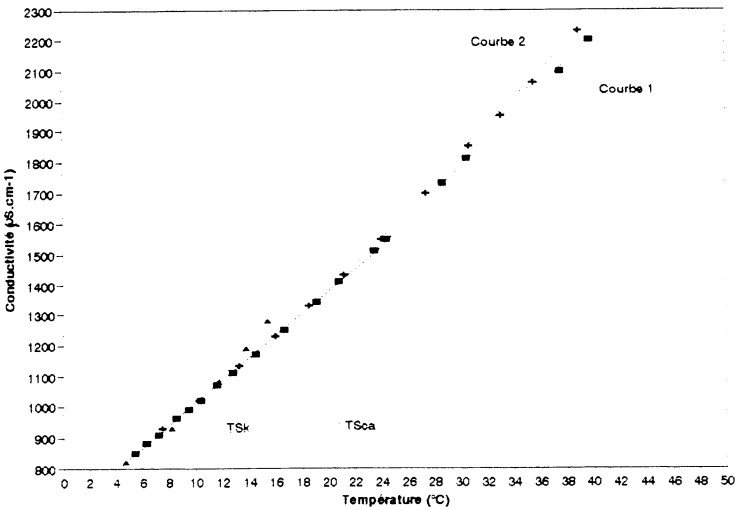


Fig. 1b — Détermination de la TSca et de la TSk d'un vin de Biancu Gentile, année 1987.

TSk = 11,3°C - TSca = 21°C. Après sept ans de stockage en cave thermorégulée à 10-12°C, aucun cristal de THK ou de TCa n'est apparu dans les bouteilles. Ce même vin stocké depuis décembre 1994 à - 2°C est resté stable vis-à-vis des troubles cristallins.

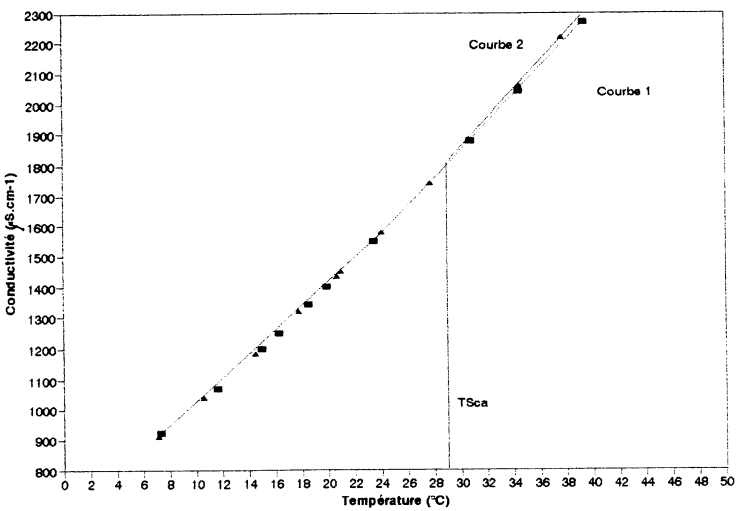


Fig. 1c — Détermination de la TSca d'un vin de Sciaccarellu, année 1993 Essai enz. AR 2000

TSca = 29,5°C. Après un an de stockage en cave thermorégulée à 10-12°C, aucun cristal de THk ou de TCa ne fut observable.

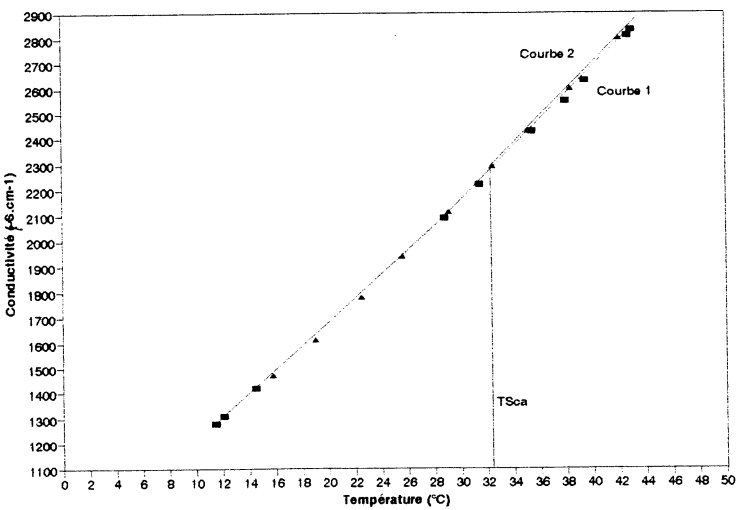


Fig. 1d — Détermination de la TSca d'un vin de Nielluccíu, année 1993 Essai saignée 20 p. cent en jus

TSca = 32,4°C. Après un an de stockage en cave thermorégulée à 10-12°C, aucun cristal de THk ou de TCa ne fut observable.

Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 1995, **29**, N°3, 143-158

Enfin des corrélations entre ces résultats et des tests dits « au frigo » et/ou un stockage vieillissement en cave thermorégulée à 10-12°C durant plusieurs années permettent de proposer des règles de prévision de stabilité des vins vis-à-vis des troubles cristallins de tartrate de calcium.

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Le dispositif utilisé est le même que celui employé pour le bitartrate de potassium (MAUJEAN et *al.*, 1985) à savoir : 100 ml de l'échantillon analysé sont stockés dans une cellule de mesure en verre Pyrex de 105 ml à double parois avec circulation d'eau issue d'un bain thermostaté. La température est contrôlée à ± 0,15°C. La conductivité de l'échantillon agité est mesurée en continu par un conductimètre ORION 101 (précision 10 $\mu S.cm^{-1}$). La fréquence de travail de la cellule est de 1000 Hz. La valeur de la constante de cellule est réglée à partir d'une solution de KCl (0,1 M). Les mesures de conductivité en montée et en descente de température (avec et sans ajout de TCa) sont effectuées après stabilisation-lecture de la conductivité (attente d'une dérive nulle de l'affichage, valeur stable durant 5-10 minutes).

Le tartrate de calcium utilisé est du L(+) calcium tartrate de chez Sigma.

Les différents paramètres analytiques sont mesurés par les méthodes usuelles de dosage.

RÉSULTATS

I — DÉTERMINATION DE LA TEMPERATURE DE SATURATION (SOLUBILISATION) DU TCa DANS LE VIN

La variation de la conductivité du vin est enregistrée en fonction de la température sans ajout de TCa puis en montée de température avec ajout de 4 g/l de TCa (figures 1a, 1b, 1c, 1d).

La première courbe est celle habituellement rencontrée de type « branche parabolique » approximable de façon satisfaisante par 3 régressions linéaires couvrant les domaines 0-15°C, 15-30°C, 30-55°C.

La seconde courbe est au départ parallèle à la première (parfois légèrement décalée vers le bas par effet de la présence de cristaux entre les électrodes et/ou nucléation homogène induite), puis en un certain point (TSca) elle coupe la première courbe et prend une pente légèrement supérieure à celle-ci.

Ensuite l'écart de conductivité entre les deux courbes ne fait que croître mais d'une façon beaucoup moins nette que pour le THK par suite de la moindre solubilité du TCa dans le vin et peut-être, aussi, au fait qu'il est moins conducteur que le THK.

La détermination du point d'intersection entre les deux courbes peut se faire :

- soit de façon graphique,

- soit de façon mathématique en calculant l'équation de la courbe (exponentielle ?) de solubilité du TCa (équation résultant de la régression linéaire effectuée sur l'ensemble des points de la deuxième courbe situés au-dessus de la première courbe : 3-4 points minimum sont nécessaires au calcul de la régression) et en cherchant son point d'intersection avec la première courbe (domaine 0-15°C ou 15-30°C ou 30-55°C selon la TSca). La précision de la détermination peut être estimée à ± 2°C.

Les résultats consignés dans les tableaux 1a, 1b, 1c et 1d sont illustrés graphiquement figures 1a, 1b, 1c et 1d.

L'utilisation d'un conductimètre d'une plus grande sensibilité dans la gamme de conductivité étudiée pourrait peut-être améliorer la précision de la détermination de la TSca.

II — DÉTERMINATION DU DOMAINE DE SURSATURATION DES VINS VIS-À-VIS DU TARTRATE DE CALCIUM

Ayant vérifié la possibilité d'accès à la détermination expérimentale de la TSca, nous avons tenté de mesurer le domaine de sursaturation des vins vis-à-vis du TCa selon la méthodologie précédemment citée.

On utilise un vin rosé de Nielluccciu de 1993 dont les caractéristiques analytiques sont fournies dans le tableau II. A partir de ce vin de base traité par le froid artificiel (traitement classique dit « de contact ») la TSca est mesurée. On effectue alors des ajouts dosés de TCa (0,5 g/l, 0,62 g/l, 0,75 g/l, 1 g/l, 1,1 g/l, 1,25 g/l, 1,50 g/l) que l'on dissout totalement à 70-80°C durant 30 à 40 minutes en flacons hermétiquement clos. La valeur de la TSca pour chacun de ces lots enrichis en TCa est déterminée, puis leur TCsca est visualisée par l'apparition d'une cristallisation spontanée en fonction de la température (apparition de « volutes », de « fumée », dans la cellule de mesure). Parallèlement un échantillon de chaque lot a été stocké à - 2°C durant un mois avec suivi journalier de l'éventuelle apparition de cristaux dans le milieu.

TABLEAU Ia

Exemple de détermination de la TSca dans le cas d'un vin de Vermentinu (Vermentino B.), année 1988 (essai de macération pelliculaire 4 heures, à 18°C)

Variation de conductivité en montée de température sans ajoût de TCa		Variation de conductivité en montée de température avec ajoût de 4 g/l de TCa		Variation de conductivité en montée de température avec ajoût de 4 g/l de THK	
Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)
5,0	820	10,8	1010	5,0	810
5,5	840	16,0	1190	6,3	860
6,5	870	19,6	1320	8,0	930
9,5	960	23,4	1470	9,0	980
11,0	1010	26,3	1590	10,8	1070
14,5	1120	29,1	1720		
16,2	1190	32,2	1860		
21,0	1350	35,4	2000		
25,0	1500	39,0	2170		
33,7	1830				
37,8	1990				
39,0	2030				

TABLEAU Ib

Exemple de détermination de la TSca dans le cas d'un vin de Biancu Gentile (Biancu Gentile B.), année 1987 (vinification dite classique, en blanc)

Variation de conductivité en montée de température sans ajoût de TCa		Variation de conductivité en montée de température avec ajoût de 4 g/l de TCa		Variation de conductivité en montée de température avec ajoût de 4 g/l de THK	
Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)
5,4	850	7,5	930	4,7	820
6,3	880	10,3	1020	8,2	930
7,2	910	13,3	1130	11,7	1080
8,5	960	16,0	1230	13,8	1190
9,5	990	18,6	1330	15,4	1280
10,4	1020	21,2	1430		
11,6	1070	24,0	1550		
12,8	1110	27,4	1700		
14,5	1170	30,7	1850		
16,7	1250	33,1	1950		
19,1	1340	35,6	2060		
20,8	1410	39,0	2230		
23,5	1510	41,5	2350		
24,4	1550				
28,7	1730				
30,5	1810				
37,6	2100				
39,8	2200				

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux III et « synthétisés » dans le tableau IV.

1) Interprétation

Nous observons bien une augmentation de la TSca en fonction des ajouts dosés dissous de TCa.

On a pu observer une augmentation de 44,5°C de la TSca pour un ajout dissous de 1,5 g/l de TCa. Par comparaison, nous avions pu observer pour le THK une augmentation de 14,35°C de la TSk pour un ajout dissous de 2 g/l de THK sur un vin titrant 10,46 p. cent vol. (VALLÉE, 1985). Ceci est en accord avec le fait que la solubilité du TCa est bien moindre que celle du THK. En d'autres termes, la moindre dissolution de TCa dans le milieu entraîne une forte augmentation de la TSca.

Il fut possible d'observer des cristallisations spontanées et rapides de TCa dans le vin enrichi en TCa et ainsi de quantifier le domaine de sursaturation de ce vin vis-à-vis du TCa. La valeur de la largeur de ce dernier (ΔTca), exprimée en °C, est égale à 45°C (pour des TSca comprises entre 48,5°C et 67°C). En prenant comme hypothèse qu'il reste constant en fonction des ajouts dosés dissous on peut ainsi accéder à la TCsca du vin étudié selon la relation ci-dessous :

$$TCsca = TSca - \Delta Tca\ (°C)$$

Les valeurs calculées pour ce vin sont en accord avec les observations issues du stockage court à - 2°C (voir tableau IV) :

- si TCsca ≤ - 2°C pas de cristallisation spontanée et rapide de TCa,

- si TCsca ≥ - 2°C cristallisation rapide (24 heures), apparition de cristaux blanchâtres dans le milieu.

2) Remarques

a) Afin d'être certain que les cristallisations spontanées observées dans la cellule de mesure et dans les flacons stockés au freezer étaient bien liées au TCa, nous avons déterminé la TSk du vin de base et du même vin après dissolution de 0,75 g/l de TCa. En voici les résultats :

- TSk vin de base ≈ 6°C

- TSk vin de base + 0,75 g/l de TCa dissous ≈ 7,6°C

On enregistre bien une légère augmentation de la TSk due à l'enrichissement du milieu en ions tartrates et bitartrates, ce qui se répercute sur la TSk, mais les valeurs atteintes restent encore trop faibles pour engendrer une cristallisation de THK que ce soit au freezer à - 2°C durant un mois ou dans la cellule de mesure (VALLÉE, 1985 ; MAUJEAN et *al.*, 1985 ; MAUJEAN et *al.*, 1986 ; CIVAM de la Région Corse, 1988 ; CIVAM de la Région Corse, 1989 ; VALLÉE et *al.*, 1990). Les cristallisations observées sont donc dues au TCa.

TABLEAU Ic

Exemple de détermination de la TSca dans le cas d'un vin rouge de Sciaccarellu (Sciaccarello N.), année 1993 (essai enzymage AR2000)

Variation de conductivité en montée de température sans ajoût de TCa		Variation de conductivité en montée de température avec ajoût de 4 g/l de TCa	
Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)
7,3	920	7,1	910
11,6	1070	10,6	1040
15,0	1200	14,5	1180
16,3	1250	17,8	1320
18,5	1340	20,7	1430
19,9	1400	21,0	1450
23,5	1550	24,0	1580
30,8	1880	27,7	1740
34,5	2040	30,6	1880
39,4	2270	34,5	2060
		37,7	2220
		41,1	2400

TABLEAU Id

Exemple de détermination de la TSca dans le cas d'un vin rouge de Niellucciu (Nielluccio N.), année 1993 (essai saignée 20 p. cent en jus)

Variation de conductivité en montée de température sans ajoût de TCa		Variation de conductivité en montée de température avec ajoût de 4 g/l de TCa	
Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)
11,5	1280	11,5	1280
12,1	1310	15,8	1470
14,5	1420	19,0	1610
28,8	2090	22,5	1780
31,5	2220	25,6	1940
35,5	2430	29,1	2110
38,0	2550	32,5	2290
39,5	2630	35,2	2430
42,7	2810	38,4	2600
43	2830	42,0	2800

TABLEAU II

Caractéristiques analytiques du vin rosé de Niellucciu 1993 (pressurage direct)

Titre alcoométrique (% vol.)	12,5
Acidité totale (g/l H_2SO_4)	3,60
Acide tartrique (g/l acide tartrique)	2,48
Potassium (mg/l)	310
Calcium (mg/l)	64
pH	3,01
SO_2L (mg/l)	13
SO_2T (mg/l)	85
Acidité volatile (g/l H_2SO_4)	0,343

b) Les valeurs de conductivité sont linéairement corrélées aux TSca et TCsca, ainsi l'ensemble des TSca et TCsca enregistrées semblent s'aligner selon des droites plutôt que selon des exponentielles comme pour le THK (VALLÉE, 1985 ; MAUJEAN et *al.*, 1985 ; MAUJEAN et *al.*, 1986), avec :

$\delta = 217,04 + 41,7$ TSca $\quad r = 0,999$

$\delta = 566,55 + 32,85$ TCsca $\quad r = 0,999$

Ce résultat n'est pas surprenant, en effet chaque soluté peut avoir une solubilité différente et variable selon les solvants, les courbes de solubilité et d'hypersolubilité seront donc différentes pour chaque couple soluté/solvant. D'après ces équations il ne semblerait pas y avoir de parallélisme entre les droites de solubilité et d'hypersolubilité du TCa, mais nous resterons prudents quant à l'exactitude de la droite d'hypersolubilité ici décrite (nombre limité de points et précision

TABLEAU IIIa

Détermination de la TSca après addition de différentes doses de TCa et dissolution Vin rosé de Niellucciu 1993

Vin de base sans ajout de TCa				Vin de base avec 0,5 g/l de TCa dissous			
Variation de conductivité en descente de température sans TCa		Variation de conductivité en montée de température avec 4 g/l de TCa		Variation de conductivité en descente de température sans TCa		Variation de conductivité en montée de température avec 4 g/l de TCa	
Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)
3,2	640	3,2	630	3,0	650	3,0	640
4,0	660	6,3	710	16,0	1020	5,3	710
6,2	710	9,1	790	18,0	1080	8,0	780
7,8	760	13,3	900	19,5	1130	9,5	830
10,8	840	16,1	990	20,4	1150	12,7	920
13,4	910	19,7	1100	23,1	1240	16,7	1040
16,4	1000	22,1	1180	25,9	1340	20,2	1150
17,5	1030	25,4	1280	30,3	1490	22,7	1230
23,7	1220	28,0	1380	30,9	1500	25,9	1340
25,7	1280	29,8	1430	34,3	1620	26,4	1350
27,7	1340	32,6	1530	37,6	1730	28,3	1430
30,0	1430	35,5	1640	40,2	1820	30,2	1490
						32,6	1570
						35,1	1660
						37,6	1750
r = 0,999 y = 486,9 + 30,94 x		r = 0,999 y = 412,55+34,38x TSca = 21,4°C		r = 0,999 y = 462,08 +33,73 x		r = 1 y =396,4 + 36 x TSca = 29,25°C	

sur ces points à ± 2-3°C). Sur le domaine 20 ≤ TSca ≤ 60°C nous estimerons que la largeur du domaine de sursaturation peut être considérée comme constante.

Rappel : lors des déterminations des courbes de solubilité et d'hypersolubilité du THK (VALLÉE, 1985 ; MAUJEAN et *al.*, 1985), elles furent trouvées de type exponentielle et parallèles l'une à l'autre sur le domaine étudié (26,1°C ≤ TSk ≤ 38,55°C). Pour des TSk plus élevées le ΔT se réduisait, et il augmentait pour les TSk plus basses (VALLÉE, 1985) (ceci est logique et est à relier au nombre d'ions présents en solution et à la probabilité de formation d'un nucleus stable dans le milieu ainsi qu'à la viscosité de celui-ci). Toutefois, on

TABLEAU IIIb

Détermination de la TSca après addition de différentes doses de TCa et dissolution
Vin rosé de Niellucciu 1993

Vin de base avec 0,62 g/l de TCa				Vin de base avec 0,75 g/l de TCa dissous			
Variation de conductivité en descente de température sans TCa		Variation de conductivité en montée de température avec 4 g/l de TCa		Variation de conductivité en descente de température sans TCa		Variation de conductivité en montée de température avec 4 g/l de TCa	
Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)
7,4	770	3,0	650	3,2*	690*	3,3	670
						6,3	760
9,3	830	5,7	720	3,5	690	9,5	850
				15,2	1040	12,7	950
10,3	860	9,7	830	15,8	1060	16,4	1060
						16,8	1070
12,4	920	12,6	920	18,5	1140	20,4	1190
				20,0	1200	24,7	1330
13,4	950	14,5	980	21,6	1250		
				24,2	1340	27,5	1430
15,1	1000	15,4	1010	27,6	1460	27,8	1440
				29,2	1510		
20,6	1180	15,8	1020	30,0	1540	31,7	1580
				31,3	1580	34,6	1690
28,0	1420	18,5	1100	34,4	1690	34,7	1700
30,0	1500	21,0	1180	35,3	1720	37,5	1800
		24,0	1280	37,2	1790		
30,7	1520	27,3	1390	39,0	1850	40,0	1900
		27,7	1400	42,9	1990	43,2	2020
35,0	1660	29,4	1470	45,0	2070		
				48,0	2180	46,1	2150
38,0	1760	32,8	1600	49,5	2240		
		34,1	1640	54,2	2400		
39,8	1830	34,8	1650				
		35,0	1660				
		39,0	1880				
r = 0,999 y = 480+33,80 x		r = 0,999 y = 347,5 + 37,5 x TSca = 35,8°C		r = 0,999 y = 410,59 + 36,87 x		r = 0,999 y = 285,25 + 40,34 x TSca = 37,45°C	

*durant 12 heures : RAS. Après 24 heures : fumée

peut estimer avec une grande certitude que pour des TS inférieures à celles mesurées lors de la détermination des ΔT (TSk ≤ 26°C ; TSca ≤ 48,5°C), le ΔT est au moins égal sinon supérieur à la valeur calculée (ΔT = TS - TCs).

III — DÉTERMINATION DES TSca, ΔTca, TCsca D'UNE SOLUTION HYDROALCOOLIQUE

Pour ce faire un « vin synthétique » de composition suivante est préparé :

- titre alcoométrique 12,32 p. cent vol.,
- acidité totale 6 g/l H_2SO_4,
- acide tartrique 3 g/l d'acide tartrique,
- Ca^{++} 100 mg/l,
- pH 3,07.

TABLEAU IIIc

Détermination de la TSca après addition de différentes doses de TCa et dissolution
Vin rosé de Nielluccciu 1993

Vin de base avec 1 g/l de Tca dissous				Vin de base avec 1,1 g/l de TCa dissous			
Variation de conductivité en descente de température sans TCa		Variation de conductivité en montée de température avec 4 g/l de TCa		Variation de conductivité en descente de température sans TCa		Variation de conductivité en montée de température avec 4 g/l de TCa	
Température (°C)	Conductivité (µs.cm^{-1})	Température (°C)	Conductivité (µs.cm^{-1})	Température (°C)	Conductivité (µs.cm^{-1})	Température (°C)	Conductivité (µs.cm^{-1})
3,1	660	3,1	650	4,0	700*	6,8	760
		7,3	760	4,8	720	9,8	840
5,6	710	11,0	860	5,8	750	13,6	950
6,4	750			7,3	790	18,5	1100
		15,7	1010	9,1	840		
7,4	780	16,0	1020	10,6	880	22,1	1220
					r=0,999		
					y=589,2+27,48x		
				13,0	960	28,0	1420
8,6	810	19,8	1130	14,0	990		
				15,8	1050	32,2	1570
9,3	830	23,6	1250	16,8	1080	36,0	1710
		26,3	1340	18,6	1140	36,2	1720
10,4	860			19,9	1180		
		29,0	1430	21,1	1220	39,3	1830
11,3	900			23,2	1290	43,0	1980
12,7	940	32,8	1560	27,2	1440	46,8	2140
14,8	1000	35,3	1660	30,0	1530	47,2	2160
17,1	1070			30,8	1560		
20,0	1170	37,0	1730	32,0	1600	51,0	2330
22,2	1240	39,5	1810	33,7	1660	52,8	2410
23,7	1290			38,6	1840		
24,4	1320	42,0	1910	40,9	1920	54,6	2490
26,9	1400	44,5	2010	44,5	2050	59,0	2700
29,9	1510	47,7	2140	49,0	2220		
				53,0	2370	61	2800
30,5	1530	49,0	2200	55,5	2460		
				58,5	2570		
r = 0,999 y = 461,55 + 35,02 x		r = 0,999 y = 195,66 + 40,82 x TSca = 45,75°C		r = 0,999 y = 417,5 + 36,8 x		r = 0,999 y = -106,7 + 47,61 x TSca = 48,5°C	

* « fumée » spontanée

Sa TSca est trouvée égale à 23°C (voir tableau VI).

Après dissolution de 0,4 g/l de TCa, sa nouvelle TSca atteint 38°C.

Stocké dans la cellule de mesure à 2,6°C durant 4 heures, ce vin synthétique enrichi en TCa ne présenta aucun signe de cristallisation. Le ΔTca de cette solution était donc supérieur à 38 - 2,6°C = 35,4°C.

Ces solutions hydroalcooliques (vin synthétique, vin synthétique + 0,2 g/l de TCa dissous, vin synthétique + 0,4 g/l de TCa dissous) furent stockées au freezer à - 2°C, les résultats sont présentés dans le tableau V.

Dans une autre expérience après dissolution de 1 g/l de TCa, cette solution hydroalcoolique présenta les caractéristiques suivantes :

TSca ≈ 59,15°C
TCsca ≈ 25°C
ΔTca = TSca - TCsca = 34,15°C

TABLEAU IIId

Détermination de la TSca après addition de différentes doses de TCa et dissolution
Vin rosé de Nielluccciu 1993

Vin de base avec 1,25 g/l de TCa				Vin de base avec 1,5 g/l de TCa dissous			
Variation de conductivité en descente de température sans TCa		Variation de conductivité en montée de température avec 4 g/l de TCa		Variation de conductivité en descente de température sans TCa		Variation de conductivité en montée de température avec 4 g/l de TCa	
Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)
7,4	800*	6,8	760	20,5	—	11,0	870
8,9	850	9,8	840	22,0*	—	17,0	1050
9,8	880	13,6	950	23,5	1350	21,3	1180
11,7	940	18,5	1100	24,8	1400	26,7	1360
14,0	1020	22,1	1220	26,2	1450	31,2	1520
r=0,999				r=0,999			
y=553,9+33,2x				y=472,3+37,36x			
17,8	1140					34,7	1640
21,8	1280	28,0	1420	28,3	1530	37,3	1750
26,0	1430	32,2	1570			38,5	1790
28,3	1520	36,0	1710	30,5	1620	43,5	1980
		36,2	1720				
31,3	1630			33,8	1740	49,3	2230
34,0	1720	39,3	1830			53,5	2410
37,8	1870	43,0	1980	36,2	1840	57,8	2600
39,7	1940	46,8	2140			60,8	2620
		47,2	2160	44,3	2150	61,1	2760
42,2	2040						
45,7	2160	51,0	2230	49,8	2370	64,0	2910
		52,8	2410			66,2	3030
48,5	2280	54,6	2490	55,0	2590	67,0	3060
		59,0	2700				
		61,0	2800				
r = 0,999		r = 0,999		r = 0,999		r = 0,999	
y = 406,98 + 38,5 x		y = - 106,7 + 47,61 x		y = 369,46 + 40,18 x		y = -189,8 + 48,54 x	
		TSca = 56,4°C				TSca = 66,9°C	

* « fumée » spontanée

On constate donc que pour un ajout double du précédent, la largeur du domaine de sursaturation n'a pas varié, à la précision des mesures, de manière significative.

Une solution hydroalcoolique de titre alcoométrique égal à 12,32 p. cent vol. présente une capacité naturelle (propriété) à se sursaturer supérieure ou égale à 35°C.

TABLEAU IV

TSca, ΔTca, TCsca, observations au freezer à -2°C, vin rosé de Niellucciu, année 1993

	TSca (°C)	ΔTca (°C)	TCsca (d'après calcul) TCsca = TScA - ΔTca (°C)	Observations au freezer à - 2°C	
				1 jour	15 jours
Vin de base sans ajoût dissous*	21,4	—	- 23,8	RAS	RAS
Vin de base + 0,5 g/l de TCa dissous	29,25	—	- 15,95	RAS	RAS
Vin de base + 0,62 g/l de TCa dissous	35,8	—	- 9,4	RAS	++
Vin de base + 0,75 g/l de TCa dissous	37,45	—	- 7,75	RAS	++
Vin de base + 1 g/l de TCa dissous	45,75	—	0,55	++	+++
Vin de base + 1,1 g/l de TCa dissous	48,5	« fumée » à 4°C spontanément ΔTca = 48,5 - 4 = 44,5°C	3,3	++	+++
Vin de base + 1,25 g/l de TCa dissous	56,4	« fumée » à 10°C ΔTca = 56,4 - 10 = 46,4°C	11,2	+++	+++
Vin de base +1,5 g/ de TCa dissous	66,9	« fumée » à 22°C ΔTca = 66,9 - 22 = 44,9°C	21,7	+++	+++
		$\overline{\Delta Tca}$ = 45,2°C			

(+) apparition de cristaux, le nombre de + est proportionnel à la quantité de cristaux apparus.

Commentaires : on peut estimer que le ΔT pour le TCa dans les vins blancs et rosés est de 40-44°C environ, contre 18-22°C pour le THK. On peut donc envisager que les vins blancs et rosés ayant des TSca ≤ 35°C seront stables à - 2°C pour des stockages courts.

* stocké au freezer à - 2°C, après 9 mois : RAS en bouteille

TABLEAU V

Détermination des TSca, ΔTca, TCsca d'une solution hydroalcoolique, observations au freezer à - 2°C

	Vin synthétique	Vin synthétique + 0,2 g/l de TCa dissous	Vin synthétique + 0,4 g/l de TCa dissous
TSCa (°C)	23,1	—	38,2
ΔTca (°C)	>36°C	>36°C	> 36°C
TCsca (°C)	< - 12,9°C	—	< 2,2°C
Observations du stockage au freezer à - 2°C	RAS après 1 mois	RAS après 15 jours	RAS après 1 semaine 20-30 cristaux au bout de 2 semaines

Rappelons que pour le bitartrate de potassium cette capacité naturelle des solutions hydroalcooliques fut estimée à ≈ 14°C (VALLÉE, 1985 ; MAUJEAN et *al.*, 1985). Un vin rosé de titre alcoométrique sensiblement égal a, lui, une capacité à se sursaturer en TCa égale à 42-44°C. La part de cette capacité attribuable aux « colloïdes protecteurs » du milieu sera donc comprise entre 0 et 7-9°C. On rappellera que pour les vins blancs et rosés, ce même « pouvoir inhibiteur de cristallisation dû aux colloïdes protecteurs » fut estimé, pour le THK, de 4°C à plus de 9°C selon les traitements appliqués au vin (VALLÉE, 1985 ; MAUJEAN et *al.*, 1985).

La part de sursaturation due aux colloïdes des vins blancs et rosés ne représente que 1/4 de la sursaturation maximale enregistrée.

Comme pour le THK, la sursaturation (capacité naturelle/propriété) des solutions hydroalcooliques vis-à-vis du TCa représente au moins les 3/4 du domaine de sursaturation des vins.

IV — OBSERVATIONS DE LA STABILITÉ A - 2°C DES DIFFÉRENTS LOTS

Les résultats de ces observations figurent dans le tableau VII.

Après un mois de stockage à - 2°C, tous les échantillons ayant une TSca > 28°C présentèrent un dépôt cristallin blanchâtre de tartrate de calcium, dépôt proportionnel, en importance et en précocité d'apparition dans le milieu, à la TSca.

TABLEAU VI

Détermination de la TSca d'une solution hydroalcoolique (vin synthétique)

Vin synthétique sans ajout TCa				Vin synthétique avec 0,4 g/l de TCa dissous			
Variation de conductivité en descente de température sans TCa		Variation de conductivité en montée de température avec 4 g/l de TCa		Variation de conductivité en descente de température sans TCa		Variation de conductivité en montée de température avec 4 g/l de TCa	
Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	Température (°C)	Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)
5,7	2740	5,7	2740	2,6	2520	27,3	5220
						30,0	5550
6,0	2760	8,8	3050	10,3	3290		
				13,5	3630	33,3	5940
7,7	2930	11,7	3340				
				14,8	3770	36,3	6300
10,0	3160	14,4	3640	17,3	4050		
				19,7	4310	39,2	6720
14,4	3630	18,6	4090				
22,3	4520			23,7	4780	42,8	7220
		22,5	4550	26,0	5070	47,2	7870
25,7	4920			27,3	5220		
		26,5	5030			51,2	8460
30,2	5480			29,5	5490		
		29,0	5360	34,0	6050	54,6	8980
				39,0	6660		
		32,6	5840	44,0	7310	58,7	9620
				48,5	7890		
				51,0	8230		
				58,7	9270		
r = 0,999 y = 1936,4 + 1167,7 x		r = 0,999 y = 1751,4 + 124,7 x TSca = 23,1°C		r = 0,999 y = 1482,9 + 132,4 x		r = 0,999 y = 901,9 + 147,6 x TSca = 38,2°C d'où : ΔTca > 38,2 - 2,6 = 35,6°C	

Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 1995, **29**, N°3, 143-158

TABLEAU VII

Observations de la stabilité tartrique à - 2°C

Échantillon Durée	Vin de base TSca = 21,4°C	Vin + 0,5 g/l TCa TSca = 29,25°C	Vin + 0,62 g/l TCa TSca = 35,8°C	Vin + 0,75 g/l TCa TSca = 37,45°C	Vin + 1 g/l TCa TSca = 45,75°C	Vin + 1,25 g/l TCa TSca = 56,4°C	Vin + 1,5 g/lT Ca TSca = 66,9°C
t = o	R.A.S.	R.A.S.	R.A.S.	R.A.S.	R.A.S.	R.A.S.	R.A.S.
1 jour	R.A.S.	R.A.S.	R.A.S.	R.A.S. (fine poudre ?)	+ - (?)	+ +	+ + +
2 jours	R.A.S.	R.A.S.	R.A.S.	+ - (10 petits cristaux)	+ (20-30 petits cristaux)	+ + +	+ + + +
3 jours	R.A.S.	R.A.S.	R.A.S.	+	+ +	+ + +	+ + + + +
4 jours	R.A.S.	R.A.S.	R.A.S.	+ (20 cristaux nets)	+ +	+ + +	+ + + + +
5 jours	R.A.S.	R.A.S.	R.A.S.	+ +	+ +	+ + + +	+ + + + +
6 jours	R.A.S.	R.A.S.	R.A.S.	+ +	+ + +	+ + + +	+ + + + +
7 jours	R.A.S.	R.A.S.	1-2 petits cristaux	+ +	+ + +	+ + + +	+ + + + +
8 jours	R.A.S.	R.A.S.	2-4 petits cristaux bien visibles	+ +	+ + +	+ + + +	+ + + + +
9 jours	R.A.S.	R.A.S.	6-10 cristaux	+ +	+ + +	+ + + +	+ + + + +
10 jours	R.A.S.	R.A.S.	6-10 cristaux	+ +	+ + +	+ + + +	+ + + + +
11 jours	R.A.S.	R.A.S.	10 cristaux	+ +	+ + +	+ + + +	+ + + + +
12 jours	R.A.S.	R.A.S.	+ (net)	+ +	+ + +	+ + + +	+ + + + +
13 jours	R.A.S.	R.A.S.	+ +	+ +	+ + +	+ + + +	+ + + + +
14 jours	R.A.S.	R.A.S. après 25 jours : fine poudre cristalline	+ +	+ + +	+ + +	+ + + +	+ + + + +
1 mois	R.A.S.	cristaux blancs	cristaux blancs nets	cristaux blancs nets	cristaux blancs nets	cristaux blancs nets	cristaux blancs nets

TABLEAU VIII

Détermination des TSca et TSk de différents vins, corrélation à un stockage prolongé à 10-12°C

		TSca (°C)	TSK (°C)	Observations en cave à 10-12°C (10/11/94)
Vermentinu 2° récolte avec FML, 1987	(1)	23,5	7,25	RAS
Biancu Gentile, 1987	(2)	21	11,3	RAS
Rossula Bianca, 1987	(3)	20,9	8,6	RAS
Vermentinu, macération pelliculaire 4h à 18, 1988	(4)	19,8	7,8	RAS
Biancu Gentile F.A. en fût, 1989	(5)	19,8	9,6	RAS
Vin blanc divers 1, 1990, avant passage au froid	(6)	28,2	17,9	—
Vin blanc divers 1, 1990, après passage au froid	(7)	24,2	8,2	—
Vin blanc divers 2, 1990, avant passage au froid	(8)	23,4	15,7	—
Vin blanc divers 2, 1990, après passage au froid	(9)	21,1	5,4	—
Vin blanc divers 3, 1990, avant passage au froid	(10)	27,7	16,2	—
Vin blanc divers 3, 1990, après passage au froid	(11)	22,7	10,3	—
Sciaccarellu enzymé AR2000, 1993, après passage au froid	(12)	29,5	21,45	RAS (après 1 an) TS limite CIVAM = 22 0 -2 ans
Sciaccarellu macération finale à chaud, 1992	(13)	26,1	22,6	Cristaux après 2 ans mais stockés 4 mois à 4 TS limite CIVAM = 22 0 - 2 ans
Niellucciu saignée 20 % en jus, 1993	(14)	32,4	19,05	RAS (après 1 an) TS limite CIVAM = 22 0 - 2 ans
Niellucciu macération à chaud début F.A., 1993	(15)	33,9	21,8	RAS (après 1 an) TS limite CIVAM = 22 0 - 2 ans

Il conviendra donc, pour éviter l'apparition de ces dépôts, d'embouteiller des vins présentant des TSca ≤ 26 - 27°C [risque par rapport à un stockage court (1 mois) à -2°C].

V — DÉTERMINATION DE QUELQUES TSca SUR DES VINS BLANCS ET VINS ROUGES, AVANT ET APRÈS STABILISATION TARTRIQUE VIS-À-VIS DU THK ET OBSERVATIONS DE LEUR STABILITÉ LORS DE STOCKAGE-VIEILLISSEMENT EN CAVE THERMOREGULÉE À 10-12°C

Nous avons depuis 1987 déterminé quelques TSca sur différents vins blancs et vins rouges selon la méthodologie décrite précédemment, les résultats sont fournis dans le tableau VIII.

Commentaires des résultats du tableau VIII :

1) Vins blancs et rosés :

Après 6 à 7 ans de stockage en cave thermorégulée à 10 - 12°C aucune précipitation tartrique (TCa ou THK) ne fut observable dans les vins blancs analysés (échantillons 1 à 5 du tableau VIII). Présentant des TSca et TSk inférieures aux seuils de stabilité souhaités [rappel : TSk souhaitable en vin blanc ou rosé < 12-13°C (VALLÉE, 1985 ; MAUJEAN et *al.*, 1985 ; CIVAM de la Région Corse, 1988 ; CIVAM de la Région Corse, 1989 ; VALLÉE et *al.*, 1990) ; TSca souhaitable en vin blanc ou rosé < 26 - 27°C], ils purent être annoncés stables et le furent. Le vin peut « résister » durant 20-25 jours à des degrés (états) de sursaturation pour le TCa équivalents à 31-32°C (exemple : vin rosé 1993 + 0,5 g/l de TCa dissous).

Selon les conditions de température et de durée de stockage, les TS à atteindre seront :

- absence de risque par rapport à un stockage vieillissement très long (10-12°C) et des expéditions pouvant soumettre le vin à une température de - 2°C durant plus d'un mois : TSca ≤ 26-27°C, TSk ≤ 12°C.

- « quasi absence » de risque par rapport à un stockage-vieillissement très long (10 - 12°C) et des expéditions pouvant soumettre le vin à une température de - 2°C durant 15 jours : TSca ≤ 32°C, TSk ≤ 12-13°C.

Pour les vins présentant, après stabilisation vis-à-vis du THK, des TSca ≥ 32°C et selon le niveau de stabilité désiré un traitement dit de contact avec du TCa sera alors à envisager.

Nous pouvons, sur 3 essais, visualiser l'action de la stabilisation tartrique vis-à-vis du THK sur les valeurs des TSk et TSca (essais 6-7, 8-9, 10-11 du tableau VIII) :

- TSk : de vins potentiellement instables, ils deviennent stables après traitement (stabilisation par traitement dit « de contact » à - 4°C avec ensemencement à raison de 4 g/l de THK),

- TSca : ce traitement a eu aussi pour effet une légère diminution des TSca (de 2 à 5°C) permettant à ces vins d'atteindre des TSca inférieures au seuil critique énoncé. Cet effet peut s'expliquer par la diminution d'ions tartrates du milieu suite aux précipitations de THK et par une cristallisation hétérogène induite de TCa par les cristaux de THK [cette dernière action est certainement faible (DEVRAINNE, 1965 ; ESSIEUX, 1968 ; XANS, 1970 ; CLAUSSE, 1972 ; ROBILLARD et *al.*, 1994)].

Il est à noter que pour tous les vins blancs, rosés, V.D.N. blancs que nous avons pu élaborer depuis 1987 et stabiliser efficacement par le froid (TSk ≤ 12-13°C), nous n'avons observé aucune précipitation que ce soit de THK ou de TCa lors de leur vieillissement en cave thermorégulée à 10-12°C. Une stabilisation spécifique et coûteuse vis-à-vis du TCa n'est donc pas toujours nécessaire. Au sein d'une exploitation des « sondages » sur vins après stabilisation tartrique ou sur de « vieux » vins de l'exploitation (1,2,3,... ans d'âge) peuvent être faits afin de se situer vis-à-vis de ce problème (mesures de TSca).

2) Vins rouges

Comme pour le THK, la stabilité tartrique des vins rouges vis à vis du TCa est plus complexe que pour les vins blancs et rosés de par la présence de polyphénols.

A titre indicatif, nous avons déterminé la TSca de quatre vins rouges (échantillons n° 12, 13, 14, 15 du tableau VIII) après stabilisation-clarification-mise en bouteilles. Comme pour le THK, les TSca des vins rouges sont supérieures à celles des vins blancs certainement dû à la présence de polyphénols.

Le pouvoir inhibiteur de cristallisation des polyphénols empêche, lors de stabilisation précoce (élevage court) sur vins rouges, l'atteinte de TSk ≤ 12-13°C qui leur assureraient une stabilité quasi parfaite par rapport aux contraintes thermiques que le vin peut raisonnablement subir (les TSk mesurées en sortie de passage au froid sont comprises entre 8 et 24°C et comprises majoritairement entre 16 et 22°C). Les polyphénols permettent donc une présence plus importante d'ions tartrate, bitartrate, potassium et calcium dans le milieu se traduisant alors par des TSca et TSk plus élevées que pour les vins blancs et rosés. La diminution de leur pouvoir inhibiteur de cristallisation dans le temps (polymérisation, floculation, condensation, précipitation de la matière colorante et autres macromolécules) fait que cette « protection » est à durée d'action limitée et tend à diminuer voire à disparaître dans le temps. Le vin, alors soumis à des degrés (états) de sursaturation identiques si la température de stockage est fixe, possède un domaine de sursaturation (ΔT) plus petit avec parfois présence de particules floculées pouvant être à l'origine de nucléations hétérogènes induites. La probabilité d'apparition de cristaux de THK ou de TCa sera alors augmentée, parfois jusqu'à la cristallisation. Celle-ci débute souvent sur l'interface bouchon vin (présence de microsites de nucléation, diminution du ΔG^* de la réaction de cristallisation), mais elle peut aussi débuter sur des précipités de matières colorantes ou dans la masse du vin, car n'oublions pas que nous sommes, à une température inférieure à la TS du vin, en zone de sursaturation et que, thermodynamiquement, le système tendra à évoluer vers la cristallisation. La polymérisation/floculation/précipitation de la matière colorante des vins rouges, phénomène naturel et quasi inéluctable, fait que les vins rouges stockés à 10-12°C durant des vieillissements très longs (> 3 ans) devraient avoir des TSk ≤ 14°C et TSca ≤ 35°C afin d'éviter l'apparition de cristaux de THK et/ou de TCa dans le milieu (recul 1 à 2 ans en cave thermorégulée à 10-12°C).

On peut se demander si une stabilité absolue vis-à-vis des précipitations tartriques, sur vins rouges destinés à un vieillissement prolongé, est nécessaire. De toute façon, elle ne doit pas s'obtenir au détriment de la qualité globale du vin : une stabilité en bouteilles de 2 - 3 ans vis-à-vis des précipitations de matières colorantes, du THK et du TCa est, par contre, nécessaire. Un élevage judicieux, des collages appropriés,

une stabilisation tartrique optimisée doivent permettre de stabiliser au mieux cette matière colorante et réduire les risques d'apparition précoce de cristaux de THK et/ou TCa.

Nous rappellerons ici les « règles » de stabilité que nous avons pu énoncer pour les vins rouges :

- cas d'un stockage long à 10-12°C (jusqu'à 2 ans) et d'un stockage court à - 2°C (1-2 mois) (CIVAM de la Région Corse, 1988 ; CIVAM de la Région Corse, 1989 ; VALLÉE et *al.*, 1990) :

- TSk ≤ 18°C (vins rouges légers : $IPT_{280} < 30$)
- TSk ≤ 20°C (vins rouges « semi-corsés »)
- TSk ≤ 22°C (vins rouges « corsés » : $IPT_{280} > 37$)

- dans le cas de vins rouges destinés à un vieillissement en bouteilles prolongé (supérieur à 2 ans) et pour lesquels une stabilité d'au moins 3 ans à 10-12°C est recherchée, les TSk à obtenir devront être, quelque soit le type de vin rouge, inférieures ou égales à 18°C (voire 16°C si possible pour les vins rouges légers) (CIVAM de la Région Corse, 1992 ; VALLÉE et *al.*, 1995) afin de garantir une certaine stabilité (2-3 voire 4 ans) au produit, et quand précipitations il y aura, elles resteront alors peu à moyennement importantes, ne gênant aucunement la dégustation du vin.

La recherche d'une stabilité tartrique parfaite peut exister (impératifs commerciaux,...), les vins rouges devront alors soit présenter des TSk égales ou inférieures aux températures de stockage-vieillissement (12-13°C en général), soit être stockés à une température supérieure ou égale à leur TSk.

L'apparition de troubles dus à la précipitation de la matière colorante et aux cristaux de THK font que l'apparition de cristaux de TCa restera une origine de trouble secondaire par rapport à ces deux phénomènes tant que TSca vins rouges ≤ 35°C.

VI — ÉTUDE COMPARATIVE DE LA STABILITÉ VIS-À-VIS DU THK ET DU TCA

Contrairement à sa stabilité vis-à-vis du THK, dont la température de stabilité pour des stockages-élevages très longs (supérieurs à 2 ans) peut-être estimée supérieure ou égale à TSk - 2°C (pour des TSk ≥ 14°C) (CIVAM de la Région Corse, 1988 ; CIVAM de la Région Corse, 1989 ; VALLÉE et *al.*, 1990), le vin a la capacité de rester stable et sursaturé en TCa (TSca moyenne de notre cave ≈ 20-23°C; T stockage ≈ 10-12°C; dTca ≈ 10-13°C) et de ne pas présenter de précipitation de TCa. Ceci peut s'expliquer par le fait que le degré (ou état) de sursaturation peut s'exprimer en terme de température (dT = TS-T stockage). Cette formulation nous est aisément accessible. Ou bien en terme de concentration [dC = C - Co, avec C = concentration réelle du soluté dans le vin et Co = concentration maximale théorique (saturation) à la même température] qui ne nous est pas aisément accessible. Pour un même degré (état) de sursaturation exprimé par dT (°C), le dC sera bien plus grand pour le THK que pour le TCa. Cela est lié à leurs solubilités différentes en milieu hydroalcoolique traduites, entre autre, par les pentes des courbes de solubilité qui furent, pour les 8 cas examinés, toujours plus importantes pour le THK que pour le TCa. Ainsi la probabilité de formation d'un nucleus de THK (pour un même dT) initialisant la réaction de cristallisation dans le domaine de sursaturation est bien plus grande que la probabilité de formation d'un nucleus de TCa pour une simple question d'ions présents. Le vin peut donc supporter des degrés de sursaturation (dT) plus élevés pour le TCa que pour le THK.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de mettre au point une méthodologie permettant de mesurer la température de saturation du vin vis-à-vis du TCa. Nous avons ensuite pu quantifier et « visualiser » son domaine de sursaturation pour un vin rosé (assimilable à un vin blanc). Il s'est avéré qu'il était deux fois plus important que pour le THK. De plus, la part des « colloïdes » dans celui-ci ne représente vraisemblablement que le 1/4 au maximum de sa largeur. La corrélation TSca mesurée et stockage au freezer à - 2°C durant un mois et/ou en cave thermorégulée à 10 - 12°C durant 0 à 7 ans, nous ont permis de déterminer des « règles » de stabilité pour le vin vis-à-vis de ce sel :

TSca limite < 26-27°C pour les vins blancs, rosés, et V.D.N. blancs,
TSca limite < 35°C pour les vins rouges (recul un an).

Par opposition à sa stabilité vis-à-vis du THK, le vin a la capacité de se sursaturer en TCa et de rester stable plusieurs années avec des degrés de sursaturation compris entre 8 et 12°C. Un tel comportement est certainement dû au fait qu'une légère sursaturation du vin en TCa en terme de concentration se traduit par un degré (état) de sursaturation très élevé exprimé en terme de température, découlant de la faible solubilité du TCa dans le vin.

Remerciement : Nous remercions Monsieur A. MAUJEAN pour sa lecture et ses remarques constructives.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

C.I.V.A.M. de la Région Corse, 1988. *Essais de vinification 1986/1987, Étude générale, Chapitre III (paramètres relatifs à la stabilité vis-à -vis des précipitations tartriques)*, 47-74.

C.I.V.A.M. de la Région Corse, 1989. *Méthodologie permettant de prévoir la stabilité tartrique des vins* (note de synthèse),

C.I.V.A.M. de la Région Corse, 1992. *Influence de la macération beaujolaise sur vins rouges de Niellucciu*, 18-19.

C.I.V.A.M. de la Région Corse, 1992. *Influence de la durée de cuvaison sur la qualité des vins rouges*, 21-22.

CLAUSSE Danièle, 1972. Contribution à l'étude de la surfusion et de la sursaturation des solutions aqueuses de chlorure d'ammonium, *Thèse Doctorat ès Sciences Physiques*, Faculté des Sciences de Pau.

DEVRAINNE J., 1965. I. Cristallisation des solutions sursaturées en présence de germes. Le problème de la formation de centres de cristallisation différents de l'ensemencement. Cas du nitrate de potassium, II. Propositions données par la faculté, *Thèse Doctorat ès Sciences Physiques*, Faculté des Sciences de l'Université de Lille.

LESSIEUX J.C., 1968. I. Recherche sur la vitesse de cristallisation des solutions aqueuses de NaCl et KCl saturées des deux sels à 10°C et 80°C, II. Propositions données par la faculté, *Thèse Doctorat ès Sciences Physiques*, Faculté des Sciences de Paris.

MAUJEAN A., SAUSY L. et VALLÉE D., 1985. Détermination de la sursaturation en bitartrate de potassium d'un vin ; quantification des effets colloïdes protecteurs, *Rev. Fr. Œno.*, n° 100, 39-49.

MAUJEAN A., VALLEE D. et SAUSY L., 1986. Influence de la granulométrie des cristaux de tartre de contact et des traitements et collages sur la cinétique de cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins blancs, *Rev. Fr. Œno.*, n° 104, 34-41.

ROBILLARD B., BADOUAL S. et DUTEURTRE B., 1994. Stabilisation de vins d'assemblage champenois vis-à-vis du tartrate de calcium et du bitartrate de potassium, *Rev. Fr. Œno.*, n°145, 19-25.

VALLÉE D., 1985. Contribution à l'étude de la cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins, *Rapport de D.N.O.*, Faculté des Sciences, Reims.

VALLÉE D., BAGARD A., BLOY C., BLOY P. et BOURDE L., 1990. Appréciation de la stabilité tartrique des vins par la température de saturation - Influence du facteur temps sur la stabilité (durée de stockage), *Rev. Fr. Œno.*, n°126, 51-61.

VALLÉE D., BAGARD A., SALVA G., RAOULX-PANTALACCI N., BOURDE L., LAVERGNE C., SERPENTINI M.J. et ALBERTINI M., 1995. *Essai d'amélioration de la couleur et de la charpente tannique des vins rouges de Sciaccarellu par assemblage avec d'autres variétés (Syrah, Mourvèdre, Niellucciu, grenache)*, Étude C.I.V.A.M. de la Région Corse, 20-22.

XANS P., 1970. Contribution à l'étude de la surfusion et de la sursaturation des solutions salines aqueuses, *Thèse Doctorat ès Sciences Physiques*, Faculté des Sciences de Pau.

Manuscrit reçu le 15 mai 1995 ;
accepté pour publication le 15 septembre 1995