JUIN/JUNE 2001



NEWSLETTER ABOUT THE DEMPTOS RESEARCH PROGRAM

CHERCHES

LETTRE D'INFORMATION SUR LE PROGRAMME DE RECHERCHES DEMPTOS

Un mot pour vous dire...

Voici un an maintenant que nos premiers fûts en chêne hongrois ont été distribués dans de très nombreux vignobles. Après plusieurs mois d'élevage il est possible d'établir un pré-bilan sur ces produits. Vous trouverez dans ce nouveau numéro de la lettre de la recherche Demptos les premières observations. Vous découvrirez la complémentarité d'un tel produit dans la gamme existante.

Notre département Recherche et Développement a orienté ses travaux à la demande de nos clients, vers les aspects colloïdaux de l'élevage. Ceci est très important dans le contexte œnologique actuel, puisque les vins sont bus plus tôt et le consommateur recherche de la rondeur et une préservation des arômes fruités tout en présentant une part de boisé non excessive. C'est en particulier en agissant sur la stabilisation des macromolécules des vins que l'on obtient de tels résultats. De l'application de ces données, découlera une nouvelle façon de pratiquer l'élevage des vins. Nous en espérons, pour ce qui nous concerne, beaucoup.

Cette année, nous recevons à Bordeaux le Monde viti-vinicole dans le cadre de Vinexpo. Nous profiterons de l'occasion pour vous rencontrer et échanger nos impressions sur les vins et l'état de la production dans différents pays.

> Jérôme FRANÇOIS PDG Tonnellerie Demptos

Just a word to say...

That a whole year has now gone by since we supplied our first Hungarian oak barrels to several vineyards. After several months of maturation, it is now possible to give a preliminary opinion about their qualities. This new issue of the Demptos Newsletter reports our first observations. You will discover how this new product effectively completes our existing line of products.

Our Research and Development Department has always focused on the needs of our customers, and in particular on the colloidal aspects of maturation. This is currently a major oenological issue as most wines are now drunk younger than before and yet consumers want them to be round and fruity with no excessive woodiness. It is by stabilizing the wine's macromolecules that the desired result can be achieved. The implementation of these principles will lead to a new approach to wine maturation techniques, an approach we expect a lot from.

This year Bordeaux one again will be welcoming the wine and vine community to Vinexpo. We hope to have the pleasure of seeing you there and exchanging impressions on various wines and how production is doing in different parts of the world.

Jérome FRANÇOIS Chairman and CEO Tonnellerie Demptos



Les acquisitions de la recherche au service de la profession

1 - Les paramètres environnementaux des chais dans l'élevage des vins

Pour l'élevage des vins rouges, il est utile de respecter un certain nombre de recommandations élémentaires :

1.1- La température : représente le moteur des réactions microbiologiques et chimiques dont le vin est le siège. Les températures extrêmes sont à écarter. Pour les températures les plus basses, de 10-12°C, les phénomènes oxydatifs et l'évolution du vin sont extrêmement lents. A l'inverse, au delà de 20-21°C les risques microbiens et d'augmentation de l'acidité volatile sont sérieux. En outre, les variations de températures saisonnières permettent une meilleure évolution des vins. Par exemple, la succession d'une période froide (13-15°C) suivie d'une période douce (17-19°C) semble profitable. Ainsi, les chais climatisés à température constante ne sont pas souhaitables.

1.2- L'humidité: intervient d'abord sur les problèmes de séchage des barriques. Dans un chai trop sec (<70%) l'évaporation concerne plus l'eau que l'éthanol et l'évolution oxydative du vin est ralentie essentiellement parce que la vitesse d'évaporation limite le front de pénétration du liquide dans les douelles par rapport à une ambiance plus humide. C'est tout le contraire pour les chais trop humides (>90%). Ensuite, l'excès d'humidité favorise le développement de champignons

pouvant altérer l'atmosphère des chais, mais cela n'est pas systématique. En revanche, la couverture des fûts par un voile mycélien plus ou moins important limite sensiblement les échanges gazeux et donc l'évolution du vin.

1.3- Circulation de l'air: Empiriquement nous avons constaté à de nombreuses reprises que la conservation d'une barrique dans une zone exposée à de forts courants d'air conduit au développement prématuré d'un caractère de sécheresse et de maigreur du vin. Un témoin parfaitement à l'abri des courants d'air n'évolue pas de la même façon. Il est donc important de ne pas exposer les fûts à des flux d'air rapides. A l'opposé, le confinement n'est pas plus intéressant car avec la stagnation de l'humidité nous avons des risques d'apparition et de concentration d'odeurs de moisi ou de champignons. Des cas fréquents ont été recensés et sont facilement éliminés par l'aération normale du local. Un renouvellement lent et constant de l'air des chais est donc une pratique bénéfique à cet égard.

1.4- Problème de répartition de la chaleur : en règle générale, la position des fûts en hauteur n'est pas assez prise en compte pour l'élevage. Or, il s'avère que les barriques gerbées en 3° ou 4° position sont exposées à des températures de +0.5° à +1°C par rapport à la première barrique au sol. Il faut donc savoir que les vins des fûts placés en hauteur, essentiellement à partir





Les acquisitions de la recherche au service de la profession (suite)

de la 3° hauteur, évolueront plus vite que ceux placés au sol.

2 - Le titrage potentiométrique : une aide au suivi de l'élevage

La méthode titrage proposée, inspirée des travaux de Jean Ribéreau-Gayon, présente en oxydation une bonne reproductibilité. En réduction, le début du titrage dépend de l'état d'équilibre du milieu au moment de l'analyse ; le EH à l'équilibre pouvant varier d'une mesure à l'autre, la reproductibilité de cette première étape du titrage est moins satisfaisante. Lors du titrage des solutions pures de catéchine et d'épicatéchine nous avons constaté que ce dernier flavanol nécessitait, à concentration égale, moins de DCPIP pour être totalement oxydé. En cela, nous confirmons des interprétations anciennes qui constatent que l'épicatéchine est plus rapidement oxydée que la catéchine. Cette méthode permet donc de classer des couples redox en fonction de leur oxydabilité. Cette propriété pourra être utilisée dans l'avenir pour estimer l'oxydabilité de molécules pures ou de vins. Les conditions physicochimiques du milieu, en particulier le pH, modifient les réactions d'oxydoréduction. L'augmentation du pH facilite d'une part, l'oxydation des couples redox par le DCPIP et d'autre part, la diminution du rapport ox/rd. Dans ces conditions, le milieu est plus riche en formes réduites et consomme moins de DCPIP pour titrer tous les couples redox en solution. Dans les vins (3 < pH < 4), le pH est donc susceptible de modifier la cinétique des réactions d'oxydoréduction.

Le manque d'information sur les mécanismes de l'oxydation, au niveau structural, ne permet pas d'interpréter les écarts enregistrés entre la

pour une quantité donnée de produits à titrer. En effet, en théorie, selon des schémas d'oxydation admis 1 mole de DCPIP capable de capter 2 équivalents H, doit oxyder les 2 OH en ortho du cycle B d'une mole flavanol. En réalité, expérimentalement, il faut 5,85 et 5,16 µM de DCPIP pour oxyder respectivement 34,4 µM de catéchine et d'épicatéchine. Ainsi le DCPIP est 6 fois plus oxydant sur la catéchine et 6,5 fois plus sur l'épicatéchine. Ensuite, la quantité de DCPIP augmente linéairement par rapport à la quantité de flavanols à titrer, la réaction est donc proportionnelle et constante. Nous avons confirmé ces résultats pour d'autres composés phénoliques. L'étude structurale des produits de réduction et d'oxydation devra être réalisée dans l'avenir. Enfin, dans les vins, nous pouvons souligner que le milieu bien que complexe ne se comporte pas comme une succession de couples redox titrés les uns après les autres. Au contraire, le vin se présente comme un ensemble homogène d'une ou de deux familles de couples redox (Figure). Alors comme nous l'avions supposé, le comportement des vins vis-à-vis de l'oxydation doit être considéré dans son ensemble : c'est sa structure phénolique globale et non la somme de molécules de structures précises qui doit être prise en compte. Cette hypothèse se trouve alors confirmée par la méthode de

quantité de DCPIP ajoutée

En conclusion, nous constatons que les composés phénoliques se comportent tels des couples oxydoréducteurs, caractérisés par un potentiel normal Eo propre à chaque famille de couples oxydoréducteurs. Les réactions d'oxydoréductions à l'origine de changement de structure modifient la nature des couples redox et donc la valeur de leurs Eo. Les nouveaux couples formés nécessitent plus d'oxydants pour être titrés; c'est-à-dire qu'il deviennent, au cours de l'oxydation,

titrage potentiométrique.

moins oxydables. Une des interprétations de ce phénomène peut résider dans la production en faible quantité, difficilement identifiable, de puissantes réductones présentant des Eo de plus en plus bas. Enfin, une remarque très importante découle de l'application du titrage potentiométrique; on constate que le vin ne se comporte pas comme une succession de couples oxydoréducteurs mais comme une entité homogène présentant un Eo distinct. Cela suppose que l'évaluation de l'aptitude à la réduction ou à l'oxydation des vins rouges passe par une démarche globale et non par la prise en compte de composés ou groupes de composés pris isolément.

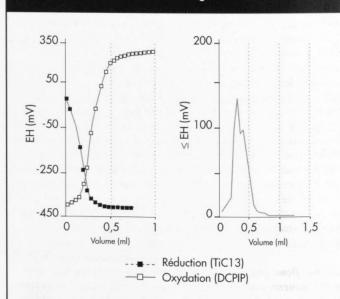
3 - Un premier bilan sur l'utilisation du chêne Hongrois dans l'élevage des vins

Après avoir conduit une large étude sur les potentialités œnologiques des principaux massifs forestiers de l'Europe de l'est, nous nous sommes intéressés sur celui de la Hongrie. D'abord, il a été nécessaire d'écarter les forêts de Q. farneto, très abondantes dans ce pays pour se concentrer sur Q. petraea et ses hybrides, particulièrement abondants dans cette zone

géographique. Les techniques de travail du bois et de réalisation des fûts restent traditionnelles et comparables à celles que nous pratiquons en France. En particulier une sélection du grain et un séchage naturel de 24 mois sont respectés. Les analyses du bois montrent, pour des groupes de grains comparables, une teneur en arômes et en ellagitanins plus faibles que pour les échantillons de bois Français. Ainsi l'impact boisé est plus limité. Lors de dégustations, le bois est très souvent jugé plus discret, particulièrement en dégustation précoce (3 à 5 mois). Le fruité et le vin sont privilégiés. Il semble donc que ce produit soit adapté pour des élevages courts de vins aromatiques. On peut également l'envisager dans le cas d'un élevage mixte avec du chêne américain en travaillant ensuite les assemblages.

L'intérêt principal du produit est d'être différent des fûts en chêne Américain et en chêne Français, et donc d'apporter au travers de sa spécificité un véritable choix supplémentaire. Après une année complète d'élevage assortie de diverses analyses sur le bois, nous possèderons des données précises sur cette nouvelle gamme de barriques.

Exemple d'expérience de titrage potentiométrique sur vin rouge.



The findings of research in the service of the profession

1 - Winery Environmental Parameters involved in Wine Maturation

To mature red wines it is important to observe a certain number of basic rules:

1.1- Temperature is the driving factor for the microbiological and chemical reactions in wine. Extreme temperatures must be avoided. At very low temperatures -10 to 12°C – oxidation events and wine development are extremely slow. Conversely, at temperatures above 20 to 21°C there is a serious microbial risk as well as increased volatile acidity. Moreover, seasonal temperature variations have a favourable effect on the evolution of a wine. For instance, a cold spell (13-15°C) followed by a warm period (17-19°C) are apparently beneficial. It follows that air-conditioned wineries, where the temperature is constant, are not desirable.

1.2- Humidity: involved here

is the problems related to the

drying of barrels. If the winery is too dry (<70%) more water evaporates than ethanol and oxydation is slowed down mainly because the evaporation rate restricts the penetration of the liquid into the staves compared to a more humid environment. The situation is reversed in an overhumid winery (>90%). In this case, excess humidity leads to the development of fungi that can deteriorate the atmosphere in the winery, though this is not always the case. On the other hand, when the barrels are covered with a mycelium film of varying thickness. gazeous exchanges, and consequently the evolution of the wine itself, are seriously hampered.

1.3- Air flow: empirically, we have frequently noted that storing barrels in very

draughty areas leads to premature dryness and thin wines. A control barrel placed in a sheltered area does not develop in the same way. Hence, it is important to avoid exposing barrels to strong air flows. Reversely, a stuffy atmosphere where the air is stale is no better since stagnant humidity can lead to the development of strong mouldy odors or fungi. Such cases are frequently reported though the problem is easily dealt with by ventilating the premises. A good practice is to make sure that the air in the winery is slowly but continuously renewed.

1.4- Distribution of heat: as a rule, for maturation operations, insufficient attention is given to barrels placed at a certain height. It appears however that barrels stacked on the 3rd or 4th layer are exposed to temperatures that can be $+0.5^{\circ}$ to $+1^{\circ}C$ higher than the temperature at floor level. It is important to be aware of this as the wine in the uppermost rows of barrels - especially after the 3rd row, will evolve faster than wine in the barrels on floor level.

2 - Potentiometric titration: a maturation monitoring tool

This titration method, inspired by Ribéreau-Gayon's work, is easily reproducible for oxidation. For reduction, the start of titration depends on the equilibrium of the medium when the titration is performed. The redox potential balance can change between two titrations and the reproducibility of this first titration step is less satisfying. When titrating pure solutions of catechins and epicatechins, we have noted that for the latter flavanol to be totally oxidized it requires, for the same concentration, less DCPIP. This actually tallies with past interpretations according to which epicatechin

oxidizes faster than cathechin. This method effectively helps to grade redox pairs according to their oxidizability. This property could be usefully employed in the future to assess the oxidizability of pure molecules or wine. The physicochemical conditions of the medium, and pH in particular, modify redox reactions. An increase in pH facilitates the DCPIP oxidation of redox pairs and also decreases the oxidationreduction ratio. This means that the medium contains more reduced forms and consumes less DCPIP for the titration of redox pairs in solution. Consequently, in wine (3 < pH < 4), the pH is likely to change the kinetics of redox reactions.

The lack of structural infor-

mation on the mechanics of

oxidation makes it impos-

sible to interpret the diffe-

rences recorded between the amount of added DCPIP for any given quantity of the product to be assayed. Theoretically, according to accepted oxidation configurations, 1 mol of DCPIP able to capture two H equivalents, should oxidize the 20H in ortho in the B cycle of one flavanol mol. In fact, experimentally, 5.85 and 5.16µM of DCPIP are necessary to oxidize 34.4µM of catechin and epicatechin respectively. This means that the oxidative power of DCPIP is six times greater with catechin and six and a half times greater with epicatechin. The amount of DCPIP also increase linearly in relation to the amount of flavanols to be titrated, meaning that the reaction is proportional and constant. We have confirmed these findings for other phenolic compounds. A structural study of reduction and oxidation products should be performed in the future. Finally, it is important to underline that though wine is a complexe medium it does not behave like a succession of

redox pairs titrated one after the other. On the contrary, wine is like a homogenous set of one or two families of redox pairs (see figure). And as we have conjectured, the reaction of wine to oxidation must be considered as a whole: its overall phenolic structure must be taken into account and not the sum of specifically structured molecules. This theory is then confirmed by potentiometric titration.

To conclude, we can ascer-

tain that phenolic compounds behave like redox pairs, characterized by a normal Eo potential specific to each family of redox pairs. The redox reactions that bring about structural changes also change the nature of redox pairs and hence their Eo value. The new pairs that are formed require a greater amount of oxidizer to be titrated, i.e. they become less oxidizable during oxidation. One interpretation of this phenomenon might be the production of small, not easily identifiable amounts of potent reductants with lower and lower Eo values. Lastly, the use of potentiometric titration calls for another important observation: the wine does not behave like a succession of redox couples but like a homogenous entity with a distinctive Eo. This implies that assessing the oxidation or reduction capacity of red wines requires an overall approach, not simply considering compounds or groups of compounds separately.

3 - A preliminary overview on the effects of Hungarian oak on maturation.

Following an extensive study of the oenological potential of Eastern European forests, we selected the forests of Hungary. We started by rejecting the numerous forests of Q. farneto to concentrate