

APPLICATIONS OENOLOGIQUES DU DICARBONATE DE DIMETHYLE

Antonio GRAZIETTI

Ingénieur agronome¹

Article publié dans le n°7/8 2006 de la revue Vignevini (Edagricole, groupe Il Sole 24 Ore)

Le dicarbonate de diméthyle, dont l'emploi dans les vins a été récemment autorisé par l'Union Européenne est peu connu par les professionnels de l'œnologie, malgré son utilisation dans d'autres aliments. Il s'agit d'un antiseptique utilisé pour garantir la stabilité microbiologique finale des vins.

Le règlement CE n° 2165 du 20 décembre 2005 a approuvé « l'ajout du dicarbonate de diméthyle (Dmdc) dans les vins dans le but de garantir leur stabilisation microbiologique, avec certaines limites et sous des conditions d'utilisation à déterminer ». L'emploi de cet antiseptique, testé et autorisé mondialement, est déjà autorisé, dans le cadre de la Communauté européenne dans l'industrie alimentaire.

La mise en vigueur du règlement communautaire ouvre donc en principe la possibilité d'utiliser le Dmdc, au sein de la Communauté Européenne, pour le traitement des vins.

La toute dernière publication du dispositif CE n° 643 du 27 avril 2006 vient de fixer les limites et les conditions « à déterminer » auxquelles est soumise l'utilisation de cet additif dans les vins. Ainsi, l'incertitude liée aux moments et aux modalités d'utilisation pratique du Dmdc dans les vins étant à présent levée dans la Communauté Européenne, il semble à présent opportun d'en étudier les divers aspects.

Il faut, en effet, d'un côté approfondir la connaissance du composé dans ses caractéristiques fondamentales, et de l'autre mettre en évidence ses modalités particulières d'utilisation et d'application. En effet, ceci peut permettre d'estimer précisément le rapport coûts/bénéfices de l'éventuelle adoption du dicarbonate de diméthyle dans le procédé de production de l'entreprise. Dans la mesure du possible, cette évaluation doit être effectuée en prenant en compte la complexité et le nombre de paramètres et variables en jeu : depuis les aspects d'hygiène sanitaire jusqu'aux aspects liés aux installations techniques ; depuis les aspects strictement économiques liés aux coûts de production, jusqu'aux aspects commerciaux, relatifs à l'image du produit ; Il ne faut en outre pas omettre de réfléchir sur la responsabilité à l'égard de la santé des consommateurs, notamment au niveau des effets potentiels du Dmdc à court ou à long terme, et également des autres antiseptiques auxquels le Dmdc pourra se substituer ou qu'il pourra remplacer partiellement.

C'est pour cela que, tout d'abord, il paraît nécessaire d'inclure le dicarbonate de diméthyle dans la large gamme des stabilisants employés en œnologie

Stratégies de stabilisation des vins : le SO₂ et ses compléments

Dans les processus de stabilisation en œnologie, le dioxyde de soufre (anhydride sulfureux, SO₂) est sans aucun doute la substance la plus largement utilisée : son utilisation est l'une des pratiques les plus traditionnelles et plus solidement ancrées, et elle remonte en fait à la fin du XVIII^e siècle.

Sa polyvalence et ses multiples actions (antiseptique, antioxydante, antioxydasique, protectrice) rendent le SO₂ indispensable dans une cave. Il est, de plus, présent naturellement dans les vins, puisqu'il est produit par le métabolisme naturel des levures, néanmoins en quantité très faible.

Toutefois, lorsque le SO₂ est utilisé à des doses élevées, il pèse lourdement sur l'équilibre organoleptique du produit. En outre, des considérations de nature sanitaire tendent à limiter de

¹ *L'auteur fait actuellement partie du réseau technique de Laffort Oenologie Italie*

plus en plus son utilisation, en en réduisant peu à peu les doses résiduelles acceptées. Depuis peu, son utilisation même est soumise à discussion. C'est la raison pour laquelle, et ce depuis longtemps, qu'une très grande variété de procédés et de substances est expérimentée et introduite petit à petit en œnologie. Le but est d'associer ces procédés et substances, qui sont souvent empruntés à l'industrie agro-alimentaire moderne, à l'anhydride sulfureux et aussi d'expliquer certaines de ses actions.

De nombreux composés jouant un rôle antibiotique et antiseptique, ont été soumis à des tests d'utilisation : parmi ceux-ci les carbonates organiques. L'introduction et l'utilisation (autorisée pendant un certain temps en Allemagne et aux États-Unis) du dicarbonate de diéthyle, qui présente une activité fongicide puissante, remonte à la fin des années soixante.

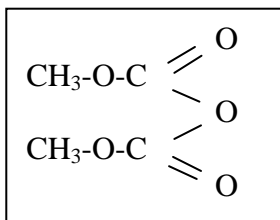
Ce composé – utilisé pour la stabilisation microbiologique finale à froid au moment de la mise en bouteille - disparaît rapidement après son action en s'hydrolysant par une réaction principale qui mène à la formation d'éthanol et d'anhydride carbonique, substances naturellement présentes dans le vin.

Cependant, on a découvert par la suite que d'autres voies secondaires de décomposition peuvent mener, en présence d'éthanol, à la formation de carbonate d'éthyle (composé actif au niveau organoleptique et caractérisé par un arôme fruité) et d'uréthanes, reconnus toxiques et cancérigènes. C'est pour cette raison que le traitement avec du dicarbonate de diéthyle a été interdit – dans les pays où il était autorisé - à partir de 1972.

Après cette interdiction, l'utilisation du dicarbonate de diméthyle a alors été proposée, testée et finalement introduite pour stabiliser les vins microbiologiquement au moment de l'embouteillage.

Le dicarbonate de diméthyle: caractéristiques physico-chimiques

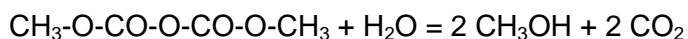
Le dicarbonate de diméthyle (Dmdc, ester de diméthyle de l'acide dicarbonique, pyrocarbonate de diméthyle, E 242) dont le poids moléculaire est de 134,09 – formule brute $C_4H_6O_5$ – est représenté par la formule structurale rapportée ci-dessous.



Soumis à la pression atmosphérique et à une température de 20 °C, il se présente sous une forme liquide, incolore, et est légèrement nauséabond. Il n'est pas extrêmement volatile (pression de vapeur 0,07 KPa à 20 °C), sa masse volumique est de 1,25 g/cm³, son point de solidification se situe à 17 °C. Il est caractérisé par une tendance au sur-refroidissement (overcooling); à pression ordinaire, son point d'ébullition est à 82 °C. Ce produit est inflammable et son point d'inflammabilité (flash point) est à 85 °C. Il est irritant pour l'homme en cas de contact avec la peau, modérément toxique par ingestion et hautement toxique si inhalé.

Cinétiques de dégradation et activité

Au contact du vin, le Dmdc s'hydrolyse assez rapidement (entre 5 et 7 heures selon la température) suivant une réaction principale qui mène à la formation de 2 moles de méthanol et 2 moles d'anhydride carbonique par mole de dicarbonate de diméthyle introduite, selon le schéma suivant :



D'autres réactions secondaires hypothétiques dans le processus de dégradation du Dmdc – largement moins favorisées par les facteurs de composition et par le pH du vin - peuvent être les suivantes :

DMDC + R-OH ---> Méthyléthylcarbonate

DMDC + NH₃ ---> méthylcarbamate

DMDC + acide aminé ---> dérivé méthoxycarboxylique

D'un point de vue purement quantitatif, la série de réactions secondaires rapportées ci-dessus ne mène à la formation de quantités appréciables de produit que dans le cas du méthyléthylcarbonate : ce composé, dans les quantités étudiées, n'a démontré aucun effet négatif au cours des expériences menées.

Si l'on se penche plus en détail sur le méthylcarbamate et les dérivés méthoxycarboxyliques, les niveaux semblent se situer en dessous du seuil de détection, dans les tests menés jusqu'à présent.

L'action antimicrobienne à large spectre du Dmdc s'exerce sur les levures, mycètes et bactéries et elle est due à l'activité de la substance en tant que telle, avant l'hydrolyse.

Un tel pouvoir antiseptique semble être fortement corrélé à la réactivité du dicarbonate de diméthyle vis à vis des protéines. Il interviendrait donc sur les microorganismes par inactivation enzymatique.

L'un des mécanismes proposés indiquerait une action de méthoxycarboxylation par réaction de l'histidine sur les glyceraldéhyde-3-phosphate-déshydrogénases et les alcool- déshydrogénases.

Evaluation de la teneur en méthanol après le traitement

Étant donné la réaction d'hydrolyse qu'implique l'ajout de Dmdc dans un substrat aqueux, il faut considérer avec une très grande attention l'aspect relatif au résidu de méthanol induit par le traitement au dicarbonate de diméthyle, en raison de la toxicité de l'alcool méthylique et des limites légales en vigueur.

En terme de poids, les quantités d'alcool méthylique produites par hydrolyse sont approximativement de 47,8 g de méthanol pour 100 g de Dmdc utilisé : à une dose maximale légale de dicarbonate de diméthyle dans le vin de 200 mg/l, le contenu de méthanol dans le produit traité augmente de 95,6 mg/l (environ 0,121 ml/l).

Selon les nouvelles règles de l'OIV les limites maximales en alcool méthylique, pour les vins destinés à la commercialisation, sont de 250 mg/L pour les vins blancs et rosés et 400 mg/L pour les rouges (adaptation aux réalités françaises du texte de l'auteur par Vinidea, *source Chambre Agriculture de la Gironde*).

On peut déduire des informations exposées ci-dessus que le traitement au Dmdc, aux doses moyennes techniquement indiquées (100-150 mg/l), doit nécessairement être mesuré et calibré très soigneusement, afin que les niveaux totaux de méthanol ne dépassent pas les limites établies par les lois en vigueur.

A titre explicatif, dans le tableau 1 sont montrées, selon la dose de Dmdc utilisée dans le vin, les quantités théoriques d'alcool méthylique résultant de l'hydrolyse.

Dose DMDC (mg/L)	Méthanol résultant de l'hydrolyse	
	(mg/L)	(mL/L)
50	23,90	0,030
65	31,07	0,039
80	38,24	0,048

95	45,41	0,057
110	52,58	0,066
125	59,75	0,076
140	66,92	0,085
155	74,09	0,094
170	81,26	0,103
185	88,43	0,112
200	95,60	0,121

Tab.1: Quantité théorique d'alcool méthylique résultant de l'hydrolyse selon la dose de DMDC utilisée.

Pour le plus de transparence possible, il paraît nécessaire de souligner qu'en pratique, aux quantités de méthanol résultant de l'ajout de Dmdc vont s'ajouter celles déjà naturellement présentes dans le vin avant le traitement. C'est le total obtenu, rapporté à l'alcool total du vin mis sur le marché, qui est pris en considération par rapport à la limite fixée par la loi de référence.

Analyse de l'efficacité, conditions d'utilisation, précautions d'emploi

Du point de vue de la législation, le récent Règlement Ce n° 643 du 27 avril 2006 a fixé précisément le cadre et les limites d'utilisation du dicarbonate de diméthyle pour les vins, qui peuvent être résumés comme suit :

- a) Quantité maximale établie égale à 200 mg/l ; absence de résidus de la substance en tant que telle dans le produit mis sur le marché.
- b) L'ajout de dicarbonate de diméthyle au vin sert exclusivement à garantir la stabilisation microbiologique du vin en bouteille contenant des sucres fermentescibles.
- c) L'ajout doit s'effectuer très peu de temps avant la mise en bouteille.
- d) Seuls les vins dont la teneur en sucres est égale ou supérieure à 5g/l peuvent être traités
- e) Le produit utilisé doit respecter les conditions de pureté établies par la directive 96/77/Ce.
- f) Le traitement doit être indiqué dans le registre dont l'article 70, paragraphe 2 du règlement (Ce) n. 1493/1999.

Outre les aspects strictement législatifs, il convient de souligner que de nombreuses expérimentations, rapportées par divers auteurs, ont depuis longtemps prouvé l'efficacité stérilisante du Dmdc, vis à vis des levures et des bactéries, et ce même à des concentrations très faibles. L'action du Dmdc est synergique à celle de l'anhydride sulfureux, et s'exerce donc de façon optimale en présence de taux de 20 à 25 mg/l de SO₂ libre, particulièrement dans les vins. Néanmoins, il faut toujours observer certaines précautions fondamentales, lorsque l'on prévoit l'emploi du dicarbonate de diméthyle, afin de garantir la sécurité des techniciens et une efficacité maximale d'utilisation :

- 1- Le Dmdc doit être utilisé exclusivement avec un dispositif de dosage adapté qui permette une incorporation homogène et proportionnelle au flux du produit à traiter. Ce dispositif doit aussi résister à la corrosion provoquée par le Dmdc à l'état pur, être muni d'un réservoir de stockage, d'une buse et d'un système d'injection dotés de système de chauffage spécifique pour éviter la congélation, ainsi que d'un dispositif de ventilation incorporé. Enfin, le contrôle des installations doit être possible.
- 2- Étant donné la dangerosité du produit, notamment à l'état de vapeur, et avant qu'il ne subisse l'hydrolyse dans le liquide, il faut prévoir une équipe de techniciens à l'embouteillage qui soient formés à l'utilisation du dicarbonate de diméthyle et équipés de façon à pouvoir mettre en oeuvre rapidement et efficacement les procédures d'urgence et

- d'assainissement du lieu de travail en cas d'incident (par exemple panne du système de dosage avec dispersion de Dmdc sur le lieu de travail).
- 3- Étant donné sa toxicité pour l'homme en tant que substance (avant l'hydrolyse), il est nécessaire de respecter scrupuleusement l'intervalle de sécurité de 5-7 heures à partir du moment où le produit est conditionné (les températures faibles rallongent le temps d'hydrolyse), et traité avec le Dmdc. Avant cet intervalle, le produit ne doit absolument pas être consommé ni soumis à de tests organoleptiques.
 - 4- Si l'on considère la vitesse d'hydrolyse du dicarbonate de diméthyle en substances inactives, il faut considérer son utilisation comme rationnelle uniquement pour la stabilisation microbiologique finale, au moment où le vin est conditionné pour être consommé.
 - 5- Outre le fait d'assurer la distribution homogène du dicarbonate de diméthyle dans la boisson même, il est nécessaire que le contenant en entier – bouchon et espace de tête compris - soit, après bouchage, en contact avec le vin traité au Dmdc pendant qu'il est encore actif, afin de garantir la stérilisation complète. Après remplissage, les contenants devront donc être retournés plusieurs fois de suite.
 - 6- Voici les pré-requis fondamentaux pour obtenir la stabilisation microbiologique souhaitée :
 - a. Réduction maximale de la charge microbienne, en adoptant des protocoles adaptés, avant le traitement au dicarbonate de diméthyle. Afin d'éviter une hydrolyse trop rapide, qui induirait une perte d'efficacité du Dmdc.
 - b. **Si** les protocoles à suivre comportent des phases de température élevée (ex. flash-pasteurisation), il est par ailleurs nécessaire, de faire baisser la température du produit en dessous de 20°C avant d'ajouter le Dmdc.
 - c. Des températures basses au moment de la mise en bouteille augmentent l'efficacité du dicarbonate de diméthyle, car en ralentissant l'hydrolyse elles prolongent son temps d'action. Tous les traitements post-embouteillage qui provoquent un réchauffement doivent être évités, car ils accélèrent l'hydrolyse du dicarbonate de diméthyle et en diminuent donc le temps d'action.
 - d. Des pratiques d'hygiène standard durant le processus et des procédures de nettoyage efficaces des installations de conditionnement garantissent l'obtention de résultats optimaux constants.

Contrôle du dosage a posteriori

Pour le contrôle a posteriori du dosage obtenu à l'embouteillage deux méthodes différentes d'analyse peuvent être utilisées. La première consiste à mesurer l'augmentation du niveau de méthanol dans le produit après l'ajout de Dmdc ; la deuxième consiste à mesurer les taux d'éthylméthylcarbonate dus à ce même ajout.

Conclusions

Considérant le contenu du présent article, il est possible d'établir un bilan synthétique relatif à l'ajout du Dmdc durant la phase de stabilisation finale des vins à la mise en bouteille, en Europe.

- Au vu des caractéristiques du dicarbonate de diméthyle par rapport à son comportement général, à sa réactivité, à son temps d'hydrolyse et à sa cinétique d'action, il est évident que l'effet stérilisant s'exerce pendant et s'épuise 5-7 heures après son ajout dans le produit à traiter et que, par son conséquent, son domaine d'utilisation est limité à la stabilisation microbiologique finale à la mise en bouteille.
- Dans cette optique d'utilisation, le Dmdc est actuellement classé aux Etats-Unis par la Fda (Food and drug administration) comme « direct secondary food additive », « co-adjurant alimentaire ». En tant que tel, entre autres, il n'est pas nécessaire d'inclure une mention d'utilisation sur l'étiquette.
- Par ses modalités d'action, ses caractéristiques, les problématiques liées à son application et ses coûts d'utilisation, il se prête à un emploi exclusif dans des entreprises dont le volume de production est élevé.
- Utilisé en suivant des règles d'hygiène strictes, il se révèle être un antimicrobien à efficacité optimale, et ce même à des doses relativement basses.

- Résidus du traitement :
 - Le méthanol libéré en quantité constante et proportionnelle à l'ajout, et peut rentrer dans les limites fixées par la loi ;
 - L'anhydride carbonique n'est pas un problème sanitaire ;
 - Le méthyléthylcarbonate, dans les quantités concernées, n'a pas démontré d'effet négatif au cours des expériences menées ;
 - Les taux de méthylcarbamate et de dérivés méthoxycarboxyliques, se situent dans toutes les expériences menées jusqu'à présent en dessus du seuil de détection.
- Le Dmdc n'altère pas le profil visuel et organoleptique du produit traité.
- Le dicarbonate de diméthyle doit être distribué de manière homogène et précise dans le produit lors la phase finale du conditionnement. Il faut un dispositif de dosage extrêmement précis, complexe et qui a besoin d'une manutention constante et précise et cela entraîne un coût très élevé (environ 50.000 €)
- Il est nécessaire d'établir avec une précision extrême une dose de Dmdc pour chaque produit. Cette dose dépendra également des niveaux d'alcool méthylique déjà présents dans celui-ci.
- Pour utiliser le dicarbonate de diméthyle il faut adopter des précautions nécessaires à la manipulation d'un produit chimique toxique par inhalation. Les employés doivent être convenablement formés et il est nécessaire que les mesures de sécurité et les procédures d'urgence et de nettoyage du lieu de travail puissent être suivies très vite en cas d'incident.

Bibliographie

- Calisto, M.C.1990. *DMDC's role in bottle stability*. Wines Vines. 71(10):1821.
- D.M. 27 febbraio 1996, n. 209 “Regolamento concernente la disciplina degli additivi alimentari consentiti nella preparazione e per la conservazione delle sostanze alimentari in attuazione delle direttive n. 94/34/CE, n. 94/35/CE, n. 94/36/CE, n. 95/2/CE e n. 95/31/CE”. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana. n. 96, 24 aprile 1996, Supplemento Ordinario. (Successive modificazioni con D.M. 4 agosto 1997, n. 356; D.M. 16 giugno 1999; D.M. 6 maggio 2002)
- Laboratoires de la DGCCRF - *Effets stabilisants du DMDC et du benzoate de sodium dans les vins - Identification de marqueurs du traitement au DMDC* – Documento WEB reperibile all'indirizzo http://www.finances.gouv.fr/DGCCRF/01_presentation/activites/labos/2001/Dmdc.htm
- LANXESS Deutschland GmbH – *Velcorin® Lanxess – Product information* – Edition 2005-03-31. LANXESS Deutschland GmbH – Business Unit Material Protection – 51369 Leverkusen/Germany
- Ough, C. S. 1975. *Dimethyldicarbonate as a wine sterilant*. Am. J. Enol. Vitic. 26:130-133.
- Ough, C. S., Kunkee, R. E., Vilas M.R., Bordeu E., and Huang, M.-C. 1988. *The Interaction of Sulfur Dioxide, pH, and Dimethyl Dicarbonate on the Growth of Saccharomyces cerevisiae Montrachet and Leuconostoc oenos MCW*. Am. J. Enol. Vitic. 39:279-282.
- Peterson, T.W. and Ough, C.S. 1979. *Dimethyldicarbonate reaction with higher alcohols*. Am. J. Enol. Vitic. 30:119-123.
- Regolamento (Ce) N. 2165/2005 del consiglio del 20 dicembre 2005 *che modifica il regolamento (CE) n. 1493/1999 relativo all'organizzazione comune del mercato vitivinicolo*. Gazzetta ufficiale dell'Unione europea 28 dicembre 2005.
- Regolamento (Ce) N. 643/2006 della commissione del 27 aprile 2006 *recante modifica del regolamento (CE) n. 1622/2000, che fissa talune modalità d'applicazione del regolamento (CE) n. 1493/1999 relativo all'organizzazione comune del mercato vitivinicolo e che istituisce un codice comunitario delle pratiche e dei trattamenti enologici, e del regolamento (CE) n. 884/2001, che stabilisce modalità di applicazione relative ai documenti che scortano il trasporto dei prodotti vitivinicoli e alla tenuta dei registri nel settore vitivinicolo*. Gazzetta ufficiale dell'Unione europea 28 aprile 2006.
- Ribéreau-Gayon, P. Doubourdieu, D. Donèche, B. Lonvaud, A. 2003. *Trattato di enologia vol. I – Microbiologia del vino e vinificazioni*. Edagricole Bologna pag. 43 – 45; pag. 193 – 221
- Splittstoesser, D.F. and Wilkison, M. 1973. *Some factors affecting the activity of diethylpyrocarbonate as a sterilant*. Appl. Microbiol. 25(6):853857.
- Dimethyldicarbonate (DMDC) (WHO Food Additives Series 28) *DIMETHYLDICARBONATE (DMDC) First draft prepared by Dr M. Younes – Max von Pettenkofer Institute of the Federal Health Office, Berlin, Germany*.

Documento Web reperibile all'indirizzo
<http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v28je15.htm>