

MAIN FACTORS OF TARTRATE STABILITY IN YOUNG WINES

Ecaterina COVACI¹

ABSTRACT:

WINE STABILITY REPRESENTS A CRITERION FOR QUALITY ASSESSMENT IN THE CASE OF ALL CATEGORIES OF WINE. TARTRATE STABILITY IN WINES IS DETERMINED BY THE TARTARIC COMPOUNDS BALANCE WHICH MAY FORM SPONTANEOUSLY SMALL WHITE-GRAY POTASSIUM BITARTRATE CRYSTALS IN THE BOTTLE IN CASE OF IMBALANCES. DUE TO THE COMPLEXITY COMPOSITION OF WINE IT IS DIFFICULT TO PREDICT POTASSIUM HYDROGEN TARTRATE STABILITY. MOREOVER AFTER THE FERMENTATION PROCESS AND THE CONSEQUENT PRODUCTION THE YOUNG'S WINES BECOME A SUPERSATURATED SOLUTION OF POTASSIUM BITARTRATE THAN SPONTANEOUSLY PRECIPITATES. THE PRESENT WORK WAS UNDERTAKEN TO STUDY THE WEIGHTIEST FACTORS AFFECTING WINE TARTRATE STABILITY AND TO THRASH OUT METHODS THAT AVOID ITS PRECIPITATION TO OBTAIN PRODUCT STABILITY WHILE MAXIMIZING PALATABILITY. ACCORDING TO ACHIEVED RESULTS WAS OBSERVED A MAJOR IMPACT OF: FORMS OF TARTARIC ACID, CONTENTS OF K⁺, VALUE OF pH, STORAGE TEMPERATURE, ON WINES POTASSIUM BITARTRATE PRECIPITATION. THE OPTIMUM PROCESS FOR TARTARIC STABILIZATION OF YOUNG'S WINES CONSISTS: OF COOLING THE WINE AT A TEMPERATURE NEAR THE FREEZING POINT FOR SEVERAL DAYS (3-5), MATCHES THE ACIDITY AND ISOTHERMIC FILTRATION BEFORE BOTTLING TO INDUCE POTASSIUM HYDROGEN TARTRATE EXCESS PRECIPITATION. THE TECHNIQUES CURRENTLY USED IN THE PROCESSING UNITS OF WINE TO PREVENT ITS PRECIPITATION INCLUDE: CATION EXCHANGE, ELECTRODIALYSIS AND ADMINISTRATION OF INHIBITORY MATTERS IN WINES. THIS STUDY OF TARTARIC STABILITY FROM WINES ALLOWED US TO OBTAIN DATA NECESSARY FOR EXPLAINING PHYSICO-CHEMICAL PHENOMENA, WHICH INFLUENCE THE PRECIPITATION OF TARTARIC SALTS DURING WINEMAKING.

KEY WORDS: YOUNGS WINES, SUPERSATURATED SOLUTION, TARTRATE STABILITY

INTRODUCTION

La stabilité tartrique est une étape importante et composante de la stabilité physico-chimique des vins, étant déterminé par l'équilibre des formes tartrique du vin. Depuis plusieurs années de nombreux travaux scientifiques ont été publiés sur la stabilité tartrique afin de proposer des tests ou des méthodologies coffre-fort permettant d'apprécier le niveaux de stabilisation atteint des vin.

¹ Drd, II^{ème} année, l'Institut de Chimie de l'Académie des Sciences de Moldavie, covaci_ecaterina@yahoo.com

De commencement du processus technologique les moûts de raisins sont riches en acide tartrique et en éléments alcalins : le calcium, le sodium et le potassium. Lors de la fermentation alcoolique des moûts, l'augmentation du taux d'alcool volumique fait passer le vin dans un état instable, à température ambiante, vis-à-vis de l'hydrogénéotartrate de potassium et du tartrate de calcium¹. Comme effet se forme, spontanément, des cristaux incolores et gris à la partie inférieure de la cave ou bouteille. Le sédiment formé visuellement a différentes formes, en fonction du type de vin : sous la forme de cristaux lamellaires pour les blancs et flocons minces pour les rouges, qui assez rapidement se resédimentent à nouveau après agitation de la cave ou retournement de la bouteille. Configurations cristallines y compris sont principalement constituées de sels insolubles d'acide tartrique, comme : tartrate acide de potassium (THK) en grande partie et du tartrate de calcium (TCA)².

Le but d'étude est de déterminer les paramètres régissant sur la stabilité tartrique des vins et de recommander la méthode optimale pour la stabilisation des vins jeunes en tenant compte de leurs spécificités physico-chimiques et organoleptiques.

DIFFÉRENTS PARAMÈTRES QUI INFLUENCENT LA STABILITÉ TARTRIQUE DES VINS JEUNES

La cristallisation est un phénomène plus lent que la dissolution, mais aussi plus aléatoire et fortement influencé par les conditions de milieu. Pour qu'il y ait cristallisation, il faut au préalable qu'il y ait sursaturation, c'est-à-dire que la teneur dans la solution de la substance à cristalliser doit être supérieure à la teneur correspondant à la solubilité. L'écart entre la concentration et la solubilité du solute s'appelle la *sursaturation*. Les équilibres de dissociation du tartrate acide de potassium dans les vins sont dépendants de plusieurs paramètres, on y note³:

1) La concentration en acide tartrique (TH₂) et en métaux alcalins (K⁺ et Ca²⁺).

Il est impérativement de considérer que plus la concentration du vin en acide tartrique et éléments alcalins sont grandes plus le vin sera prédisposé aux précipitations tartriques.

En dépendance d'état de sursaturation des vins, plusieurs phénomènes interviennent dans la cristallisation tartrique, y on note:

- *la nucléation primaire* – se décrit par l'apparition d'une multitude de petits cristaux spontanément dans le vin très fortement sursaturé en tartrats insolubles.
- *la nucléation secondaire* – se décrit par l'apparition de cristaux dans un vin qui en contient déjà, la sursaturation nécessaire est moins grande.
- *le grossissement* – les cristaux présents dans le liquide grossissent.

Ces trois phénomènes sont possibles et d'autant plus rapides que la sursaturation est grande⁴.

2) La température de traitement et de conservation du vin.

La température de stockage, conservation ou traitement technologique joue un rôle essentiel dans la précipitation de l'excès de tartrate acide de potassium et calcium en vin. Considérons une solution saturée à une température (T), il est possible d'obtenir une concentration supérieure à la solubilité en sursaturant la solution, soit par refroidissement, soit

¹ Ribereau-Gayon P. et autres. *Traite d'oenologie. Partie II, Chimie du vin. Stabilisation et traitements*. 5^{ème} édition, Paris: Ed. La Vigne, 2004, 565.

² Abgueuen, O., and Boulton R. B. *The crystallization kinetics of calcium tartrate from model solutions and wines* Am. J. Enol. Vitic. Nr. 44, 1993, 65–75.

³ Boiret M. Et autres. *Indice de stabilité tartrique des vins et risque de précipitation*. Rev. Fr. Oenol., Nr. 128, 1991, 53–58.

⁴ Usseglio-Tomasset L. et autres. *L'état de sursaturation des vins en tartrate acide de potassium*. Bulletin O.I.V.26-011, 1992, 703-719.

par évaporation du solvant, soit par ajout d'un composé qui fait diminuer la solubilité du tartrate acide de potassium et calcium. La variation de la température est très souvent utilisée en vinification, car on peut y avoir rupture de l'état d'équilibre entraînant la précipitation des sels insolubles dans les vins. Les différents états d'une solution sont représentés sur la Figure 1 (a) dans le plan concentration température.

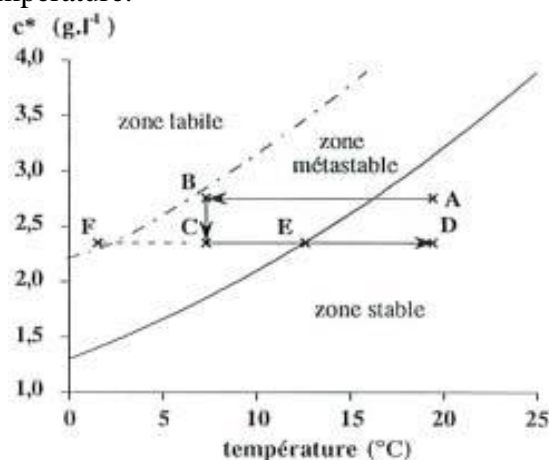


Figure 1. Les états de THK du vins en dépendance de la température⁵.

On distingue trois zones de stabilité de THK en vin:

- I- **zone stable**, la solution est sous-saturée et tout cristal en suspension se dissout ;
- II – **zone métastable**, la solution est sursaturée mais la probabilité d'apparition spontanée des cristaux (nucléation) est très faible.
- III- **zone labile** ou instable, des cristaux présents dans la solution grossissent.

Au delà d'une sursaturation dite limite, il y a cristallisation spontanée et croissance des cristaux jusqu'à ce que la solution redevienne juste saturée. Ce processus peut être très long car la vitesse de croissance diminue au fur et à mesure que les cristaux grossissent. Comme la solubilité du bitartrate de potassium diminue avec la température, le vin suffisamment refroidi passe d'un état stable (point A) à un état métastable (point B) où l'apparition des cristaux s'effectue au bout d'un certain temps appelé temps d'induction. Les cristaux grossissent et se déposent au fond du récipient (point C). Le vin est pompé puis filtré et ramené à sa température d'origine (point D). Il est important de rappeler que si la température descend en dessous de la température de saturation, il y a risque de cristallisation ; mais elle ne se produit spontanément que lorsque la température descend en dessous de la température limite de cristallisation spontanée (point F).

L'un des paramètres déterminant de l'efficacité de ce procédé est la vitesse de refroidissement du vin. Après l'étude de nombreux scientifiques un refroidissement rapide, de quelques minutes ou secondes ("*choc thermique*") génère des nombreux cristaux de petite taille⁶. En revanche, le refroidissement lent et progressif de 4 à 5 heures génère moins de gros cristaux et la quantité du précipité ainsi formé est la moitié de la quantité précipité par refroidissement rapide.

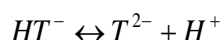
⁵ Vallee D. Et autres. *Appréciation de la stabilité tartrique des vins par la température de saturation —Influence du facteur temps sur la stabilité (durée de stockage)*. Rev. Fr. Oenol., Nr. 126, 1990, 51–61.

⁶ Esteve, J. L. *La stabilisation des vins contre les précipitations tartriques par système Crystallo-process*. Rev. d'Oenol., Nr.47: 1988, 25–27.

3) Le pH du vin et son modification durant le traitement technologique des vins

Le bitartrate de potassium, noté KHT, est un sel de l'acide tartrique avec la masse moléculaire de 188,177 g/mol. Ce sel est le principal constituant des dépôts de tartre connus depuis l'antiquité. Son précipitation se produit après la destruction de l'équilibre physico-chimiques des formes tartriques existantes en vin, y compris: ions acide tartrique non dissocié (H_2T), ion de tartrate dissocié (HT^-) et l'ion tartrate (T^{2-}). L'équilibre dynamique de ces formes tartrique existera aussi longtemps que la vitesse de dissolution est égale à la vitesse de précipitation de la forme dissoute.

Transformation et les modification d'une forme en autre se réalise par l'intermédiaire des réactions suivantes:



Réactions d'équilibre réversible mentionnées ci-dessus dépend de la température de stockage, le pH, degré alcoolique, de la force ionique du vin, teneur en colloïdes protecteurs, et la taille des chars vinicoles. La cristallisation de ces sels est un phénomène lent et les cristaux de tartre peuvent se déposer peu à peu dans les cuves de fermentation, voire après plusieurs années de conservation en bouteille.

La proportion des formes tartriques présentées en vin, dépendent fortement des valeurs du pH. La courbe relative d'ion bitartrate HT^- présente un maximum de 70,2÷72 % vers pH= 3,75 dans la gamme de pH considérée. De plus, dans l'intervalle de pH du vin (2,8÷4,2) sa partie est presque toujours supérieur à 50 % ce qui explique son rôle de constituant principal des dépôts de tartre connus depuis l'antiquité.

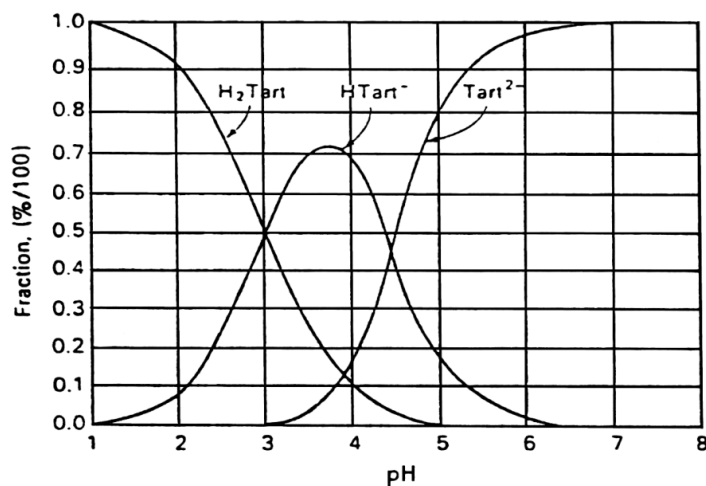


Figure 2. L'évolution des espèces d'acide tartrique (HT^{2-} , HT^- et T^{2-}) dans la gamme de pH, en solution hydroalcoolique de 12 % vol. et la température de 10°C⁷.

On peut déduire que dans les vins dont le pH est supérieur ou inférieur à 3,7 la quantité de précipité THK sera encore plus grande lorsque le pH est le plus éloigné de cette valeur.

En général, on peut conclure que les vins à faible acidité sont plus sujettes à la précipitation du tartre que celles avec acidité élevée.

⁷ Zoecklein B. *A review of potassium bitartrate stabilization of wines*. Nr. 463-013, 1988, 1-14.

4) Le degré alcoolique des vins.

Le degré alcoolique du vin joue un rôle déstabilisateur sur la précipitation du tartre en vins. L'effet déstabilisateur augmente avec l'augmentation du degré alcoolique car l'alcool adsorbe la couche hydratante des sels tartriques hydrophile et qui précipitent facilement par la suite dans le volume du vin. L'augmentation de la teneur en alcool des vins baisse la solubilité, décrit en Figure 3.

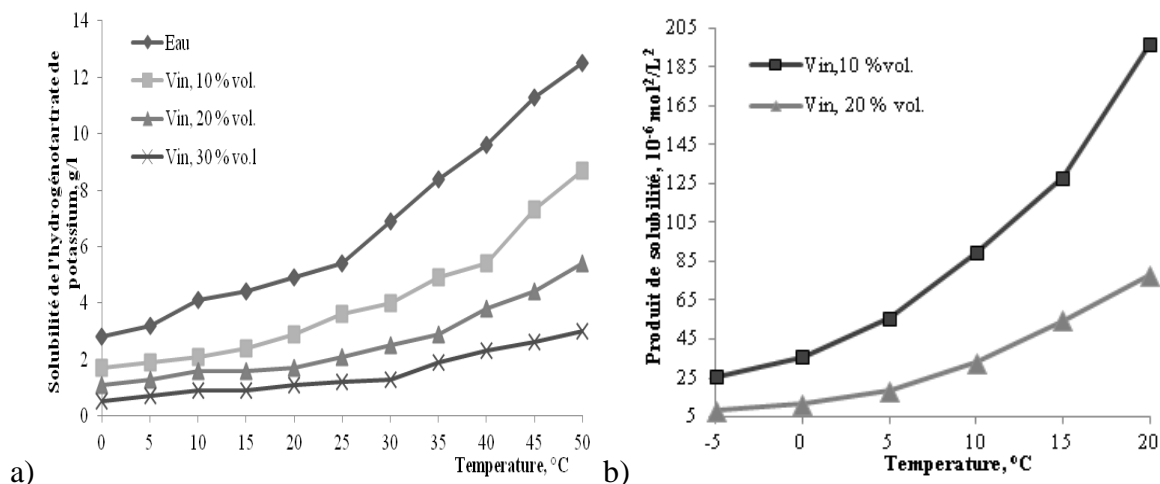


Figure 3. La variation des paramètres du tartrate acide de potassium (THK) en fonction de la température: a) la solubilité des vins avec divers degrés alcoolique⁸
b) le produit de solubilité de THK des vins.

A la même température, la solubilité du THK décroît avec l'augmentation du degré alcoolique, ce qui augmente le risque de cristallisation du KHT en vin lors du stockage. En valeurs numériques, à 20 °C la solubilité de tartrate acide de potassium dans l'eau est 4,9 g/L, en vin de 10 % vol. est 2,9 g/L et seulement 1,1 g/L dans le vin de 30 % vol. Comme effet le risque de cristallisation tartrique est éminente dans le vin avec contenu élevé d'acide et des sels tartriques, comme les vins jeunes 11.

En ce qui concerne, le produit de solubilité du THK (figure 3 b) celui-ci diminue avec l'augmentation du degré alcoolique, par son effet déstabilisateur. A la même température (0°C) le produit de solubilité est $36 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ pour un vin de 10 % vol. et respectivement de $11,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ pour 20 % vol. On peut remarquer que, lorsque la température augmente, plus cette différence est significative.

Ce fait est à la base des traitements technologiques des vins jeunes, représentant des milieux sursaturés en THK la chute de température (qui diminue la solubilité du bitartrate) détermine une précipitation rapide de l'excès tartrique de potassium que l'augmentation du degré alcoolique pendant l'assemblage des vins.

Lors de la transformation du moût en vin, le titre alcoométrique augmente, ce qui accroît le risque de cristallisation du KHT. Ainsi le vin passe d'un état stable et sous-saturé à un état métastable et sursaturé en sels tartriques à température ambiante. Ceux-ci peuvent cristalliser à cause d'une baisse de la température ou à cause de la présence de cristaux en solution ou sur les parois de la cuve.

5) Le contenu des substances macromoléculaires dans le vin.

Si les conditions qui jouent sur la cristallisation des sels tartriques sont bien connues (degré alcoolique, température, force ionique, pH), la prévision de la stabilité d'un vin à une

⁸ Boulton R. et autres. *Principles and practices of winemaking*. USA, Ed. Chapman and Hall, 1996, 320-360.

température donnée est difficile, en particulier pour les vins rouges où la présence de matières colloïdales semble perturber⁹ la cristallisation de l'hydrogénéotartrate de potassium.

De surcroît, l'instabilité du vin vis-à-vis de la cristallisation du bitartrate de potassium est influencée par la présence d'une phase colloïdale qui agit comme inhibiteur de la cristallisation. Parmi toutes les substances macromoléculaires du vin: les protéines, les composés phénoliques, les anthocyanines, les poliosides condensés, les colloïdes protéiniques homogènes et hétérogènes, et autres. Ces composés déterminent: augmentation du produit de solubilité de tartrates, la réduction de la floculation des colloïdes constituants, la prévention de la clarification naturelle du vin en entravant les processus technologiques.

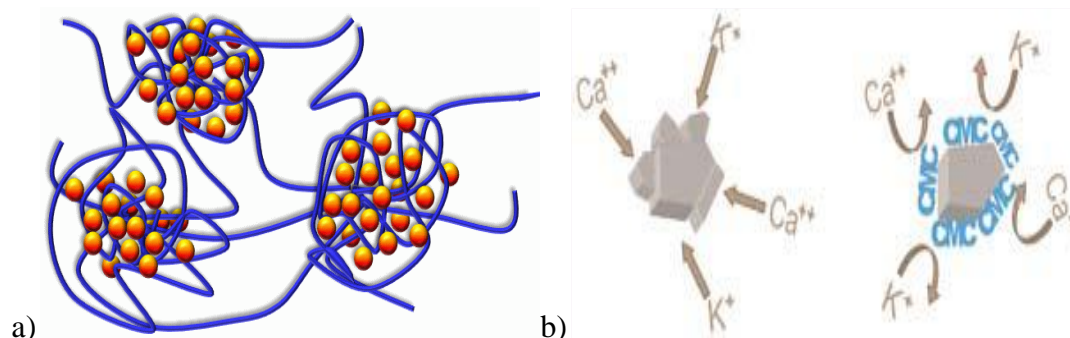


Figure 4. Présentation du mode d'action: a) des colloïdes protecteurs sur les constituants du vin naturel b) de la carboxyméthylcellulose sur les cristaux du vin¹⁰.

Le mécanisme de base de ces substances macromoléculaires est d'inhiber la cristallisation de l'acide tartrique dans le vin. Le point est effectuée en revêtant la surface des micro-cristaux dans l'étape de croissance et les nouvelles couches de tartrate acid de potassium où calcium sont arrêtées. Les arêtes et les pics des micro-cristaux existants servent comme centres actifs pour l'adsorption de ces substances en se formant des réseaux spatiaux laminés ou globulaire.

MODALITÉS DE PREVENTION LA PRECIPITATION DU TARTRE EN VIN

D'après la littérature, la plupart des auteurs décrivent plusieurs processus et méthodes efficaces pour le traitement et la prévention des précipitation tartriques en vins. On clasifie les méthodes connues, en fonction de la technique appliquée, dans deux grands groupes :

A) Méthodes physiques de stabilisation – incluent les traitements par résine échangeuse d'ions¹¹, électrodialyse¹² et froid. Le traitement par échangeur de cation consiste à faire passer le vin à travers une membrane contenant une résine échangeuse de cations. L'électrodialyse est un procédé de séparation qui nécessite la présence d'un champ électrique qui a pour effet le déplacement des ions au travers de membranes sélectives alternativement cationiques et anioniques. Le traitement par le froid aux températures négatives présentent un degré plus élevé de naturalité, cela ne crée pas des problèmes toxicologiques, leur application

⁹ Maujean A. Et autres. *Détermination de la sursaturation en bitartrate de potassium d'un vin. Quantification des effets colloïdes protecteurs.* Rev. Fr. Oenol, Nr. 100 (4), 1985, 39-49.

¹⁰ WO 9613571 A1. *Manoproteine, procedeu de extracție a acestora și procedeu de tratare a vinului prin stabilizarea lui față de sărurile tartrice și proteine.* Moine V., Dubourdiu D., Nr. național 1620 din 28.02.2001 sub răspunderea lui Glazunov Nicolae.

¹¹ Berg, H. and others. *The effect of refrigeration, bentonite clarification and ion exchange on potassium behavior in wines.* Am. J. Enol. Vitic., Nr. 19, 1968, 208–212.

¹² Soares P. and others. *Wine tartaric stabilization by Electrodialysis: prediction of required deionization degree.* Am. J. Enol. Vitic. Nr. 60 (2), 2009, 183-188.

n'est pas cher (si il ya des installations de refroidissement appropriés à l'entreprise), attirait de nombreux effets d'ordre œnologique. La durée de traitement varie de 3÷10 jours pour les vins secs et de 25÷30 jours pour les vins riches en colloïdes et sucre résiduel. On peut citer des effets secondaires: la rétention partielle d'autres cations et de vitamines due à l'imparfaite sélectivité des membranes, l'augmentation importante du nombre d'ions Na⁺ qui peut excéder les doses maximales autorisées dans les vins durant l'échangeuse d'ions, l'abaissement du pH des vins par rétention d'ions H⁺, qui peut exacerber le caractère acide d'un vin et autres.

B) Méthodes chimiques de stabilisation – incluent le dosage d'une substance qui agirait comme un inhibiteur de la cristallisation du bitartrate de potassium, constituant une alternative pour les problème de l'instabilité tartrique des vins. Parmi les substances utilisées on note: l'acide métatartrique (un ester polymère de l'acide tartrique), la carboxyméthylcellulose (composés chimiques produits par estérification des groupements carboxyméthyles de la cellulose), les extraits mannoprotéiques¹³(le mécanisme d'action était similaire avec CMC et acid métatartrique) et les zéolithes¹⁴. Ces substances qui empêchent la précipitation du tartre, n'affectent pas le caractère aromatique et la couleur du vin mais l'effet est de court temp et exigent des conditions spéciales durant le stockage des vins ainsi traités.

La cristallisation du bitartrate de potassium est complexe. Corrune tout phénomène de cristallisation, l'existence d'une zone métastable rend incertaine l'évaluation du risque de cristallisation. De plus, les procédés de stabilisation, tant chimiques que physiques, sont loin d'être suffisamment efficaces.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

La présence de très nombreux constituants dans les vins rend très difficile l'étude de la cristallisation du bitartrate de potassium à cause des nombreux effets de ces constituants sur la nucléation et la croissance des cristaux de THK. On note qu'il est possible d'obtenir une concentration supérieure à la solubilité en sursaturant la solution, soit par refroidissement, soit par ajout d'un composé qui fait diminuer la solubilité du tartrate acide de potassium et calcium. Les onfigurations cristallines formés sont constituées de sels insolubles d'acide tartrique, notamment de tartrate acide de potassium (THK) en grande partie et du tartrate de calcium (TCA). La solubilité du THK décroît avec la diminution de la température et de l'augmentation du degré alcoolique, ce qui augmente le risque de cristallisation du THK lors du stockage en vins.

De plus, les procédés de stabilisation, tant physiques que chimiques, sont loin d'être suffisamment efficaces. Les substances qui empêchent la précipitation du tartre, n'affectent pas le caractère aromatique et la couleur du vin mais l'effet est de court temp et exigent des conditions spéciales durant le stockage des vins ainsi traités.

En vue de préserver le caractère originaire et organoleptique des vins jeunes on recommande le traitement thermique à $-4,5 \div -5^{\circ}$ C durant 3÷5 jours tout en corrigeant l'acidité et la filtration isotherme avant la mise en bouteille des vins.

¹³ Blateyron L. *Evolution de l'effet de l'adjonction de mannoprotéines sur la stabilité tartrique des vins et la validité du test de stabilité tartrique*. Rapport d'experimentation CPE/RLR, 2006, 1-8.

¹⁴ Wyss C. et Cuénat Ph. *Stabilisation tartrique des vins par traitement aux zéolithes*. Rev. Suis. Vitic. Arboric. Hortic., Vol. 37 (6), 2005, 341-347.

BIBLIOGRAFIE

1. **Ribereau-Gayon P., Yves Glories, Maujean A., Dubourdieu D.** *Traite d'enologie. Partie II, Chimie du vin. Stabilisation et traitements.* 5^{ème} édition, Paris: Ed. La Vigne, 2004, 565.
2. **Abgueuen, O., and R. B. Boulton.** 1993. *The crystallization kinetics of calcium tartrate from model solutions and wines.* *Am. J. Enol. Vitic.* Nr. 44, 65–75.
3. **Boiret M., Marty A., Fabrega C., Guittard A., Tixier A., Schaeffer A. and Schlewltz A.** *Indice de stabilite tartrique des vins et risque de precipitation.* *Rev. Fr. Oenol.,* Nr. 128, 1991, 53–58.
4. **Usseglio-Tomasset L., Ubigli M. et Barbero L.** *L'état de sursaturation des vins en tartrate acide de potassium.* *Bulletin O.I.V.,* 1992, 703-719.
5. **Vallee D., Bagard A., Bloy C., Bloy P., and Bourde L.** *Appreciation de la stabilite tartrique des vins par la temperature de saturation —Influence du facteur temps sur la stabilite (duree de stockage).* *Rev. Fr. Oenol.,* Nr. 126, 1990, 51–61.
6. **Esteve, J. L.** 1988. *La stabilisation des vins contre les precipitations tartriques par systeme Crystallo-process.* *Rev. d'Oenol.* Nr. 47, 25–27.
7. **Zoecklein Bruce.** *A review of potassium bitartrate stabilization of wines.* Nr. 463-013, 1988, 1-14.
8. **Boulton R., Singleton V., Bisson L.** *Priciples and practices of winemaking.* USA, Ed. Chapman and Hall, 1996, 320-360.
9. **Maujean A., Sausy L. et Vallee D.** *Détermination de la sursaturation en bitartrate de potassium d'un vin. Quantification des effets colloïdes protecteurs.* *Rev. Fr. Oenol,* Nr. 100 (4), 1985, 39-49.
10. **WO 9613571 A1.** *Manoproteine, procedeu de extracție a acestora și procedeu de tratare a vinului prin stabilizarea lui față de sărurile tartrice și proteine.* Moine V., Dubourdieu D., Nr. național 1620 din 28.02.2001 sub răspunderea lui Glazunov Nicolae.
11. **Berg, H. W., R. Desoto, and M. Akiyoshi.** 1968. *The effect of refrigeration, bentonite clarification and ion exchange on potassium behavior in wines.* *Am. J. Enol. Vitic.* Nr. 19, 208–212.
12. **Soares P., Geraldés V., Fernandes Cr.** *Wine tartaric stabilization by Electrodialysis: prediction of required deionization degree.* *Am. J. Enol. Vitic.* Nr. 60 (2), 2009, 183-188.
13. **Blateyron L.** *Evolution de l'effet de l'adjonction de mannoprotéines sur la stabilité tartrique des vins et la validité du test de stabilité tartrique.* Rapport d'experimentation CPE/RLR, 2006, 1-8.
14. **Wyss C. et Cuénat Ph.** *Stabilisation tartrique des vins par traitement aux zéolithes.* *Rev. Suis. Vitic. Arboric. Hortic.,* Vol. 37 (6), 2005, 341-347.