Connaissance Vigne Vin, 1979, **13**, N° 2, 149-169.

PREVENTION DES PRECIPITATIONS TARTRIQUES DANS LES VINS PAR LE PROCEDE PAR CONTACT

J. BLOUIN *, G. GUIMBERTEAU *** et P. AUDOUIT **

Chambre d'Agriculture de la Gironde *
Fédération des Centres d'Etudes et d'Informations Œnologiques de la Gironde **
13, rue Foy, 33082 Bordeaux Cedex (France)

*** Station Agronomique et Œnologique, Université de Bordeaux II
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (France)

INTRODUCTION

Les dépôts de sels tartriques dans les vins en bouteilles demeurent l'accident de la limpidité le plus redouté. De telles précipitations sont habituellement retardées par l'addition d'acide métatartrique ou prévenues par une stabulation des vins, de plus ou moins longue durée, à basse température. Le premier procédé a une efficacité limitée dans le temps, le second est complexe, coûteux, lent et pas toujours totalement efficace.

MULLER-SPATH (1977) a décrit une nouvelle méthode de stabilisation des vins vis-à-vis des précipitations de bitartrate de potassium, le procédé par contact. Cette technique consiste à ajouter au vin, amené à une température voisine de 0 °C, une quantité importante de bitartrate de potassium, à agiter le milieu puis à séparer l'ensemble des cristaux apportés et formés. Il y aurait rupture de l'état de sursaturation du bitartrate de potassium suivie d'une précipitation complète et disparition de l'état de sursaturation. RHEIN (1977), POSTEL et PRASCH (1977) ont appliqué cette méthode à divers vins allemands.

Ce travail se propose de tester l'efficacité du procédé par contact sur les vins blancs et les vins rouges girondins. Dans une première partie nous précisons les différentes conditions (quantité et qualité du bitarre de potassium, temps de contact, agitation) qui peuvent avoir une influence sur la stabilité obtenue. Dans une deuxième partie nous comparons le procédé par contact à la technique classique de stabulation à basse température.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

I. — Techniques expérimentales

A. — *Essais de laboratoire*

Dans un erlenmeyer de 500 ml, plongé dans un bain de glace fondante,

on place 250 ml de vin à traiter. Lorsque la température du vin à traiter atteint environ + 0 °5 C on introduit le bitartrate de potassium. On maintient les cristaux en suspension, par une vive agitation, pendant toute la durée de l'essai. Les échantillons de vin, prélevés à différents moments du traitement, sont immédiatement filtrés sur membrane d'esters de cellulose de porosité 0,65 µm.

B. — *Essais industriels*

Le vin à traiter est refroidi vers 0, + 1 °C, additionné de bitartrate de potassium et maintenu agité par pompage continu en circuit fermé ; le traitement est effectué en cuve isotherme. Après le temps d'action choisi, on arrête le pompage et on laisse sédimenter les cristaux. Le vin est ensuite soutiré et filtré. Les échantillons pour analyses sont filtrés soit sur plaque cellulose-amiante soit sur membrane d'esters de cellulose de porosité 0,65 µm. Dans de nombreux cas, sur un échantillons de vin traité et filtré, on effectue un test de tenue pendant vingt jours à — 4, — 5 °C.

II. — **Méthodes analytiques**

L'acide tartrique est dosé soit par la méthode colorimétrique de Rebelein modifiée par Vidal et Blouin (BLOUIN, 1977), soit par précipitation par la méthode au racémate de calcium de Kling-Sudraud (RIBÉREAU-GAYON et *al.*, 1972).

Le *potassium* et le *calcium* sont déterminés par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Les *anthocyanes* sont dosées par la méthode par acidification de Puissant.

La *filtrabilité* est déterminée par filtration sur membrane d'esters de cellulose de porosité 0,45 µm.

III. — **Calcul des produits de solubilité du bitartrate de potassium et du tartrate neutre de calcium**

BERG et *al.* (1958 et 1971), PILONE et BERG (1965), ont montré que le produit de solubilité du bitartrate de potassium est une caractéristique qui permet d'apprécier la stabilité des vins vis-à-vis des précipitations de bitartrate de potassium d'une façon plus nette que le simple examen des teneurs en acide tartrique et en potassium. En effet, le produit de solubilité du bitartrate de potassium fait intervenir à la fois la concentration en potassium et en bitartrate de potassium.

Par analogie nous avons déterminé le produit de solubilité du tartrate neutre de calcium.

Pour simplifier nous utilisons les notations suivantes :

acide tartrique = H_2T
ion bitartrate = HT^-
ion tartrate = T^{--}

Toutes les données s'expriment en millimolécules.

Pour nos calculs, nous avons adopté les valeurs de constantes de dissociation de l'acide tartrique données par BERG et *al.* (1971) ; elles sont déterminées pour une solution d'acide tartrique dans l'éthanol à 12 p. 100. Elles sont les suivantes :

$$K_1 = 9{,}198 \times 10^{-4} = 10^{-3{,}03} ; \quad pK_1 = 3{,}0363$$

$$K_2 = 5{,}702 \times 10^{-5} = 10^{-4{,}4} ; \quad pK_2 = 4{,}2440$$

A. — *Calcul du produit de solubilité du bitartrate de potassium (C.P.)*

$$C.P. = [K^+] \times [HT^-]$$

avec

$$HT^- = [H_2T \text{ total}] \times [HT^- \text{ p. } 100 \ H_2T \text{ total}]$$

En faisant intervenir les deux constantes de dissociation de l'acide tartrique, K_1 et K_2, nous pouvons écrire :

$$H_2T \overset{K_1}{\rightleftharpoons} HT^- + H^+ \quad \text{soit } K_1 = \frac{[H^+]\,[HT^-]}{[H_2T]}$$

$$HT^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} T^{--} + H^+ \quad \text{soit } K_2 = \frac{[H^+]\,[T^{--}]}{[HT^-]}$$

$$\text{d'où } [H_2T] = \frac{[H^+]\,[HT^-]}{K_1} \text{ et } [T^{--}] = \frac{K_2\,[HT^-]}{[H^+]}$$

$$\text{et} \quad HT^- \text{ p. } 100 \ H_2T \text{ total} = \frac{[HT^-] \times 100}{[H_2T] + [HT^-] + [T^{--}]}$$

$$HT^- \text{ p } 100 = \frac{[HT^-] \times 100}{\dfrac{[H^+]\,[HT^-]}{K_1} + [HT^-] + \dfrac{K_2\,[HT^-]}{[H^+]}} = \frac{1}{\dfrac{[H^+]}{K_1} + 1 + \dfrac{K_2}{[H^+]}} \times 100$$

et en remplaçant $[H^+]$ par le pH

$$HT^- \text{ p. } 100 = \frac{1}{\dfrac{10^{-pH}}{K_1} + 1 + \dfrac{K_2}{10^{-pH}}} \times 100$$

Cette équation un peu complexe peut se manipuler selon trois procédures :

1°) Calculer, et tracer, une fois pour toutes les pourcentages HT— (et T——) en fonction du pH.

2°) Utiliser la réglette abaque distribuée par Wine Advisory Board, 717 Market Street, San Francisco, Californie 94103, USA.

3°) Calculer HT p. 100 et (C.P.) pour chaque cas à l'aide d'une calculatrice électronique de poche programmable.

Nous donnons dans le tableau I le pourcentage d'acide tartrique sous forme de bitartrate ou de tartrate pour différentes valeurs de pH.

TABLEAU I

Pourcentage d'acide tartrique sous forme d'ion bitartrate (p. 100 HT—) ou de tartrate (p. 100 T——) en fonction du pH.

pH	p. 100 HT^-	p. 100 T^{--}	pH	p. 100 HT^-	p. 100 T^{--}
2,80	36,24	1,30	3,35	61,99	7,91
2,85	38,82	1,57	3,40	63,45	9,09
2,90	41,43	1,88	3,45	64,66	10,39
2,95	44,04	2,24	3,50	65,61	11,83
3,00	46,64	2,66	3,55	66,28	13,41
3,05	49,19	3,15	3,60	66,66	15,13
3,10	51,67	3,71	3,65	66,75	17,00
3,15	54,05	4,35	3,70	66,55	19,02
3,20	56,30	5,09	3,75	66,05	21,18
3,25	58,39	5,92	3,80	65,27	23,48
3,30	60,29	6,86			

B. — *Calcul du Produit de solubilité du tartrate neutre de calcium (C.Ca.)*

$$C.Ca. = [Ca^{++}] \times [T^{--}]$$

$$\text{avec } T^{--} = [H_2T \text{ total}] \times [T^{--} \text{ p. 100 } H_2T \text{ total}]$$

$$\text{nous avons } [T^{--}] = \frac{K_2 [HT^-]}{[H^+]}$$

$$\text{Donc } T^{--} \text{ p. 100 } H_2T = \frac{K_2}{[H^+]} \times \frac{1}{\frac{10^{-pH}}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{10^{-pH}}} \times 100$$

$$T^{--}\ p.\ 100 = HT^{-}\ p.\ 100 \times \frac{K_2}{10^{-pH}}$$

Cette dernière équation et le produit de solubilité du tartrate neutre de calcium peuvent être calculés soit à l'aide d'un graphique, soit à l'aide d'une calculatrice.

C. — *Exemple de calcul*

Acide tartrique	:	1500 mg/l soit 10 millimoles
Potassium	:	780 mg/l soit 20 millimoles
Calcium	:	100 mg/l soit 2,5 millimoles
pH	:	3,20

Dans cet exemple, le pourcentage d'acide tartrique sous forme d'ion bitartrate (p. 100 HT^-) est égal à 56,3 et le pourcentage d'acide tartrique sous forme de tartrate (p. 100 T^{--}) est égal à 5,1.

d'où C.P. $= (20 \times 10^{-3}) \times (10 \times 10^{-3}) \times 0{,}563 = 11{,}26 \times 10^{-5}$

C.Ca. $= (2{,}5 \times 10^{-3}) \times (10 \times 10^{-3}) \times 0{,}051 = 12{,}72 \times 10^{-7}$

Remarque : pratiquement les valeurs de C.P. varient de 2 à 40 $\times 10^{-5}$ et les valeurs de C.Ca. de 10 à 60 $\times 10^{-7}$. Pour simplifier, dans ce travail, nous donnerons les résultats en C.P. $\times 10^5$. et en C.Ca. $\times 10^7$.

RESULTATS

I. — Etude de la réaction de précipitation

A. — *Variation de la réaction au cours du temps*

Un vin blanc sec amené à 0 °C est traité par 4 g de bitartrate de potassium par litre. Il est maintenu agité pendant cinq heures. Des échantillons sont prélevés au cours du traitement. On mesure le pH, on dose l'acidité totale, l'acide tartrique, le potassium, le calcium et on calcule les valeurs des C.P. et C.Ca.

Au cours du traitement, la valeur du pH et les teneurs en acidité totale et en calcium ne varient pas.

On assiste à une diminution, rapide pendant la première heure, puis plus lente, des teneurs en acide tartrique et en potassium ; les valeurs des C.P. et C.Ca. diminuent également. La figure I rend compte de l'allure du phénomène.

Le palier de la réaction est à peu près atteint au bout de trois heures mais l'évolution continue lentement jusqu'à la cinquième heure, terme de notre essai.

Le vin traité présente, par rapport au témoin, une nette amélioration de la filtrabilité (+ 110 p. 100).

Au bout de cinq heures, les diminutions sont de 33 p. 100 pour l'acide tartrique, de 13 p. 100 pour le potassium, de 42 p. 100 pour le C.P. et de 33 p. 100 pour le C.Ca.

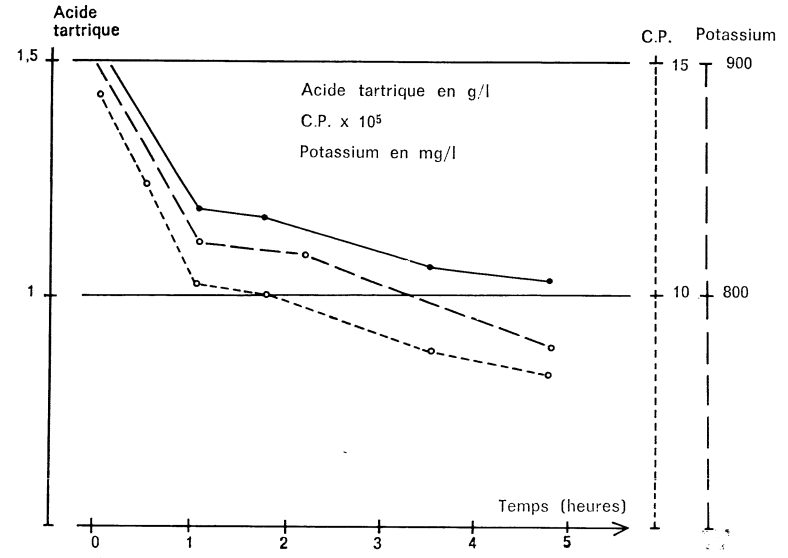


Fig. 1. — Evolution du potassium, de l'acide tartrique et produit de solubilité du bitartrate de potassium (C.P.) en fonction du temps de contact avec 4 g de bitartrate de potassium par litre.

B. — *Influence de l'agitation*

Un vin blanc sec amené à 0 °C est additionné de 4 g de bitartrate de potassium par litre et réparti en deux lots. Dans de premier lot les cristaux sont maintenus en suspension par agitation ; le second est conservé sans agitation. Au bout de quatre heures des échantillons sont prélevés et filtrés. On détermine comparativement la teneur en acide tartrique, potassium, calcium et les valeurs des C.P. et C.Ca. Les résultats sont donnés tableau II.

TABLEAU II

Influence de l'agitation, sur les variations de quelques constituants du vin traité par le procédé par contact
(Bitartrate de potassium, 4 g/l ; température, 0 °C)

Conditions essayées	Acide tartrique (g/l)	Potassium (mg/l)	Calcium (mg/l)	C.P. x 10^5	C.Ca. x 10^7
Vin témoin	1,58	920	92	15,1	17,6
Vin traité avec agitation	1,17	805	92	9,8	13,1
Vin traité sans agitation	1,38	870	92	12,5	15,4

La diminution de l'acide tartrique, du potassium et des valeurs des C.P. et C.Ca. est plus importante lorsqu'on maintient en suspension des cristaux de bitartrate de potassium que lorsque le vin n'est pas agité. La teneur en calcium reste stable.

C. — *Influence de la quantité de bitartrate de potassium utilisé*

Le tableau III montre l'effet croissant de la quantité de bitartrate de potassium utilisée sur la diminution de l'acide tartrique, du potassium et de la valeur du C.P. La diminution est très nette jusqu'à 4 g/l mais elle se poursuit lentement pour des quantités plus élevées.

TABLEAU III

Influence de la quantité de bitartrate de potassium utilisée par le procédé par contact sur la variation des teneurs en acide tartrique, potassium et sur la valeur du C.P.
(Température 0 °C ; agitation continue).

	Acide tartrique (g/l)	Potassium (mg/l)	C.P. X 10^5
Vin témoin	1,58	920	15,1
+ 1 g/l	1,11	808	9,3
+ 2 g/l	1,03	794	8,5
+ 4 g/l	0,93	785	7,6
+ 8 g/l	0,78	754	6,2

Sur le plan pratique, conformément aux indications de MULLER-SPATH (1977) une quantité de 4 g de bitartrate de potassium par litre semble satisfaisante.

D. — *Influence de la qualité du bitartrate de potassium*

L'action du bitartrate de potassium peut être liée, a priori, à la finesse des cristaux. Nous avons effectué une étude granulométrique sommaire (soit par tamisage à 50 et 200 µm et pesées, soit par numération d'une suspension de cristaux dans l'éthanol à la cellule de Malassez) de différents produits commerciaux ou préparés à notre demande. Ces différents produits ont été utilisés sur un même vin. Les résultats sont donnés dans le tableau IV. Malgré des différences granulométriques importantes, les écarts d'efficacité sont réduits sauf pour le produit de laboratoire recristallisé (N° 3) qui est peu actif.

Un autre essai, comparant trois produits industriels très différents, a donné des résultats pratiques identiques sur un vin rouge (C.P. x 10^5 = 31,2, 30,0 et 31,8) et sur un vin blanc (C.P. x 10^5 = 12,3, 11,1 et 12,3).

TABLEAU IV

Influence des caractéristiques du bitartrate de potassium utilisé par le procédé par contact sur les variations des teneurs en acide tartrique, potassium et sur la valeur du C.P. des vins traités.

Vin témoin { Acide tartrique (g/l) = 1,53 ; Potassium (mg/l) = 900 ; C.P. x 10^5 = 14,3

Caractéristiques des bitartrates de potassium						Acide tartrique (g/l)	Potassium (mg/l)	C.P. X 10^5
N° des échantillons	Origine	Observations sur la préparation	Taille des cristaux					
			> 200 µm % en poids	> 50 µm % en nombre	< 10 µm % en nombre			
1	A	sans traitement	2	16	49	0,89	782	7,2
2	B	sans traitement	0,5	3	69	0,86	776	6,9
3	C	recristallisé	11	61	26	1,02	810	8,6
4	C	tamisé 50-200 µ m	0	100	—	0,91	807	7,6
5	C	tamisé < 50 µ m	0	0	—	0,96	820	8,2
6	D	sans traitement	57	11	70	0,95	802	7,9
7	D	broyé	—	—	—	0,91	789	7,5
8	D	2 broyages tamis moyen	—	—	—	0,97	785	7,9
9	D	2 broyages tamis fin	—	—	—	0,95	796	7,9

A : Produit commercial purifié (France) ; B : Produit commercial brut (France) ; C : Produit de laboratoire ;
D : Produit commercial brut (France).

E. — *Réutilisation du bitartrate de potassium*

Au laboratoire, sur un vin blanc sec de 1977 et sur un vin rouge de 1977, nous avons effectué, avec deux bitartrates de potassium d'origine différente (un produit industriel provenant de la République Fédérale d'Allemagne et un produit de récupération broyé d'origine française), l'expérimentation suivante :

Le vin amené à 0 °5 ± 0 °5, additionné de 4 g de bitartrate de potassium par litre est soumis à une vive agitation pendant quatre heures. Après ce temps de contact on laisse sédimenter les cristaux. Le vin est immédiatement filtré et analysé. Les cristaux sont récupérés et utilisés pour un nouveau traitement. On effectue ainsi onze traitements successifs en utilisant les cristaux récupérés à partir du traitement précédent.

Avec une des deux qualités du bitartrate de potassium on effectue un essai parallèle consistant à incorporer à chaque nouveau traitement 25 p. 100 des cristaux broyés.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux V et VI. L'efficacité est sensiblement la même pour les deux qualités du bitartrate de potassium et l'addition de cristaux broyés n'apporte aucune amélioration.

Pour le vin blanc sec, la diminution de la teneur en acide tartrique est identique pour les onze traitements. La diminution de la teneur en potassium est semblable pour les neuf premiers traitements, par la suite, la diminution est plus faible. Le produit de solubilité du bitartrate de potassium indique que la stabilité des vins obtenus au 10e et 11e traitement est moins bonne que pour les autres.

Pour le vin rouge la quantité d'acide tartrique éliminée commence à diminuer à partir du 2e ou 3e traitement ; elle est très faible pour le 10e et 11e traitement. L'élimination du potassium n'est significative que pour les quatre premiers traitements. La valeur des produits de solubilité du bitartrate de potassium montrent que la stabilité des vins traités diminue à partir du 3e traitement.

EN CONCLUSION, les deux produits testés conduisent à des résultats semblables. Ils peuvent être utilisés deux fois pour les vins rouges et cinq à huit fois pour les vins blancs sans perte d'efficacité.

F. — *Influence de la filtration.*

Au chai, en mars 1979, nous avons comparé les effets de différentes filtrations sur l'efficacité du traitement par contact sur cinq vins jeunes de la récolte 1978 (3 vins blancs secs et 2 vins rouges). Les conditions du traitement étaient les suivantes : température, 0 °5 C ± 0 °5 C ; 4 g de bitartrate de potassium par litre ; agitation pendant huit heures.

TABLEAU V

Evolution de l'efficacité du traitement par contact, pour un vin blanc sec, en fonction de la réutilisation du bitartrate de potassium

Vin témoin

Acidité totale	5,15	Potassium (mg/l) ..	889
pH	3,27	C.P. x 10^5	22,83
Acide tartrique (g/l) .	2,54		

	Température	Bitartrate de potassium n° 1 sans addition de produit					Bitartrate de potassium n° 1 + 1 g/l à chaque traitement					Bitartrate de potassium n° 2 sans addition de produit neuf				
		Acidité Totale	pH	Acide tartrique	Potassium	C.P x 10^5	Acidité totale	pH	Acide tartrique	Potassium	C.P. 10^5	Acidité totale	pH	Acide tartrique	Potassium	C.P x 10^5
1	0°5 ± 0°5	4,95	3,19	1,79	689	11,77	5,00	3,19	1,81	689	11,90	5,00	3,15	1,83	656	11,08
2	»	4,90	3,04	1,81	689	10,37	4,95	3,06	1,83	689	10,70	4,95	3,03	1,70	656	9,18
3	»	4,95	3,09	1,98	722	11,87	4,95	3,09	1,74	689	10,48	4,85	3,10	1,83	678	10,77
4	»	4,80	3,08	1,81	689	10,80	4,70	3,11	1,70	656	9,94	4,70	3,11	1,78	667	10,58
5	»	4,80	3,08	1,81	700	10,97	4,80	3,13	1,71	689	10,69	4,75	3,08	1,75	689	10,44
6	»	4,80	3,20	1,91	722	13,26	4,80	3,18	1,85	689	12.07	4,90	3,22	1,92	689	12,92
7	—3° ± 1°	4,65	3,17	1,68	644	10.16	4,70	3,17	1,59	644	9,62	4,70	3,17	1,62	644	9,80
8	0° + 1°	4,75	3,17	1,70	667	10,65	4,75	3,17	1,66	667	10,40	4,80	3,17	1,71	667	10,71
9	0°5 ± 0°5	4,75	3,20	1,78	700	11,98	4,70	3,19	1,60	667	10,18	4,75	3,19	1,72	689	11,31
10	»	4,80	3,19	1,87	763	13,61	4,80	3,19	1,89	740	13,35	4,80	3,19	1,85	734	12,96
11	»	4,80	3,18	1,92	763	13,87	4,70	3,18	1,67	716	11,32	4,65	3,21	1,67	734	11,68

TABLEAU VI

Evolution de l'efficacité du traitement par contact, pour un vin rouge, en fonction de la réutilisation du bitartrate de potassium.

Vin témoin { Acidité totale ..... 4,30 ; pH ..... 3,58 ; Acide tartrique (g/l) . 2,65 } Potassium (mg/l) .. 1167 ; C.P. x 10^5 35,16

	Température	Bitartrate de potassium n° 1 sans addition de produit neuf					Bitartrate de potassium n° 1 + 1 g/l à chaque traitement					Bitartrate de potassius n° 2 sans addition de produit neuf				
		Acidité totale	pH	Acide tartrique	Potassium	C.P. 10^5	Acidité totale	pH	Acide tartrique	Potassium	C.P. 10^5	Acidité totale	pH	Acide tartrique	Potassium	C.P. 10^5
1	0°5 ± 0°5	3,85	3,46	1,89	1022	21,41	3,90	3,47	1,88	1022	21,36	4,00	3,43	1,84	956	19,30
2	»	3,85	3,37	2,01	1022	21,97	3,90	3,33	1,82	1000	19.07	3,95	3,32	1,87	967	18,84
3	»	4,00	3,36	2,05	1067	23,28	3,95	3,36	1,99	1033	21,88	4,00	3,36	2,12	1033	23.31
4	»	3,80	3,38	2,00	1056	22,69	3,80	3,37	2,00	1078	23,06	3,85	3,37	2,03	1056	22,92
5	»	3,90	3,37	2,16	1122	25,92	3,95	3,36	1,94	1100	11,24	3,90	3,34	2,07	1111	24,23
6	»	3,95	3,40	2,22	1111	26,73	3,90	3,40	2,17	1089	25.62	3,95	3,37	2,06	1078	23,75
7	—°3 ± 1°	3,75	3,43	1,65	1011	18,30	3,80	3,45	1,76	1044	20,30	3,80	3,45	1,85	1022	20,89
8	0° ± 1°	3,80	3,49	1,94	1089	23,62	3,80	3,46	1,84	1067	21,76	3,85	3,48	2,06	1100	25,27
9	0°5 ± 0°5	3,90	3,49	2,07	1133	26,22	3,85	3.50	1,97	1111	24,53	3.85	3,45	1,99	1133	24.91
10	0°5 ± 0°5	4,05	3,47	2,46	1167	31,92	4,05	3,48	2,47	1156	31,84	3,90	3,50	2,39	1144	30,65
11	»	4,00	3,49	2,38	1167	31,05	3,90	3,50	2,37	1189	31,59	3,90	9,50	2,31	1178	30,50

On observe les résultats moyens ci-après :

	C.P. x 10^5
Avant traitement	19,9
Sans filtration	16,6
Avec filtration :	
— terre d'infusoires (hyflosupercel)	16,5
— plaque (Seitz K_7)	15,1
— membrane (millipore 0,45 µm)	15,1

Sur cette série de vins le traitement par contact a des effets relativement limités.

La filtration améliore légèrement les résultats, mais de façon non significative (analyse de variance) ; il en est de même avec une double filtration.

La filtration des vins avant traitement par contact demeure cependant obligatoire pour faciliter la sédimentation des cristaux de bitartrate de potassium et éviter leur pollution par les troubles organiques en suspension dans le vin.

II. — **Comparaison entre le procédé par contact et la stabulation au froid**

A. — *Essais de laboratoire*

Pour seize vins blancs et onze vins rouges, nous avons comparé :

— traitement par contact : 0,5 °C (±0 °5 C) ; 4 h ; agitation permanente,

— traitement par stabulation : — 4 °C ; 14 jours ou 21 jours.

Dans tous les cas, les vins étaient préalablement filtrés très soigneusement pour permettre une meilleure précipitation des sels de l'acide tartrique.

Pour tous les échantillons nous avons déterminé l'acidité totale le pH, l'acide tartrique, le potassium et le calcium ; pour certains vins nous avons déterminé la filtrabilité ; pour les vins rouges nous avons déterminé la teneur en anthocyanes. Les nombreuses données obtenues ont permis d'effectuer une analyse de variance pour les éléments les plus intéressants.

L'examen des résultats moyens (tableau VII) et les analyses de variance (tableau VIII) effectués en télétraitement sur IBM 360/176 par programme BASIC spécifique, permet de dégager plusieurs observations :

— Dans la majorité des cas, le procédé par contact aboutit à des vins ayant des teneurs en acide tartrique, en potassium et une valeur du produit de solubilité du bitartraite de potassium inférieure à celles obtenues par stabulation. C'est le cas 22 fois sur 27 pour le produit de solubilité du bitartrate de potassium, dont 15 fois sur 16 avec 14 jours de stabulation et 7 fois sur 11 avec 21 jours de stabulation.

TABLEAU VII

Résultats comparés des traitements par stabulation à — 4° C et par contact. (Valeurs moyennes pour 5 à 10 essais).

Nombre d'essais	N° série		totale Acidité (g H_2SO_4 par l)	pH	Acide tartrique (g/l)	Potassium (mg/)	Calcium (mg/)	C.P. X10^5	Filtrabilité	Anthocyanes (mg/)
6	R 1	Témoin	3,63	3,64	1,58	1166	87	20,3	100	226
		14 jours à —4 °C	3,71	3,63	1,46	1144	87	18,4	—	207
		contact	3,75	3,64	1,33	1072	84	15,6	113	190
10	B 1	Témoin	—	3,17	1,70	732	97	12,3	100	—
		14 jours à —4 °C	—	3,18	1,69	725	97	12,5	103	—
		contact	—	3,17	1,35	649	97	9,7	129	—
5	R 2	Témoin	3,38	3,51	1,63	928	63	16,7	—	—
		21 jours à —4 °C	3,37	3,51	1,50	872	68	14 4	—	—
		contact	3,34	3,51	1,41	836	68	12,7	—	—
6	B 2	Témoin	4,58	3,23	1,76	651	82	11	—	—
		21 jours à —4 °C	4,55	3,23	1,56	629	80	9,3	—	—
		contact	4,48	3,24	1,63	608	80	12,1	—	—

— Les analyses de variances montrent que le traitement par contact a toujours une effet significatif par rapport au témoin quant au produit de solubilité du bitartrate de potassium, au potassium et, pour 3 essais sur 4, pour l'acide tartrique. La différence entre traitement par stabulation et par contact n'est significative, pour le produit de solubilité du bitartrate de potassium, que dans un cas (essai B.1).

TABLEAU VIII

Analyse de variance des résultats après traitement par stabulation à — 4 °C (S) ou par contact (C) ; le témoin est noté (T)

		Acidité totale	Acide tartrique	Potassium	C.P.	Anthocyanes
R. 1	T / S	0	0	0	0	+
	T / C	0	+	+ +	+ +	+ +
	S / C	0	0	+ +	0	+
B. 1	T / S	—	0	0	0	—
	T / C	—	+ +	+ +	+ +	—
	S / C	—	+ +	+ +	+ +	—
R. 2	T / S	—	0	+ +	+	—
	T / C	—	+ +	+ +	+ +	—
	S / C	—	0	+	0	—
B. 2	T / S	—	0	0	+	—
	T / C	—	0	+	+	—
	S / C	—	0	0	0	—

0 = pas de différence significative

\+ = différence significative à 95 p. 100

\+ + = différence significative à 99 p. 100

— = calcul non effectué

— Les variations des taux de calcium sont toujours très faibles et inférieures aux incertitudes analytiques. Les variations significatives parfois observées pour le produit de solubilité du tartrate neutre de calcium découlent essentiellement des variations de l'acide tartrique.

— L'analyse enzymatique de l'acide malique des vins témoins et traités par contact de la série B.1 ne montre qu'une variation moyenne très faible sans signification statistique.

— Les variations de la filtrabilité et de la teneur en anthocyanes sont à interpréter avec prudence. Les effets « secondaires » du froid sont souvent

très importants sur le plan pratique (stabilisation, assouplissement ...) mais dépendent largement d'autres facteurs (collages, filtrations, âge du vin ...).

— Le froid n'a au cours de nos essais qu'une action très faible ou nulle sur l'acidité totale et le pH des vins. Cette action ne peut être importante que pour les vins très jeunes, riches en bitartrate de potassium immédiatement après la fermentation.

B. — *Essais au chai*

Nous avons comparativement traité par contact et par stabulation à — 4°5C pendant des durées variables six vins de la récolte 1977. Dans certains cas, nous avons après ces premiers traitements conservés les vins 20 jours à — 4°5 C pour nous assurer de leur stabilité. Nous avons ainsi réalisé six essais distincts résumés dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Variations de l'acide tartrique, du potassium et du C.P. pour six vins traités au chai par contact et par stabulation.

N° de l'essai	Teneur initiale *	Variations en pourcentage après traitement		
		Contact 4 heures	Stabulation 10 jours	Stabulation 20 jours
		Acide tartrique		
1	1,66	— 11	— 11	— 27
2	1,66	— 51	— 29	— 27
3	1,10	— 21	— 21	—
4	1,91	— 34	— 0	—
5	2.12	— 38	— 0	—
6	1,13	— 31	— 0	— 35
		Potassium		
1	1544	— 1	— 5	— 17
2	1544	— 19	— 16	— 17
3	1200	— 6	— 2	—
4	691	— 4	— 0	—
5	745	+ 8	— 0	—
6	926	— 9	+ 5	— 5
		C.P. $\times 10^5$		
1	28,4	— 12	— 15	— 40
2	28,4	— 61	— 40	— 40
3	15,5	— 34	— 41	—
4	13,1	— 43	+ 2	—
5	16,3	— 52	+ 2	—
6	11,7	— 38	+ 4	— 38

* La teneur initiale en acide tartrique est exprimé en g par l, celle du potassium en mg par l.

Essai N° 1 : vin rouge, collé à la gélatine et filtré sur terre d'infusoires; traité six semaines après la fin de la fermentation.

Essai N° 2 : même vin rouge que pour l'essai N° 1 mais il a subi un collage supplémentaire à la gélatine et à la bentonite; traité cinq mois après la fin de la fermentation.

Essai N° 3 : vin rouge traité neuf mois après la fin de la fermentation.

Essai N° 4 : vin rouge préalablement traité au froid 8 jours à 4° 5 C. Essais effectués neuf mois après la fin de la fermentation.

Essai N° 5 : vin rouge traité selon le même schéma que le vin rouge de l'essai N° 4.

Essai N° 6 : vin blanc sec filtré sur terre d'infusoires; traité quatre mois après la fin des fermentations.

Dans tous les cas le traitement par contact, pendant 4 h vers 0 °C, a un effet très favorable sur la diminution de l'acide tartrique (— *11 à — 51 p. 100*), plus faible sur le potassium (+ *8 à — 14 p. 100*) et très important sur la baisse de la solubilité globale du bitartrate de potassium, exprimée par le C.P. (— *12 à — 61 p. 100).*

Comparativement au traitement par stabulation, de 10 jours à — 4,5 °C, le procédé par contact est toujours plus efficace, ou au moins équivalent *(essai n° 1).* La stabulation de 20 jours à — 4,5 °C est parfois une peu plus efficace que le traitement par contact.

Certains échantillons traités par contact ou stabulation de 10 jours ont été replacés 20 jours à — 4,5 °C *(essais n^{os} 1, 2 et 6).* On observe les résultats suivants pour le C.P. (Tableau X).

TABLEAU X

Effet d'une stabulation complémentaire de 20 jours à -4,5° C (B) sur les vins préalablement traités (A)
Les chiffres représentent les valeurs de C.P. × 105

N° de l'essai	Essai N° 1		Essai N° 2		Essai N° 6	
	A	B	A	B	A	B
Contact 4 h	25,0	16,5	11,1	12,6	7,2	5,8
Stabulation 10 jours	24,0	18,8	17,1	12,7	12,2	6,1
Stabulation 20 jours	17,1	—	17,1	—	7,2	—

Pour les essais n^{os} 1 et 6, le traitement complémentaire aboutit à une bonne stabilisation correspondant approximativement à un seul traitement de 20 jours à — 4,5 °C. Pour l'essai 2, le traitement supplémentaire entraîne une nouvelle précipitation très appréciable.

Il se confirme donc que la précipitation complète du bitartrate de potassium est une opération longue et complexe, difficilement complète.

Dans tous les essais, les variations de la teneur en calcium sont très faibles et sans signification. Les diminutions du C.Ca. résultent exclusivement des baisses d'acide tartrique.

Les augmentations de filtrabilité et les diminutions d'anthocyanes sont généralement faibles et peu significatives : elles dépendent de beaucoup d'autres facteurs que la température.

En pratiquant ces traitements dans des conditions normales de surveillance *(oxydations, pertes de CO_2, teneurs en SO_2...),* on n'observe aucune modification des caractères organoleptiques.

III. — **Synthèse des résultats**

Les essais conduits au laboratoire et dans la pratique permettent de préciser les effets du procédé par « contact » pour stabiliser les vins vis-à-vis des précipitations de bitartrate de potassium.

L'addition à un vin, dont la température est stabilisée à 0 °C, de quatre grammes de bitartrate de potassium par litre maintenus en suspension par agitation continue entraîne les modifications suivantes :

— une diminution des teneurs en potassium et en acide tartrique.

— une forte diminution du produit de solubilité du bitartrate de potassium indiquant une réduction de la concentration en bitartrate de potassium et donc une diminution des risques de précipitation ultérieure.

— des variations très faibles et sans signification de l'acidité totale, du pH et de la teneur en calcium.

— Dans tous les cas, le procédé par contact aboutit à des résultats au moins équivalents à ceux obtenus par une stabulation à — 5 °C pendant 8, 15 ou même 20 jours. Le plus souvent, l'efficacité est même sensiblement meilleure. On obtient alors des valeurs du produit de solubilité du bitartrate de potasium proches des valeurs moyennes données pour les vins californiens par BERG et *al.* (1971).

— L'efficacité du traitement est plus faible en l'absence d'agitation en particulier sur les vins très jeunes et en présence de colloïdes protecteurs.

Nos résultats montrent, sous réserve de son autorisation, que le procédé par contact est appelé à rendre de très grands services pour la stabilisation des vins.

IV. — Réalisation pratique de la stabilisation des vins vis-à-vis des précipitations tartriques par le procédé par contact

La stabilisation des vins vis-à-vis des précipitations de bitartrate de potassium par le procédé par contact doit être mis en œuvre en respectant les règles suivantes :

— Le vin à traiter doit être parfaitement clarifié et débarrassé des colloïdes protecteurs en excès. Une filtration sur terre d'infusoires suivie ou non d'une filtration sur plaques est recommandable.

— Le vin sera manipulé avec soin pour limiter au maximum les dissolutions d'oxygène ; la teneur en anhydride sulfureux sera ajustée en conséquence.

— Le vin sera refroidi vers 0 °C/+ 1 °C. L'utilisation d'une température « positive » permet d'éviter le givrage des cuves et des tuyauteries. Au cours du traitement l'élévation spontanée de la température est peu importante. Néanmoins, une légère isolation thermique de la cuve est souhaitable.

— La quantité de bitartrate de potassium à utiliser sera de 4 grammes par litre. Le produit sera broyé et tamisé si nécessaire pour obtenir un fort pourcentage de cristaux ayant une dimension comprise entre 50 et 100 µm. Il convient de n'utiliser que du bitartrate de potassium pur, recristallisé et non un produit de récupération risquant d'apporter des micro-organismes, du fer, du cuivre et des mauvais goûts.

— Le contact du vin avec les cristaux sera maintenu pendant quatre heures par agitation permanente de façon à éviter une sédimentation de cristaux. Des temps de contact inférieurs à quatre heures parfois proposés se sont révélés insuffisants pour les vins étudiés.

— Les cristaux seront, après traitement, séparés soit par sédimentation, soit par filtration sur terre d'infusoires ou mieux sur plaques clarifiantes ; les cristaux récupérés pourront être réutilisés sans traitement particulier jusqu'à 5 à 8 fois pour les vins blancs et 2 à 3 fois pour les vins rouges.

— Un contrôle de l'efficacité du traitement sera toujours effectué.

V. — Aspects économiques

Le calcul du coût du traitement par contact et sa comparaison avec le traitement par stabulation est à effectuer dans chaque cas. Les quelques études conduites à ce jour permettent de dégager quelques observations générales.

— Le coût total est essentiellement fonction des amortissements nécessaires en matière de groupe frigorifique et de cuves spécialisées.

— Le poids des investissements est très nettement supérieur dans le procédé par stabulation qui exige un groupe de foid important, une cuverie d'un volume important, très bien calorifugée. Le procédé par contact autorise des installations plus simples et surtout plus petites en réduisant la durée totale du traitement à quelques heures au lieu de plusieurs semaines.

— Le prix du bitartrate de potassium broyé est actuellement mal fixé, il ne devrait pas dépasser quelques francs par kg et l'utilisation successive doit pouvoir être la règle pour les vins blancs et envisageable pour les vins rouges.

— Le traitement par contact est actuellement nettement plus coûteux que l'emploi de l'acide métatartrique mais l'efficacité et la sûreté du traitement sont sans commune mesure.

VI. — **Aspects réglementaires**

Le bitartrate de potassium ne figure pas sur la liste des produits dont l'addition est actuellement autorisée dans les vins. Son emploi demande donc une autorisation définitive avec ou sans autorisation provisoire préalable (règlement C.E.E., n° 1678/77, article 3, § 1). Les résultats qui précèdent indiquent l'intérêt technologique de cette nouvelle technique.

Par ailleurs, le produit est intégralement récupéré après quelques heures.

Le bitartrate de potassium est un élément omniprésent dans tous les vins. Il constitue le constituant principal des « tartres » qui recouvrent les parois de toutes les cuves en béton armé. Il est également présent sur les parois des cuves métalliques (en acier revêtu ou en acier inoxydable) ainsi que sur celles des récipients en bois, cuves, foudres ou barriques.

Le bitartrate de potassium est un produit *naturel,* non toxique. Il est facile à obtenir avec une bonne pureté chimique, microbiologique et organoleptique. Son emploi pour stabiliser les vins vis-à-vis des précipitations tartriques par le procédé par contact ne présente donc aucun inconvénient hygiénique. Son autorisation apparaît souhaitable pour permettre la mise en marché de vins de présentation sans cesse améliorée.

CONCLUSION

L'addition d'une quantité importante de bitartrate de potassium de granulométrie et de pureté définies à un vin refroidi permet de briser la sursaturation de ce sel. Le vin ainsi traité présente ensuite une très bonne stabilité.

A ce jour, la stabilisation des vins vis-à-vis des précipitations tartriques par le procédé par contact est la technique la plus efficace. Sa mise

en œuvre à la fois simple, rapide et économique pourrait permettre à tous les vins, même produits et mis en bouteilles en petits volumes, de bénéficier d'une bonne stabilité.

Par ailleurs, un essai de laboratoire avant et après traitement, permet de prévoir et de vérifier les résultats obtenus à l'aide des seuls dosages de l'acide tartrique, du potassium et du pH car il y a une excellente concordance entre les essais du laboratoire et les résultats enregistrés dans la pratique.

Il nous semble souhaitable que le procédé par contact soit autorisé.

Manuscrit reçu le 27 avril 1979.

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient différents facteurs pouvant influencer l'efficacité du procédé par contact sur la stabilisation des vins vis-à-vis des précipitations tartriques. Ils comparent ce procédé à la stabulation à basse température et montrent l'intérêt de cette nouvelle technique. Les aspects pratiques, économiques et réglementaires sont discutés.

SUMMARY

In this work the process by contact concerning stabilization of wines and the influence of different factors on its efficiency are studied. Comparison between this new process and storage at low temperature is established and it is shown that the first technique is the best. Practical, economical and regulation aspects are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Autoren studieren verschiedene Faktoren aus, die die Wirksamkeit des Kontakverfahren durch die Stabilisierung der Weine gegenüber des Weinsteinsfalls beeinflussen können. Sie vergleichen dieses Verfahren mit der Stabulation in niedriger temperatur und zeigen die Vorteile dieser neuen Technik. Die praktischen wirtschaftlichen vorschriftsmäβigen Aspekte sind bestritten.

RESUMEN

Los autores estudian diferentes factores que pueden influenciar la eficacidad del procedimiento por contacto en la estabilización de los vinos para las precipitaciones tártricas. Ellos comparan éste procedimiento en la estabulación a baja témperatura y muestran el interes de ésta nueva técnica. Los aspectos prácticos, económicos y reglamentarios son discutidos.

RIASSUNTO

Gli autori studiano i diversi fattori che possono influenzare l'efficacità del procedimento per contatto sulla stabilizzazione dei vini di fronte alle precipi-

tazioni tartariche. Confrontano questo procedimento con la stabulazione a bassa temperatura e dimostrano l'interesse di questa nuova tecnica. Gli aspetti pratici, economici e regolamentari sono trattati.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BERG H.W. et KEEFER R.M., 1958. Analytical détermination of tartrate stability in wine. — I. Potassium bitartrate. *Am. J. Enol.*, vol. 9, N° 4, 180-193.

BERG H.W. et AKIYOSHI M., 1971. The utility of potassium bitartrate concentration product values in wine processing. *Am. J. Enol.*, vol. 22, N° 3, 127-134.

BLOUIN J., 1977. *Manuel pratique d'analyses des moûts et des vins.* Chambre d'Agriculture de la Gironde.

MULLER-SPATH H., 1977. Un nouveau procédé de prévention des précipitations de bitartrate de potassium : « Le procédé par contact ». 3e Symposium International d'Œnologie, Bordeaux. *Ann. Technol. Agric.*, 1978, **27**, N° 1, 333-334.

PILONE F.B. et BERG H.W., 1965. Some factors affecting tartrate stability in wine. *Am. J. Enol.*, vol. 16, N° 4, 195-211.

POSTEL W. et PRASCH E., 1977. Das Kontaktverfahren, eine neue Möglichkeit der Weinsteinstabilisierung. *Die Weinwirtschaft*, N° 32, 866-878.

RHEIN O.H., 1977. Weinsteinstabilisierung auf natürlichem Wege Der Umweg von der Kühlung bis zum Kontaktverfahren. *Die Weinwirtschaft*, N° 19, 515-522.

RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E., SUDRAUD P. et RIBÉREAU-GAYON P., 1972. *Sciences et techniques du vin, Tome I — Analyse et contrôle des vins*, Dunod éd., Paris.