

# LES PRÉCIPITATIONS TARTRIQUES

## 1/ Acide tartrique et bitartrate dans les vins

Bien qu'inoffensifs vis-à-vis de la santé et de la qualité, **la présence de cristaux de tartre est un motif de rejet des vins en bouteilles par les consommateurs**. La stabilisation des sels de l'acide tartrique s'impose donc avant l'embouteillage des vins.

L'acide tartrique sous ces différentes formes réagit avec le potassium et le calcium ainsi qu'avec l'acide malique pour donner les sels suivants :

- **Bitartrate de potassium (THK).**
- **Tartrate neutre de potassium (TK2).**
- **Tartrate neutre de calcium (TCa).**
- Tartrate double de potassium et de calcium.
- Sel mixte tartromalate de calcium.

Ces sels sont des composés solides qui sont plus ou moins solubles. Dans les vins, le bitartrate de potassium est la principale source des dépôts communément appelés « tartre » ; le tartrate neutre de calcium est parfois aussi présent.

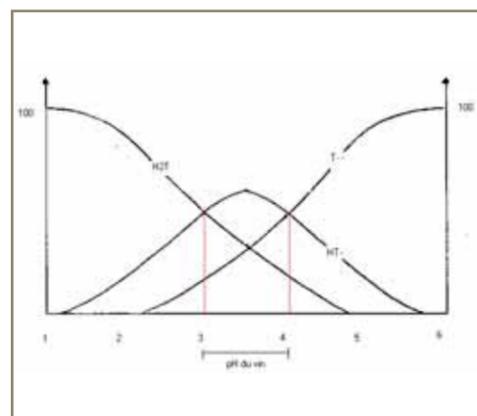


Figure 1 : Différentes formes de l'acide tartrique en fonction du pH

Dans les vins, l'acide tartrique existe sous trois formes (figure 1) :

- L'acide tartrique libre et pur (H<sub>2</sub>T).
- Le tartrate acide (HT).
- Le tartrate neutre (T).

Les proportions de ces trois formes varient selon le pH. Elles sont relativement proches dans la gamme de pH des vins.

## 2.3/ Le pH

Comme le montre la figure 1, **l'insolubilité du bitartrate de potassium est maximale vers pH 3,5**. Il en résulte que la désacidification chimique conduit à une augmentation des précipitations tartriques.

## 2.4/ Les colloïdes

Des substances chimiques particulières, **appelées colloïdes protecteurs, ainsi que la présence de levures ou de bactéries, peuvent s'opposer temporairement ou définitivement aux précipitations tartriques**. Ces colloïdes (polyphénols, mannoprotéines, polysaccharides) enrobent les cristaux de tartre et gênent leur croissance. Cette propriété a des conséquences et des applications importantes : Il est nécessaire de préclarifier les vins non dépouillés avant le traitement par le froid. La filtration accroît l'instabilité des vins. Une filtration très serrée avant la mise en bouteilles peut déstabiliser un vin. Il est possible de prévenir les précipitations tartriques par l'addition des colloïdes protecteurs.

Les tests de stabilité tartrique doivent tenir compte de la limpidité du vin.

## 2.5/ Les teneurs en acide tartrique, en potassium et en calcium

**L'équilibre entre les substances réagissant entre elles influence les précipitations tartriques**. Plus les concentrations sont élevées en acide tartrique, en potassium ou en calcium, plus la quantité de cristaux sera importante.

## 2/ Facteurs d'instabilité des sels tartriques

### 2.1/ L'alcool

**Plus la teneur en alcool est forte, plus le tartre est insoluble et donc plus la quantité de cristaux augmente**. Ainsi, au cours de la fermentation alcoolique, la solubilité du bitartrate diminue et plus le vin est alcoolisé, plus il se forme de tartre. Par exemple, un moût peut dissoudre 5 g/L de bitartrate de potassium alors qu'un vin titrant 10° ne peut en dissoudre que 3 g/L ; en conséquence, il y aura une précipitation d'environ 2 g/L de tartre.

Mais la cristallisation est lente. Elle est retardée par rapport à ce qui se passerait dans une solution modèle d'eau et d'alcool.

### 2.2/ La température

**Les précipitations augmentent quand la température diminue**. Un vin titrant 10° d'alcool peut dissoudre 3 g/L de bitartrate de potassium à la température de 15°C et seulement 1,5 g/L, c'est-à-dire la moitié, à 5°C. Donc, le stockage ou le transport des bouteilles à une température inférieure à celle d'élaboration peuvent provoquer de nouvelles précipitations.

La stabilité du tartrate de calcium est moins sensible aux conditions de température. **La réfrigération permet d'atteindre un nouvel équilibre de solubilité, définitif pour le bitartrate de potassium, mais incomplet et temporaire pour le tartrate de calcium** s'il est en excès. Par ailleurs, la conservation dans une cuve entartrée, à température un peu élevée, d'un vin traité par le froid entraîne la solubilisation de tartre et donc le vin est à nouveau instable.

Les sels de l'acide tartrique sont solubles jusqu'à une certaine concentration. Au-delà, ils forment des cristaux qui sont de taille microscopique à leur naissance. Ce sont les « noyaux » ou « nuclei » qui grossissent de plus en plus jusqu'à être assez lourds pour se déposer. Le seuil de cristallisation est variable car il est influencé par différents facteurs.

## 3/ Évolution de l'acide tartrique du raisin au vin

Comme le montre la figure 2, **la teneur en acide tartrique diminue au cours de la vinification et de l'élevage**. Les causes principales sont la formation d'alcool au cours de la fermentation alcoolique, la baisse de la température pendant la conservation, l'augmentation du pH pendant la fermentation malolactique. Le tableau I indique les pourcentages moyens de pertes à chaque étape. Dans les vins blancs, la diminution de l'acide tartrique est donc d'environ un tiers, tandis que dans les vins rouges elle approche la moitié, ces valeurs n'étant que des ordres de grandeurs indicatifs.

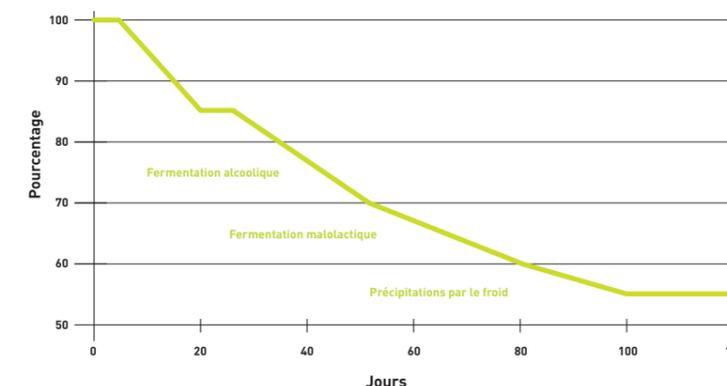


Figure 2 : Évolution de la teneur en acide tartrique au cours de la vie du vin (par rapport à la valeur initiale de 100% dans le moût)

	FERMENTATION ALCOOLIQUE	FERMENTATION MALOLACTIQUE	PRÉCIPITATIONS PAR LE FROID
Pertes	16%	13%	17%

Tableau 1 : Evolution moyenne de la teneur en acide tartrique du moût au vin

## 4/ Tests de stabilité tartrique

### 4.1/ Test au froid

**Le vin prêt à la mise en bouteilles, c'est-à-dire collé et filtré, est placé à -4°C pendant 6 jours.** L'absence de cristaux indique que le vin est stable vis-à-vis des précipitations de bitartrate de potassium. Si des cristaux se forment, un risque existe.

Le niveau de risque est d'autant plus grand que les cristaux sont apparus rapidement et qu'ils sont abondants.

**Remarque :** ce test est parfois mis en œuvre dans des conditions différentes.

- Vin trouble ou non prêt à la mise en bouteilles ; les résultats du test ne sont valables que dans l'état où est le vin au moment du test.
- Température supérieure ou inférieure à -4°C, durée plus ou moins longue, par exemple -18°C pendant 24 heures ou 0°C pendant 1 mois. Le test pourra alors avoir une sévérité différente.

### 4.2/ Température de saturation

Au moyen d'un appareil spécifique (photo 1), **il est possible de déterminer la température au-dessus de laquelle on peut dissoudre de bitartrate de potassium : c'est la température de saturation (Tsat).** A partir de cette valeur, on calcule la température de cristallisation spontanée (Tcs), c'est-à-dire la température en-dessous de laquelle les cristaux de tartre apparaissent.

La différence entre Tsat et Tcs est due à la présence de colloïdes protecteurs dans le vin. Plus la valeur de Tsat est basse, plus le vin est stable. Pour les blancs et les rosés, la stabilité tartrique absolue est acquise lorsque la Tsat est inférieure à 12,5. Pour les rouges, la Tsat critique est comprise entre 17 et 22 selon la teneur en composés phénoliques totaux.

### 4.3/ Minicontact

Le vin amené à 0°C reçoit 4 g/L de bitartrate de potassium et est agité pendant 4 heures ; dans la pratique, des analyseurs permettent d'extrapoler le résultat après seulement 20 à 30 minutes (photo 1). **La conductivité est mesurée. Plus la chute est forte, plus le vin est instable.** Comme avec le test au froid, on obtient un indice de stabilité du vin dans l'état où il est au moment de l'analyse : après filtration, la valeur sera généralement plus grande qu'avant ; **il faut donc le faire sur des vins prêts à la mise en bouteilles.**



**Photo 1 :**  
Appareil de mesure de la stabilité tartrique des vins (Laboratoire SICAVAC)

### 4.4/ Calculs

A partir d'analyses de base (degré alcoolique, acidité totale, pH, acide tartrique, potassium, calcium), un logiciel (Mextar®) permet de calculer l'état de sursaturation du vin en bitartrate de potassium et en tartrate neutre de calcium, ainsi que la température de sursaturation.

Le programme permet de simuler les précipitations tartriques, la fermentation malolactique, l'acidification ou la désacidification, ainsi que les acidités totales et les pH finaux après ces opérations. Mais, comme pour la Tsat, les colloïdes protecteurs ne sont pas pris en compte.

Des tests permettent d'évaluer les risques de tartre, soit pour décider de la nécessité d'un traitement, soit pour vérifier son efficacité. Ils doivent être réalisés dans des conditions précises. Leur fiabilité et les informations qu'on peut en tirer sont différentes. Les tests de précipitations tartriques concernent tous le bitartrate de potassium. La plupart ne permettent pas de prévoir les risques de tartrate neutre de calcium.

## 5/ Traitements préventifs contre les précipitations tartriques

### 5.1/ Précautions préalables

La stabilité tartrique dépend, d'une part, des équilibres entre l'acide tartrique, le potassium et le calcium et, d'autre part, des colloïdes protecteurs. En conséquence :

- **L'élevage sur lies, le collage, la filtration modifient la sensibilité des vins aux précipitations tartriques.**
- L'assemblage de vins stables peut parfois donner un vin instable.

**L'évaluation de la stabilité et le traitement par le froid se font donc après assemblages, collage et sur des vins clarifiés.**

### 5.2/ Stabulation à froid

Le principe est basé sur l'action du froid qui provoque la formation de cristaux de tartre qu'on élimine par filtration.

#### a) Stabulation courte

La **température du traitement** doit s'approcher le plus possible du point de congélation du vin. Cette caractéristique peut être connue approximativement par une formule empirique :

Température de traitement = (- Degré alcoolique / 2) + 1.

Exemple pour un vin de 12°6 :  $(- 12,6 / 2) + 1 = - 5,3 \rightarrow$  le vin doit être traité à - 5°3C.

La durée de stabulation est généralement de 6 à 10 jours. Une **agitation intermittente** favorise la cristallisation et permet de diminuer la durée du traitement ; par exemple, on peut mettre en agitation deux heures par jour ou un quart d'heure toutes les deux heures, ceci jusqu'à deux jours avant la fin de la stabulation.

#### b) Stabulation longue

Une variante de cette méthode consiste à **moins abaisser la température** (0 à 2°C) mais à **laisser beaucoup plus longtemps en stabulation** (environ 2 mois). On traite plusieurs cuves en même temps ; elles sont placées dans un local réfrigéré. Ce procédé facile à mettre en œuvre est plus doux pour le vin. Ses principaux inconvénients sont les investissements en locaux et l'immobilisation du vin pendant une longue période.

### 5.3/ Traitement par ensemencement (procédé par contact)

**L'apport de cristaux de bitartrate de potassium (crème de tartre) crée une amorce de cristallisation favorable aux précipitations tartriques.** Une majorité de cristaux doit être de taille inférieure à 40 µ et celle-ci ne doit pas dépasser 100 µ. Plus ils sont fins, plus ils sont efficaces ; comme ils grossissent au cours du traitement par le froid, ils finissent par atteindre la taille critique à partir de laquelle ils ne peuvent plus être utilisés.

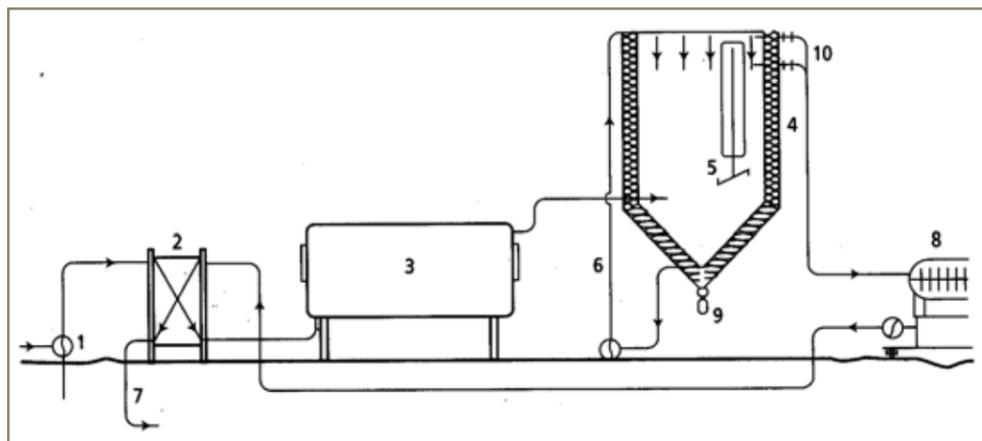
**En pratique, les étapes sont les suivantes :**

- **Descente de la température du vin à - 2°C.**
- **Mise en agitation.**
- **Addition de bitartrate de potassium à la dose de 100 à 200 g/hL selon les vins.** Si plusieurs cuves de vin blanc sont traitées les une après les autres, on peut incorporer 400 g/hL de bitartrate de potassium et le réutiliser 4 ou 5 fois ; ce nombre de recyclages est plus faible pour les rouges. L'analyse de la température de saturation ou du mini-contact permettent de contrôler le traitement et de calculer les doses au plus juste.
- **Agitation continue pendant 4 heures.**
- **Repos pendant 12 à 24 heures.**
- **Filtration.**

Cette méthode a été adaptée en continu : le vin refroidi à -2°C est traité dans un appareil dont la partie principale, le cristalliseur, contient du bitartrate de potassium ; il en ressort stabilisé après une demi-heure à une heure et demi. Ces installations de traitement en continu peuvent traiter jusqu'à 300 à 600 hL par jour. Elles sont coûteuses (figure 3).

Plusieurs méthodes de prévention des précipitations tartriques sont possibles. Elles mettent en œuvre soit des procédés physiques (froid, électrodialyse), soit des inhibiteurs (acide métatartrique, mannoprotéines, carboxyméthyl-cellulose).

Le traitement d'un ensemencement est plus rapide (24 à 48 heures pour un traitement) et ne nécessite pas de cuve isotherme. La consommation de frigories est diminuée. Elle a un coût supplémentaire induit par l'achat de bitartrate de potassium et impose une agitation de 4 heures.



**Figure 3 :**  
Schéma de principe d'une installation de stabilisation par le froid en continu  
1/ arrivée du vin à traiter ;  
2/ échangeur de frigories ;  
3/ réfrigérant ;  
4/ isolation ;  
5/ agitateur mécanique ;  
6/ circuit de recyclage ;  
7/ sortie du vin traité ;  
8/ filtre ;  
9/ purge ;  
10/ trop plein (d'après RIBÉREAU-GAYON et al. - Traité d'œnologie - 2004).

#### 5.4/ Electrodialyse

L'électrodialyse consiste à éliminer sélectivement les composés du vin qui forment le tartre : les ions tartriques, les ions potassium et les ions calcium. Ainsi, alors que le froid élimine ces composés par insolubilisation, l'électrodialyse les élimine par une sorte de « filtration sur membrane » extrêmement fine et soumise à un champ électrique. Des tests préalables permettent d'adapter le traitement aux besoins réels du vin avec une **très bonne fiabilité**.

Les unités d'électrodialyse sont entièrement automatisées (photo 2). Elles fonctionnent en continu et peuvent avoir des débits importants. Le vin doit être clarifié par filtration tangentielle. **Les investissements sont lourds** et donc rentables uniquement pour de très gros volumes.

#### 5.5/ Acide métatartrique

L'acide métatartrique est un puissant inhibiteur de la cristallisation des sels tartriques. **Il agit en enrobant les germes cristallins et en empêchant leur grossissement.**

L'efficacité des acides métatartriques du commerce dépend de leur **indice d'estérification**. On trouve principalement deux catégories : les indices 30-33 qui sont moins estérifiés et donc moins efficaces et les indices 38-40 qui assurent la meilleure protection.

La dose maximum légale d'utilisation est de 10 g/hL. Dans la pratique, la dose utilisée est fonction du devenir du vin : la durée et la température de conservation avant consommation sont à prendre en compte. Certains pays comme le Japon l'interdisent. En effet, **dans le vin, l'acide métatartrique se dégrade**. Le phénomène est d'autant plus rapide que la température est élevée. Par exemple, à 0°C, la durée d'inhibition est de plusieurs années, à 10-12°C elle dépasse 18 mois, à 12-18°C certains vins commencent à déposer après un an, dans une étuve à 25°C l'acide métatartrique disparaît après un ou deux mois. En somme, le produit est le plus stable dans les conditions où il est le plus utile, c'est-à-dire en hiver. Mais, un vin traité pendant l'été risque de ne pas être protégé l'hiver suivant. On a intérêt à conserver les vins traités dans des caveaux frais et pour un temps limité. Ce traitement convient mieux aux vins consommés jeunes tels que les vins blancs.

Dans la pratique, l'acide métatartrique est dissous dans l'eau froide à 200 g/L. Il est incorporé au vin après le collage et au moins 24 heures avant la dernière filtration. Parfois, son addition provoque une légère opalescence, voire un trouble du vin. Un test de laboratoire permet de déterminer la conduite à tenir dans un tel cas.



**Photo 2 :**  
Electrodialyse EURODIA (source Internet)

L'acide métatartrique d'indice 38-40 à 10 g/hL peut avoir une efficacité intéressante dans la prévention du tartrate de calcium.

#### 5.6/ Mannoprotéines

Des recherches ont permis d'identifier et de produire, à partir de levures, les mannoprotéines responsables de l'inhibition des précipitations tartriques. Elles empêchent la formation des cristaux (nucléation) mais pas leur grossissement.

**Leur mise en œuvre est très stricte et les préconisations doivent être parfaitement respectées.** Il faut les utiliser sur des vins clairs qui ne sont pas en cours de formation de tartre.

Un test préalable pour déterminer la dose optimale est recommandé. Une filtration très serrée d'un vin insuffisamment clarifié avant incorporation des mannoprotéines peut les éliminer partiellement et remettre en cause le traitement.

Deux produits commerciaux sont actuellement sur le marché : Mannostab™ et Claristar™.

#### 5.7/ Carboxyméthylcellulose ou gomme de cellulose (CMC)

Le règlement européen 606-2009 du 10 juillet 2009 autorise l'addition de carboxyméthylcellulose ou gomme de cellulose qui est donc un polysaccharide. Selon l'Organisation Internationale de la Vigne et du Vin (OIV), « la carboxyméthylcellulose à usage œnologique est préparée uniquement à partir de bois par traitement avec de la soude et de l'acide monochloroacétique ou son sel de sodium ». C'est donc un produit naturel, purifié par des méthodes faisant appel à la chimie.

La carboxyméthylcellulose est un inhibiteur des précipitations tartriques. **Elle empêche la formation des cristaux (nucléation) et leur grossissement.** La dose maximum légale d'utilisation est de 10 g/hL. Elle peut être commercialisée soit en poudre très difficile à dissoudre, soit en solution dont la concentration doit être de 3,5 % au minimum.

Sur le marché, on trouve actuellement des solutions contenant entre 5 et 10 % de CMC selon les fabricants. Elles sont stabilisées par du SO<sub>2</sub>. Leur viscosité est importante, ce qui rend difficile leur bonne répartition dans le vin.

##### a) Utilisation

- Les vins à traiter doivent être stables vis-à-vis de la casse protéique et suffisamment clarifiés.
- Afin d'optimiser la dose, il est conseillé de faire des essais préliminaires au laboratoire.
- On commence par diluer la solution de CMC dans du vin en agitant fortement.
- Puis, **24 heures avant la mise en bouteilles**, on l'introduit progressivement, par exemple au moyen d'un injecteur au cours d'un remontage.
- A la fin de l'addition, **un remontage ou un brassage d'homogénéisation est nécessaire.**
- Faire une **filtration de finition**, par exemple sur membrane, après l'incorporation du produit car il provoque parfois une légère opalescence.

##### b) Précautions

- Les gommes de cellulose peuvent réagir avec les polyphénols (tanins et couleur) des vins rosés et rouges, entraînant des pertes de couleur et des difficultés de filtration. Il convient donc de faire des essais préalables poussés avant de les utiliser sur type de vins.
- Il ne faut pas utiliser les CMC sur des vins traités au lysozyme.
- Compte tenu du manque de recul, il est recommandé de rester prudent pour le traitement des vins très instables, par exemple sur les vins du dernier millésime en début d'hiver.

## 6/ CONCLUSION

La prévention des précipitations de bitartrate de potassium peut être parfaitement maîtrisée. **Le choix dans les méthodes de stabilisation tartrique des vins est aujourd'hui important.** La solution retenue est fonction de critères techniques et économiques. **Le coût du traitement, sa durée, sa fiabilité, le type de vin, la nature des circuits commerciaux et les exigences des acheteurs sont pris en compte.**

Il reste la question du tartrate neutre de calcium, accident rare, dont aucun test prédictif de risque n'existe et dont la prévention n'est pas assurée par la plupart des traitements décrits ici.

Après une longue conservation du vin sur lies, la stabilité tartrique s'améliore et il arrive qu'elle soit complète.

Cette stabilisation naturelle est due à la libération de mannoprotéines pendant l'autolyse des levures : ce sont des substances issues de la paroi des levures en décomposition.