



HAL
open science

Courte mise au point sur les gommés de cellulose (CMC) après une année d'utilisation

Christophe C. Bliard, Richard Marchal, Bertrand Robillard

► **To cite this version:**

Christophe C. Bliard, Richard Marchal, Bertrand Robillard. Courte mise au point sur les gommés de cellulose (CMC) après une année d'utilisation. *La revue des œnologues et des techniques vitivinicoles et œnologiques*, 2011, 38 (139), pp.49-51. hal-02073280

HAL Id: hal-02073280

<https://hal.science/hal-02073280>

Submitted on 19 Mar 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Courte mise au point sur les gommés de cellulose (CMC) après une année d'utilisation.

Christophe BLIARD¹, Richard MARCHAL² et Bertrand ROBILLARD³

¹ CNRS ICMR UMR 6229 Groupe PFR Eq. Oligo-Polysaccharides – URCA, REIMS,

² Lab d'œnologie et Chimie Appliquée – URCA, REIMS,

³ Institut Œnologique de Champagne – ZI de Mardeuil, EPERNAY.

Résumé :

La Communauté Européenne a adopté en août 2009 l'utilisation de la gomme de cellulose quelle que soit la couleur du vin. Cela en a surpris plus d'un dans la mesure où l'OIV l'avait recommandé uniquement pour les vins blancs, rosés et les effervescents. Le résultat a été que certains ont utilisé les CMC sur des vins rouges parfois sans précaution particulière, avec des conséquences difficilement acceptables pour l'utilisateur ...

Dans cette *mise au point*, on propose un bref rappel de la chimie des CMC qui peut expliquer – au moins en partie – certains des *désordres* observés dans les vins. Dans une seconde partie, on tentera d'expliquer comment on peut diminuer les risques par des tests simples à réaliser. Finalement, nous présenterons une comparaison des techniques actuelles utilisables pour stabiliser les vins au regard du bitartrate de potassium (THK).

I – Quelques particularités des CMC et leur impact sur les vins :

La CMC est un polysaccharide dérivé de la cellulose qui montre deux propriétés essentielles. La première est sa taille, aussi exprimée en poids moléculaire (PM) ou en degré de polymérisation (DP). Pour les gommes de cellulose appliquées aux vins, ce dernier varie de 80 à 1500 pour un PM correspondant de 17 000 à 300 000. L'autre caractéristique est le degré de substitution (DS), en d'autres termes, le taux de groupements éthers carboxyméthyles moyen greffés sur la molécule par motif monomérique glucosyle. Pour les gommes de cellulose appliquées à l'œnologie, celui-ci varie de 0,60 à 0,95 (**figure 1**). Le groupement carboxylique (-COOH) qui peuvent se trouver sous forme acide carboxylique ou carboxylate (de sodium le plus souvent E466) permet la solubilisation de la cellulose dans les milieux aqueux comme dans le vin et est responsable de la propriété particulière de la CMC vis-à-vis de l'instabilité tartrique (la cellulose ne montre pas de propriétés inhibitrices de cristallisation). Le degré de polymérisation impacte la facilité de dissolution de la molécule et les variations de viscosité de celle-ci en solution aqueuse : plus le DP augmente, plus la viscosité et les temps de dissolution augmentent. Ces paramètres DP et DS sont aussi déterminants pour des propriétés plus 'secondaires'. Par exemple, la tolérance à l'hydrolyse acide de la CMC ainsi que son côté hygroscopique augmentent avec le degré de substitution. Dans le même sens, les gommes de cellulose de basse viscosité montrent une meilleure résistance à l'hydrolyse acide que les gommes de haute viscosité ; par contre les CMC de basse viscosité montre un fort caractère hygroscopique. D'autres paramètres plus complexes comme la répartition des groupements carboxyliques sur le squelette polysaccharidique ainsi que la localisation et l'homogénéité de répartition des groupements éthers sur le monomère glucosyle ne seront pas abordés ici (Reuben & Conner 1982).

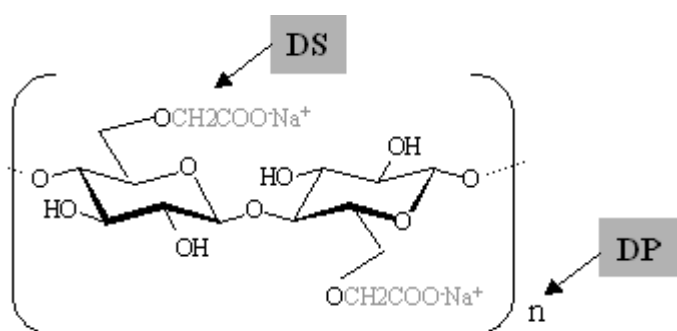


Figure 1 : Structure simplifiée de la gomme de cellulose : le degré de polymérisation (DP) détermine la taille de la molécule ; n est le nombre moyen d'unité de glucose présent dans la CMC. Le degré de substitution (DS) exprime la quantité de groupements carboxyméthyles présents. Ces quantités, DP et DS, conditionnent la majorité des propriétés de la CMC dans les vins.

La qualité des CMC œnologiques doit donc naviguer entre ces 2 caractéristiques pour répondre à des impératifs de mise en œuvre, de stabilité dans le produit final et bien sûr d'efficacité au regard des stabilités tartriques.

Une propriété de la CMC - qui résulte de la présence du groupement carboxylique - est la charge qu'elle déploie dans le milieu. La gomme de cellulose ou CMC sodique est en fait un polyélectrolyte

qui, dans le vin, se comporte comme un *échangeur d'ions*. Solubilisée dans le vin, la CMC rentre en équilibre avec les cations monovalents ou polyvalents présents dans celui-ci. Se mettent en place des interactions avec le calcium, le potassium, le cuivre, ..., mais aussi avec d'autres cations comme certaines protéines qui, au pH du vin, sont chargées positivement. Avec un pKa apparent proche de 4 (Gerbaud, 1996), la CMC est donc en partie chargée négativement au pH du vin et interagit plus ou moins fortement avec les protéines. Les CMC sont d'ailleurs utilisées avec succès dans d'autres domaines pour isoler celles-ci d'un milieu ou au contraire les stabiliser. Ces interactions, démontrées dans l'eau, doivent d'ailleurs être renforcées dans le vin par la présence de l'alcool. A noter que c'est grâce au fait que les gommages de cellulose soient chargés que l'action inhibitrice de la CMC sur la cristallisation du THK existe.

II – Contrôles et tests pour une bonne utilisation des CMC :

II-1 : sur les vins blancs :

Même si l'ajout de CMC ne génère habituellement aucun risque *d'artéfact* dans les vins blancs, diverses expériences ont montré que des troubles peuvent se former à froid (à une température voisine de la consommation du vin ou inférieures) ou à chaud (selon les tests pratiqués).

II-1.a : Instabilité à température ambiante et à froid :

L'ajout de CMC (100mg/L) provoque souvent une augmentation de turbidité habituellement non perceptible à l'œil. Elle peut osciller entre moins de 0,1 à plus de 0,3NTU. Certains vins révèlent la particularité de montrer un trouble parfois important quand on les refroidit. Ce trouble apparaît quand on place le vin à -4°C pour tester l'efficacité de la CMC par exemple. A cette température, ce trouble n'est pas gênant, il le devient plus quand il se forme à des températures proches de la température de consommation du vin. De façon pragmatique, une filtration est à envisager. Ce trouble est réversible : revenu à température ambiante, le vin redevient parfaitement limpide. Diverses hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène. On sait par exemple que, même si la CMC est peu affine du calcium, le CMC calcique est très peu soluble et il est possible que le trouble observé soit dû à la formation de cette entité. Des expériences menées en solution modèle (résultats non-publiés) ont d'ailleurs montré une augmentation de turbidité dans une solution de CMC dans laquelle on ajoutait des concentrations croissantes de calcium. Ces mêmes troubles peuvent être dus à la présence excessive de potassium, ou d'autres ions. On peut donc imaginer des formes complexes où des cations sont des intermédiaires entre les CMC et d'autres substances négatives du vin. Il est remarquable que ce trouble disparaît souvent dans le temps ou par le jeu successif de réchauffement et refroidissement des vins testés. Rappelons que le pH est à considérer : plus le pH est faible, moins les CMC (au moins en solution aqueuse pure) sont solubles.

II-1.b : instabilité à chaud :

Dès que l'on ajoute un colloïde dans le vin, un nouvel équilibre s'établit. Les interactions de la CMC avec les protéines sont connues puisque chaque distributeur de CMC recommande à ce que les vins 'soient stables vis-à-vis de casses protéiques' ... En effet, des vins initialement stables au regard des protéines peuvent remonter une instabilité après ajout de CMC. Ceci montre que ces dernières peuvent générer une instabilité colloïdale sans doute liée aux protéines (au moins au regard des tests qui sont pratiqués). Récemment, nous avons montré (Bliard et al., 2010) que dans des vins

supplémentés en CMC et instables à la chaleur (dans cet exemple, le test est 80 °C durant une demi-heure), des traitements préalables à l'ajout de CMC par des doses croissantes en bentonite diminuaient de façon proportionnelle la turbidité parallèlement à la teneur en protéine..

II-2 : sur les vins rouges :

L'ensemble des propriétés des CMC explique les observations relevées par différents auteurs comme Doco (1999), Moutounet (2010) ou Crachereau (2001) qui remarquent une moindre efficacité de la CMC appliquée aux vins rouges par rapport aux vins blancs et la présence de dépôts colorés dans certains vins traités par la gomme de cellulose. La composition de ces dépôts a été discutée récemment par Moutounet et *al.* (2010) et Bliard et *al.* (2010). Cette dernière doit être variable selon les vins ; non seulement par la composition macromoléculaire, qui change d'un vin à l'autre, mais aussi par d'autres facteurs comme la teneur en ions (les interactions de certains polysaccharides avec les tannins sont connus pour être sensibles à la force ionique – C. Poncet-Legrand et *al.*, 2007) ou en alcool. S'ajoute à cela des différences que l'on peut imaginer d'une CMC à une autre. Par isolement du dépôt et analyse RMN de celui-ci (Bliard et *al.*, 2010), nous avons quantifié une faible teneur en polyphénols (sur un exemple ! / cf. **Tableau 1**). Ceci est en accord avec les observations de Moutounet et *al.* (2010) : la résultante des interactions polyphénols/CMC ne se traduit pas pour autant par une diminution importante de la couleur.

Tableau 1 : Estimation quantitative par RMN des structures impliquées dans un sédiment isolé d'un vin rouge traité par 100 mg/L de CMC.

	% relatif (estimation) après intégration des signaux / RMN
CMC	80-90
protéines	5-10
polyphénols	<5
acides organiques	5-10

III – Rapide comparaison des procédés de stabilisation tartrique :

On peut comparer les méthodes actuellement sur le marché de la stabilisation tartrique en essayant de juger, de manière la plus objective possible, divers critères *importants*. Il est difficile de pondérer ces critères dans la mesure où l'appréhension de chacun d'eux est une affaire personnelle et seuls ceux qui peuvent être quantifiables restent objectifs. Néanmoins, des critères non-quantifiables méritent d'être pris en compte. A titre d'exemple, on peut dire que le coût de fonctionnement d'une stabilisation tartrique au froid est de 10 à 20 fois supérieure à celui de la CMC. Cet aspect économique peut suffire à orienter certains élaborateurs pour leur choix futurs. D'autres, même à la connaissance de ces chiffres, préfèrent ne pas utiliser de nouveaux intrants comme la CMC et rester sur des techniques plus classiques et, à leurs yeux, éthiques.

Tableau 2 : Synthèse de quelques critères d'intérêt pouvant être pris en compte pour une prise de décision en vue de réaliser la stabilisation tartrique de vins blancs.

	Techniques soustractives		Techniques additives	
	Stabilisation au froid	Electrodialyse	Acide métatartrique	Mannoprotéines
Coût Invest.	important	important	nul	nul
Coût Fonct.	moyen à fort ¹	moyen	faible	moyen à fort
Mise en œuvre	faiblement technique	technique	faiblement technique	faiblement technique
Efficacité / THK	Essentiellement oui	oui	Oui à court terme	Relative
Efficacité / TCa	oui ²	oui	Non	non
Problème éthique	non	non	Non ? ³	non
Retour Expérience	fort	fort	fort	faible à moyen

¹Dépendant de la mise en œuvre ou non d'un échangeur.

²Sous réserve d'utilisation de tartrate de calcium comme méthode d'ensemencement. ³Même si l'acide métatartrique est un additif de synthèse comme la CMC, son usage depuis plusieurs décennies a rendu son utilisation 'éthiquement correcte'. ⁴La CMC montre une efficacité relative au regard des précipitations du tartrate de calcium, mais il faut souligner que ceci est aussi le cas pour la cristallisation du THK. Cette limite d'activité ou d'efficacité est souvent vraie dès qu'il s'agit d'une technique additive où le principe actif est limité en concentration.

De ce second tableau, la CMC ressort comme un outil de choix, en sachant que nous ne discutons pas de l'efficacité comparée des alternatives. A ce titre, l'efficacité très limitée de l'acide métatartrique dans le temps reste un objet de débat à part entière.

L'efficacité des techniques soustractives peut aussi être discutée : par exemple, des difficultés à stabiliser les vins rosés par le froid sont couramment rapportées ; au niveau de l'efficacité des techniques soustractives, l'électrodialyse reste un des meilleurs candidats. Volontairement, nous ne discuterons pas de l'impact environnemental de ces techniques qui, cependant, doit être pris en compte.

IV – Tests d'efficacité :

Actuellement les tests utilisés sont de 2 types: les tests de mini-contact sont rapides, répétables et - dans la plupart des cas - corrélés aux autres tests plus classiques comme la mise à -4°C durant au moins une semaine (cela peut être beaucoup plus) pour voir l'apparition éventuelle de cristaux. Aucun de ces tests ne traduit la réalité; il est clair que le vécu d'un vin n'est sûrement de rester dans une ambiance stable à -4°C durant une semaine. L'expérience de vins qui – après stabilisation par le froid - montraient d'excellentes TS voisines de 10°C, ne présentaient pas de cristaux aux tests au froid, mais en montraient quelques mois plus tard, comme le signifiaient les retours-clients n'est pas exceptionnelle. Cela repose la question toujours ouverte de la représentativité des tests en vue d'anticiper des risques.

IV – Validité et fiabilité des traitements à base de CMC :

Finalement, n'oublions que la CMC fait partie de ces techniques 'additives' qui montrent le désagrément de ne pas supprimer l'objet du risque (ici la sursaturation en sels tartriques). En d'autres termes, il faut rester vigilant sur le fait que dans des cas difficilement prédictibles, des risques de cristallisation subsistent aux doses maximales de CMC autorisées. L'expérience nous montre que pour des vins dont les TS sont supérieures à 18-20°C, la CMC ne se montre pas toujours efficace (mais qu'en serait-il de l'acide métatartrique dans le temps ... ?), et dans ce cas des stabilisations partielles par des techniques soustractives sont conseillées. Cependant, les avantages de la CMC sont évidents : elles sont faciles à utiliser, peu onéreuses comparativement aux autres techniques et ne demandent évidemment aucun investissement. De plus, comme le montrent Gerbaud *et al.* (2010), leur stabilité à la température et leur efficacité relative se révèlent être les avantages très supérieurs de cet additif par rapport à l'acide métatartrique.

Il faut admettre que cette nouvelle molécule est un atout évident. Pour faire simple : dans une très large majorité de cas, la CMC se révèle comme la molécule de choix pour stabiliser les vins blancs vis-à-vis du THK.

Ref

Reuben J., Conner H. T., Carbohydrate Research, 115 (1983)1-13

Gerbaud, V. PhD thesis, INP Toulouse (1996).

Doco T, Quéllec N, Moutounet M and Pellerin P, Polysaccharide patterns during the ageing of red wines, Am. J. Enol. Vitic., 50, (1999), 25-32.

Moutounet, M., Bouissou, D., Escudier, J.-L. . Détermination du degré d'instabilité tartrique (DIT), principes et applications. *Revue Française d'Oenologie*, 242, (2010), 24-28.

Crachereau JC, Gabas N., Blouin J, Hebrard B. & Maujean A., Tartric stabilisation of wines by carboxymethylcellulose (CMC) Bull. O.I.V. 841-842 (2001), 151-159

Poncet-Légrand C., Doco T., Williams P., Vernhet A., Am. J. Enol. Vitic. 58, (2007), 87-91.