

LES PHENOMENES D'OXYDOREDUCTION LIES A L'ELEVAGE EN BARRIQUE DES VINS ROUGES : ASPECTS TECHNOLOGIQUES

N. VIVAS (1), Y. GLORIES (2)

(1) Chargé de recherches par la tonnellerie Demptos

(2) Institut d'Œnologie de Bordeaux II

351, cours de la Libération - 33405 TALENCE.

L'élevage sous bois est caractérisé par une pénétration lente et continue d'oxygène, au travers des douelles des fûts; cet oxygène maintient un niveau d'oxydoréduction appelé "oxydation ménagée" (8). L'oxygène est progressivement consommé par les composés phénoliques du vin, mais surtout par les ellagitannins qui représentent un ensemble de catalyseurs peroxydatifs performants. La disparition de l'oxygène dissous est suivie d'une production plus ou moins importante d'acétaldéhyde dans les vins (1, 4, 6), pivot de condensation entre les tanins et les anthocyanes (3).

L'oxydation ménagée permet une modification de la structure des tanins, caractérisée par un abaissement de leur astringence, une augmentation de leur degré de condensation et une combinaison avec les protéines, les polysaccharides et les sels issus du vin ou du bois. La matière colorante se stabilise par combinaison entre tanins et anthocyanes. Les anthocyanes évoluent vers des formes de couleur mauve-bleu, qui assombrissent la couleur des vins.

Ces mécanismes chimiques lents et complexes nécessitent simultanément une oxygénation ménagée du vin et la présence de tanins hydrolysables provenant du bois.

La conservation du vin en cuve, avec des soutirages fréquents, ne permet pas d'atteindre totalement ce type de transformations.

1. Incidence de la nature du récipient sur les phénomènes oxydatifs

Les matériaux utilisés pour la fabrication des récipients vinaires (9) interviennent dans les processus d'élevage des vins (8). Leur rôle a souvent un impact important sur les caractères gustatifs et chromatiques. Nous nous attacherons à étudier plus spécifiquement leur influence sur les mécanismes oxydatifs.

1.1 Classification des récipients en fonction de leur intervention dans les mécanismes oxydatifs :

a - récipients inertes, non poreux :

Cette classe regroupe tous les contenants qui ne cèdent pas au vin, des constituants entrant dans leur composition. L'imperméabilité des parois aux gaz

empêche les oxydations continues. Il s'agit des cuves en acier revêtu, des cuves béton, dont la surface est régulièrement vérifiée et l'intégrité assurée par des couches de protection renouvelées chaque fois que cela est nécessaire (peintures époxy, peintures alimentaires, cartilage, plastification, vitrification...) et des cuves plastiques. Dans ces récipients, l'oxygène disparaît en quelques heures et le potentiel d'oxydoréduction diminue et se stabilise à un seuil minimum sur tout le profil de la cuve.

b - récipients interactifs, non poreux :

On y retrouve des cuves dont la paroi est partiellement altérée. Les cuves en acier cèdent au niveau des points de rouille de nombreux métaux, les cuves béton écaillées laissent passer dans le vin du calcium et de nombreux autres sels et les cuves en matière plastique libèrent parfois des styrènes ou de l'alcool benzylique qui altèrent fortement l'arôme du vin.

c - récipients inertes, poreux :

Certaines cuves en matière plastique peuvent être perméables aux gaz et provoquent une dissolution plus ou moins importante d'oxygène dans les vins. Ces cuves sont souvent translucides et sont à l'origine de réactions photochimiques. La matière colorante risque alors de précipiter et le vin peut se tuer prématurément.

d - récipients interactifs, poreux :

Le plus connu de ces récipients est le fût de chêne. En effet, de par son ultrastructure, le bois laisse passer l'oxygène dans le vin, mais également libère des

composés solubles (tanins hydrolysables, polysaccharides, aldéhydes, phénols, coumarines, phénols simples, acides gras). La conservation sous bois permet de maintenir un taux d'oxygène faible de quelques dixièmes de mg/l et un potentiel d'oxydoréduction favorisant des réactions d'oxydations ménagées.

1.2 Influence du récipient sur la teneur en oxygène et sur le potentiel d'oxydoréduction des vins en cours d'élevage :

La conservation d'un même vin de Merlot noir durant 8 mois dans des récipients de nature différente révèle des écarts concernant la teneur en oxygène dissous et le niveau d'oxydoréduction. Les résultats sont regroupés dans le tableau I.

Les fûts en chêne permettent de maintenir une teneur en oxygène dissous très faible et constante; la moyenne est d'environ 0,3 mg O₂ / l. Une utilisation prolongée des fûts entraîne la diminution du taux d'oxygène. L'observation en microscopie électronique à balayage d'une surface de douelle usagée, révèle l'accumulation de cristaux de tartrate acide de potassium (paillette) et de matière colorante colloïdale (dépôt en plaques d'aspect plus ou moins feuilleté). Ces dépôts colmatent progressivement les pores du bois en contact avec le vin (sur 2 à 3 mm) et sont à l'origine de la diminution de la porosité du bois.

Le passage d'oxygène par la bonde est sensiblement identique pour tous les résultats et représente 0,5 mg O₂ / l. L'âge du fût ne semble pas intervenir, en revanche l'influence de la bonde (silicone, verre, bois, liège...) doit être envisagée.

Il convient de signaler que les écarts de potentiel (EH) entre le haut (10 cm) et le bas (65 cm) du fût diminuent avec l'âge. Pour un fût de 1 an, les écarts sont de l'ordre de 10 mv, en revanche lorsque le colmatage de la surface interne du fût est important (3 ans et plus), les écarts sont de 5 mv et peuvent être rapprochés de ceux enregistrés dans les cuves.

Le vin des cuves en béton, inox et plastique ne renferme pratiquement pas d'oxygène et le potentiel d'oxydoréduction (EH) enregistré est relativement bas (inférieur au EH des fûts de moins de 3 ans). La cuve en matière plastique semble favoriser les réactions de réduction perceptibles lors de la dégustation du vin.

D'une part, au cours de l'utilisation d'un fût, l'accumulation de dépôt à sa surface provoque une imperméabilisation de la paroi. Le profil potentiométrique des fûts se rapproche alors de celui des cuves inox et béton (fig. 1). D'autre part, les récipients imperméables (inox, béton) possèdent de faibles écarts de EH entre le haut et le bas de la cuve; ainsi les écarts

Tableau n° 1 : Incidence du récipient sur la teneur en oxygène et sur le potentiel d'oxydoréduction des vins rouges (Mesures réalisées en janvier 1992. Température du vin : 6° C Merlot noir après 8 mois de conservation)

Nature du récipient	Oxygène (mg / l)			Potentiel d'oxydoréduction (mV)			
	profondeur			profondeur			
	10 cm	65 cm	moyenne	10 cm	65 cm	AEH	moyenne
Fût de chêne 1 an	0,7	0,2	0,4	250	242	8	245
Fût de chêne 3 ans	0,8	0,1	0,2	230	225	5	228
Fût de chêne 4 ans	0,8	0,1	0,2	220	214	6	218
Cuve inox 70 hl	0,2	<0,1	<0,1	224	210	14	220
Cuve béton 85 hl	0,1	<0,1	<0,1	218	212	6	215
Cuve plastique 20 hl	0,1	<0,1	<0,1	197	191	6	194

élevés (15, 20 mv) sont l'indice d'un apport d'oxygène par la surface du vin au travers d'une ouverture qui n'est pas étanche.

1.3 Influence des ellagitanins du bois de chêne sur l'oxydation des composés phénoliques des vins rouges :

Les tanins de bois sont essentiellement de nature hétérosidique et représentés par une majorité de Vescalagine et de Castalagine. Ces tanins sont des catalyseurs oxydatifs très performants : ils consomment rapidement l'oxygène dissous et protègent les autres composés phénoliques de l'oxydation; ils produisent en outre de grandes quantités d'éthanal à l'origine des réactions de condensation hétérogène.

Afin de mettre en évidence le rôle spécifique des ellagitanins au cours de l'oxydation du vin, nous constituons 4 lots homogènes de Merlot noir :

- T : un témoin en flacon bouché dont on a préalablement chassé l'oxygène par barbotage d'azote (5 mn);

- To : un témoin qui est oxygéné tous les 15 jours par transvasement dans un flacon. La pénétration d'oxygène représente à chaque opération 4 mg O₂/l;

- B : un échantillon supplémenté à 1 g / l par un extrait de chêne séché naturellement 18 mois, extrait à l'eau et purifié par démixtion au phosphate monosodique. L'oxygène est chassé par barbotage à l'azote comme pour T;

- Bo : un échantillon supplémenté à 1 g / l par un extrait de chêne (identique à B) et oxygéné tous les 15 jours selon le même protocole que To.

Les résultats des analyses après 4 mois de conservation à 20° C (+ / - 2° C) sont regroupés dans le tableau 2.

D'une façon générale, les ellagitanins accélèrent les réactions de condensation des polyphénols mais les préservent relativement des réactions de dégradation oxydative.

Au cours de la conservation, le taux de phénols totaux diminue légèrement et on observe au fond des flacons un dépôt important, d'autant plus que le vin est oxygéné régulièrement (To et Bo). Les échantillons subissent une polymérisation des tanins (indices d'HCl plus élevés) accentuée par la présence des tanins du bois (Bo>To>B>T). Parallèlement l'astringence des vins diminue (indices de gélatine plus bas); les combinaisons tanins/anthocyanes sont nombreuses en présence d'oxygène et d'ellagitanins (Bo) et restent supérieures à To et B, dont les indices de pvpp sont voisins.

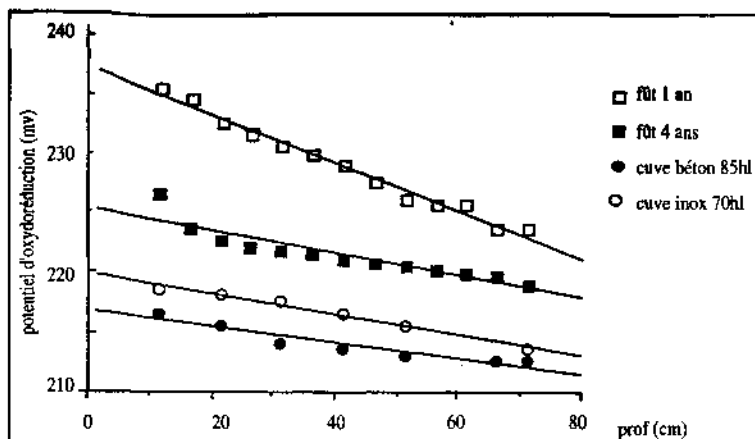


Figure n° 1 : Influence du récipient sur le profil potentiométrique des vins (Merlot noir St Emilion).

Tableau n° 2 : Incidence des ellagitanins du chêne et de l'oxygène sur la couleur et la composition des vins rouges après 4 mois de conservation. (Merlot noir. Température de conservation : 20-22°C. La teneur en SO₂ libre est ajustée avant analyse).

	Témoins		• Tanins de chêne (1 g/l)	
	N2 (T)	O2 (To)	N2 (B)	O2 (Bo)
pH	3,70	3,70	3,68	3,67
SO ₂ libre (mg/l)	15	12	14	12
d 280 phénolique	51	47	52	52
d 280 non phénolique	3,50	3,50	4,00	3,80
Tanins (g/l)	2,91	2,76	2,89	2,64
Indices (%) :				
HCl	23	29	28	35
Gélatine	59	45	56	38
Anthocyanes (mg/l)	687	564	672	536
Indice de pvpp (%)	25	38	35	52
IC'	1,1	0,87	1,12	1,24
Teinte	0,70	0,89	0,84	0,85
d420 %	35	49	36	36
d520 %	54	38	50	49
d620 %	11	13	14	15
d A %	51	45	54	52

Les tanins du bois freinent les réactions de dégradation de la matière colorante. La couleur des vins conservés en présence d'ellagitanins est plus intense que dans les échantillons témoins (Bo>B>T>To).

To possède une forte part de jaune (d 420%) dans sa couleur et l'impression rouge du vin (dA%) est plus faible que pour T. Bo paraît à la fois plus rouge (d 520%) et plus mauve (d 620%), la couleur du vin s'assombrit par rapport à B, bien que ce dernier ait une dA% plus élevée (54% pour B et 52% pour Bo). T reste très rouge (d 520%) avec cependant une forte proportion d'anthocyanes sous forme incolore (AOH) repérés par une intensité colorante basse et un dA% faible en regard de B et Bo.

L'oxygénation des vins conduit rapidement à une destruction de la matière colorante et à une détérioration prématurée de la couleur (aspect "tuilé"). En outre, l'oxydation catalysée par les tanins du bois assure une évolution plus rapide des structures phénoliques vers des formes condensées plus stables et moins agressives à la dégustation. T n'évolue que très faiblement; To subit une vieillissement accéléré; B permet, sans oxygène, d'obtenir une modification sensible de la composition du vin par rapport à T; enfin Bo a rapidement évolué. Ces premiers résultats montrent qu'un élevage en cuve avec des soutirages fréquents ne permet pas de remplacer une oxydation ménagée en présence d'ellagitanins, libérés lors de l'élevage en fût.

1.4 Influence de l'élevage en fût sur la structure des composés phénoliques et la couleur des vins rouges :

Le passage continu d'oxygène et la dissolution des ellagitanins permettent d'initier de nombreuses réactions, caractérisées par :

- une stabilisation de la matière colorante,
- un assombrissement de la couleur,
- un assouplissement des tanins.

Le tableau 3 présente un exemple d'évolution d'un vin de Merlot en fût de chêne par rapport à une cuve inox.

Les tanins sont dosés suivant la méthode de Ribereau - Gayon (5), et les indices (HCl, gélatine, PVPP, Ionisation, chauffages) suivant celle de Glories (2).

Au cours de l'élevage en barrique le degré de condensation des tanins augmente (indice d'HCl) et leur astringence est abaissée (indice de gélatine). La teneur en anthocyanes totaux diminue mais le pourcentage de combinaison T-A augmente; simultanément la matière colorante devient plus stable (indice de chauffage), la couleur du vin paraît plus sombre (d 620%), l'intensité colorante augmente sensiblement et l'aspect rouge du vin (dA%) est plus élevé que dans le vin conservé en cuve inox. Enfin, l'apport de polysaccharides du bois augmente l'impression de gras du vin perceptible à la dégustation.

Tableau n° 3 : Incidence de l'élevage en fût de chêne sur la composition, la structure des composés phénoliques et les caractéristiques chromatiques des vins (Merlot noir, millésime 1990, 8 mois de conservation.

	Cuve inox	Fût chêne neuf
TAV % vol.	12,4	12,5
Acidité totale (g/l H ₂ SO ₄)	3,4	3,4
Acidité volatile (g/l H ₂ SO ₄)	0,25	0,32
SO ₂ libre (mg/l)	12	12
d 280 phénolique	44	42,5
d 280 non phénolique	3,5	4,2
Tanins (g/l)	2,5	2,3
Indices (%) :		
Gélatine	48	42
HCl	18	23
Anthocyanes (mg)	342	309
Indices (%)		
PVPP	43	52
Ionisation	35,5	46
Chauffage	56	68
IC'	1,05	1,2
Teinte	0,6	0,58
d420%	34	31
d520%	57	60
d620%	8,5	9
d A %	60	67
Polysaccharides neutres (mg/l glucose)	438	494

2 Incidence de certaines pratiques sur la teneur en oxygène et sur le potentiel d'oxydoréduction des vins

L'ouillage et le soutirage sont des pratiques utilisées lors de l'élevage des vins et susceptibles d'influencer le niveau d'oxydation des vins. Le collage est un traitement du vin en cours d'élevage et peut également modifier les équilibres redox du milieu.

L'ouillage permet de rétablir le niveau du vin dans les fûts. Le soutirage assure d'une part l'élimination

des lies déposées durant la conservation, d'autre part la dissolution d'oxygène dans le vin.

Si nous connaissons relativement bien les effets de l'oxygénation sur l'évolution des composés phénoliques, en revanche la littérature ne donne que peu d'informations en ce qui concerne l'impact de ces opérations sur l'oxygène dissous et le EH. Nous présentons donc une série de résultats sur le sujet.

2.1 Influence du soutirage :

Selon la technique employée (soutirage au soufflet, à la pompe) et l'importance de l'aération au cours de l'opération, la quantité d'oxygène dissoute varie de 2.5 à 5 mg O₂ / l et se trouve consommée en 8 à 10 jours. Dans le même temps, le potentiel d'oxydoréduction augmente de 50 à 100 mV et retrouve son niveau initial en 15 à 20 jours.

Une étude détaillée des profils potentiométriques révèle (fig. 2) que le potentiel d'oxydoréduction chute brutalement 8 j. après le soutirage; cette chute est plus marquée pour les vins issus de 15 j. de macération. On suppose que plus la quantité de polyphénols est importante et plus le vin s'opposera aux variations de potentiel. Ces premiers résultats sont actuellement confirmés au laboratoire. Ils suggèrent que les vins riches en tanins suffisamment polymérisés (indice HCl > 10) nécessitent plus d'oxygène pour induire des variations de potentiels aussi importantes que des vins contenant moins de tanins et dont le degré de condensation est plus faible (indice HCl < 10). Ces vins auront donc plus besoin d'oxygène pour évoluer.

Le fait que le potentiel d'oxydoréduction atteigne son niveau initial 15 à 20 j. après soutirage est également vérifié pour des vins liquoreux élevés en fûts (fig. 3).

2.2 Influence de l'ouillage :

L'apport régulier des vins dans les fûts induit une pénétration d'oxygène de l'ordre du milligramme par litre. L'apport d'oxygène demeure localisé aux vingt premiers cm de vin, provoquant de faibles variations de EH.

L'ouillage permet donc une initiation des réactions d'oxydation en surface (fig. 4); les couches plus profondes (> 20 cm) en sont privées.

2.3 Influence du collage :

La pratique du collage permet la dissolution d'oxygène dans les vins; mais la conservation sur colle du vin induit des phénomènes de réduction plus ou moins marqués selon la quantité de colle ajoutée.

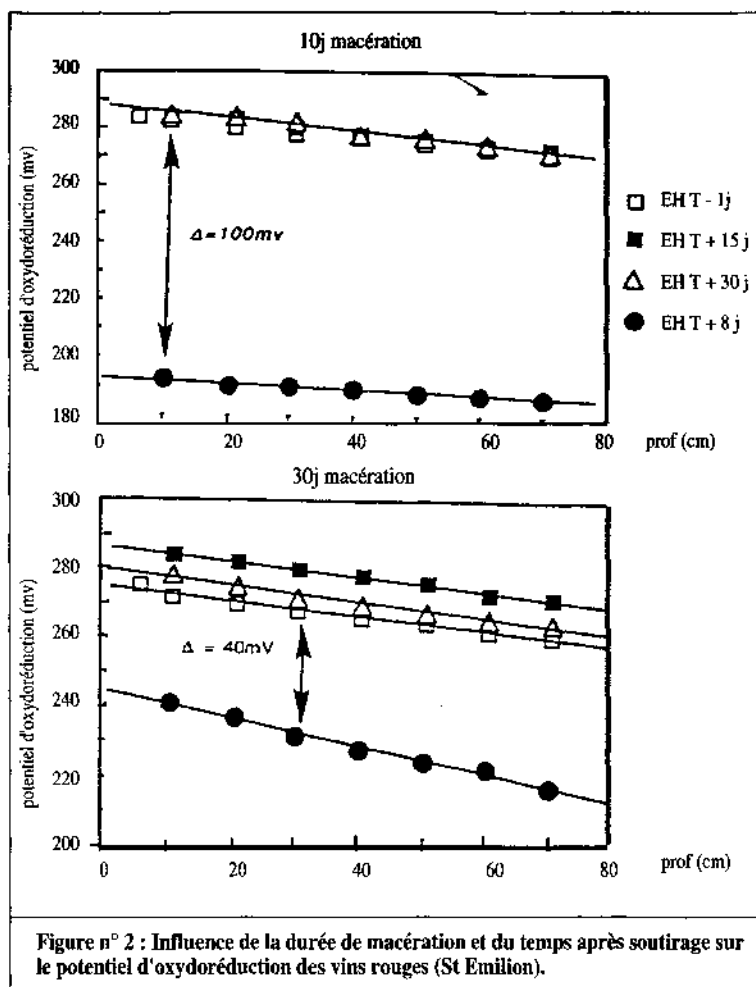


Figure n° 2 : Influence de la durée de macération et du temps après soutirage sur le potentiel d'oxydoréduction des vins rouges (St Emilion).

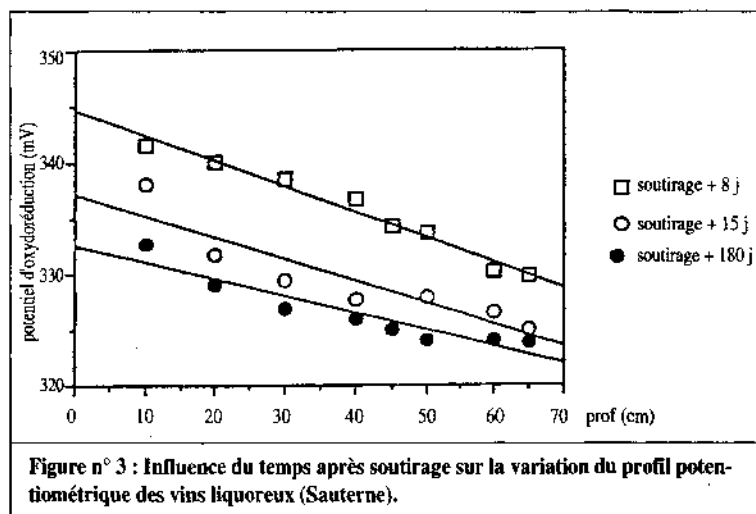


Figure n° 3 : Influence du temps après soutirage sur la variation du profil potentiométrique des vins liquoreux (Sauterne).

Le collage est donc à l'origine de mécanismes de réduction. Les protéines constituent d'une part une source potentielle d'utilisation de l'oxygène dissous, d'autre part un ensemble de catalyseur de réduction.

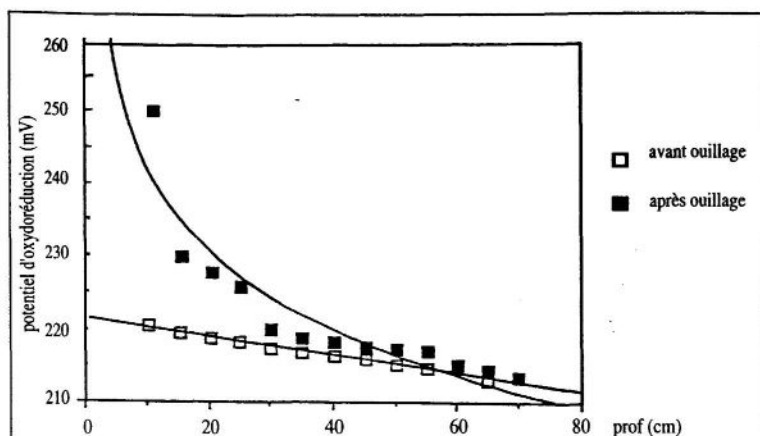


Figure n° 4 : Incidence de l'ouillage des fûts sur le profil potentiométrique des vins rouges (ouillage de 2%)

3 Conclusion

L'oxydation ménagée est désormais mieux comprise grâce, d'une part à la mesure du potentiel d'oxydoréduction des vins, d'autre part à l'étude du rôle des ellagitannins dans les mécanismes oxydatifs.

L'oxydation ménagée constitue un ensemble de réactions qui nécessitent simultanément une oxygénation continue et très faible du vin ainsi que la présence de tanin du bois.

Nous espérons aboutir dans un proche avenir à un modèle des réactions caractérisant l'élevage en fût. Le choix du bois (porosité, composition phénolique et polysaccharidique), la maîtrise de la durée d'entonnage et de l'importance des soutirages pourront être envisagés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. CHAPON S. et CHAPON L. 1977 - "Phénomènes d'oxydation catalytique dans les bières" - European Brewery Convention. Amsterdam.
2. GLORIES Y. 1978 - "Recherche sur la matière colorante des vins rouges" - Thèse doct. d'Etat es-Sciences. Université de Bordeaux II.
3. GLORIES Y. 1987 - "Les phénomènes oxydatifs liés à l'élevage sous bois" - N° spécial conn. vigne et vin.
4. PONTALLIER P. 1981 - "Recherche sur les conditions d'élevage des vins rouges. Rôle des phénomènes oxydatifs" - Thèse doct. ingénieur Université de Bordeaux II.
5. RIBEREAU-GAYON; STONESTREET E. - 1966 - "Le dosage des tanins du vin rouge et détermination de leur structure" - Chim. Anal. 48, 188-136.
6. VIVAS N.; GLORIES Y. et FRANÇOIS J. 1991 - "Mise au point sur l'élevage des vins rouges en fûts de chêne : le rôle des mécanismes oxydatifs et la diversité des constituants cédés au vin" - Rev. Oenologues - 17, 62, 17-21.
7. VIVAS N.; GALVIN C. et CHABOT Ph. 1992 - "La maîtrise de la macération dans la production de vins de qualité" - Prog. agri. et viti. 109, 4, 79-88.
8. VIVAS N. 1992 - "Les phénomènes d'oxydation liés à l'élevage sous bois : mesures et interprétation" - in CR colloque "incidence du bois de chêne sur la qualité des vins" - Y. Glories, 13-24.
9. VIVAS N. et GAUTIER P. 1991 - "Quelques aspects de la polyvalence des vinificateurs autonomes" - Rev. Œnologues n° 59, 93, 94.