

N. VIVAS – Y. GLORIES

**EFFECT ANTIOXYDANT DE L'ANHYDRIDE
SULFUREUX DANS LE VINS ROUGES**

Estratto da:
«Rivista di Viticoltura e di Enologia»
Anno XLIX - N. 3 / 1996

Effect antioxydant de l'anhydride sulfureux dans le vins rouges⁽¹⁾

Antioxydant effect of SO₂ in red wines

N. Vivas, Y. Glories *

Tonnellerie Demptos S.A. détaché à la Faculté d'OEnologie - Université de Bordeaux II - 351 Cours de la Libération - 33405 Talence - France

* Laboratoire de chimie appliquée - Faculté d'OEnologie - Université de Bordeaux II - France
(ricevuto il 02.01.96, accettato il 28.01.96)

Résumé

La mesure de la vitesse instantanée de consommation de l'oxygène dissous, de différents vins rouges, avant et après addition de SO₂, donne des résultats peu différents. En revanche, les mêmes expériences pratiquées sur des vins blancs secs et des vins rosés montrent clairement l'effet antioxydant du SO₂. Ces observations suggèrent l'intervention de certaines substances rapidement oxydables et d'autres susceptibles de combiner le SO₂. Il est montré, par défécation d'un vin rouge, que ce sont pour l'essentiel les composés phénoliques qui d'une part consomment la majorité de l'oxygène dissous et d'autre part, combinent le SO₂. Dans les vins rouges, la notion de "SO₂ libre" est mal définie et devrait être remplacée par celle de "SO₂ facilement libérable". En effet, les anthocyanes libres forment spontanément des combinaisons réversibles avec le SO₂. Cependant, le SO₂ doit être utilisé dans les vins rouges pour bloquer l'ethanal, sous sa forme non odorante par combinaison bisulfite et pour son effet antiseptique.

Summary

Dissolved oxygen consumption instant speed measurements, before and after SO₂ addition give approximately the same results. On the other hand, the same experiments made on dry white wines and clarets clearly show SO₂ antioxidative effect. This observation suggest the intervention of easily oxidables substances and SO₂ combining ones. It is demonstrated that red wines phenolics are the most dissolved oxygen consumers and combine SO₂. In red wines, the notion of "free SO₂" is uncorrupted definition and should be replace by "easily discharge able SO₂". Indeed free anthocyanins make spontaneously SO₂ reversible combinations. Nevertheless, SO₂ should be used to combine acetaldehyde in unodour form and for its antiseptic effect.

Introduction

Le SO₂, de par sa large polyvalence, s'est imposé en oenologie comme antiseptique, antioxydant et antioxydasique. Cependant, de plus en plus d'hygiénistes reprochent à ce produit de nombreux effets secondaires indésirables sur l'organisme. Les doses sont actuellement revues à la baisse et même son utilisation est discutée. Il convient, donc, de préciser sa réelle efficacité et d'optimiser son emploi.

(1) Note présentée lors du 5^{ème} Symposium International d'OEnologie 15-17 juin 1995 - Bordeaux (France).

Le SO_2 est utilisé en œnologie depuis plus d'un siècle pour ses nombreuses propriétés, ainsi que pour son aptitude à combiner l'éthanal sous une forme inodore; il présente également un fort pouvoir extractif sur les anthocyanes des pellicules en début de cuvaison (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1976). La plupart de ces propriétés ont été largement étudiées (Blouin, 1965; Dubernet, 1974; Deveze, 1977; Lonvaud-Funel, 1986; Amrani Joutei, 1993) et les conclusions des différents auteurs sont concordantes. En revanche, pour le rôle antioxydant du SO_2 dans les vins rouges, les résultats diffèrent: ou ils confirment cette propriété (Prillinger, 1963; Pontallier et Ribéreau-Gayon, 1983; Laborde, 1987), ou ils la rejettent (Ribéreau-Gayon, 1933; Kielhofer, 1963; Glories et Zamora, 1990; Bondet de la Bernardie, 1992; Vivas *et al.*, 1993). Par contre dans les vins blancs, plus pauvres en extrait sec, le SO_2 présente toutes ces propriétés (Vivas *et al.*, 1993).

Les antioxydants sont généralement des molécules organiques capables de limiter les effets d'une oxydation consécutive à la pénétration d'oxygène dissous et à l'effet catalytique de la lumière et des cations métalliques. Ils agissent soit en consommant très rapidement l'oxygène dissous, soit en inhibant la phase d'activation de l'oxygène moléculaire, soit en retenant les métaux catalyseurs, soit encore en captant les radicaux libres (activité antiradicalaire).

Ce travail se propose de vérifier l'influence du SO_2 sur les réactions d'oxydation dans les vins rouges, et d'orienter les recherches vers l'étude d'antioxydants adaptés.

Materiel et methodes

Les conditions de mesure de l'oxygène dissous et du potentiel d'oxydoréduction sont conformes aux méthodes mises au point par Vivas *et al.* (1992 et 1993). Le SO_2 est dosé par titrage iodométrique automatique (système Quéré); cet appareil donne des résultats très reproductibles (Pontallier, 1981) et s'avère utile lorsque l'on doit comparer des résultats entr'eux (Laborde, 1987). Les échantillons de vins rouges proviennent de diverses régions: Médoc, Saint-Emilion, Madiran, Bourgogne, Saumur (France), Rioja (Espagne) Californie (Etats Unis) et du cap (Afrique du sud). Les composés phénoliques des vins sont dosés et fractionnés selon les méthodes décrites par Glories (1978).

Resultats

Incidence du SO_2 sur la vitesse de consommation de l'oxygène dissous et sur le potentiel d'oxydoréduction (EH) des vins rouges

L'étude de la vitesse instantannée de consommation de l'oxygène dissous de différents vins rouges, supplémentés ou non en SO_2 (50 mg/L), ne présente pas de différence sensible. Le suivi des courbes de EH, des différents échantillons, au cours d'une saturation des vins en oxygène conduit à des résultats quasiment identiques (fig. 1). En revanche, l'ajout d'acide ascorbique conduit d'une part, à une augmentation de la vitesse de consommation de l'oxygène et d'autre part, à un EH inférieur (fig. 1). On constate donc que le SO_2 ne se comporte pas, dans ce cas, comme un antioxydant classique.

On observe également que le SO_2 participe faiblement à la disparition de l'oxygène dissous dans les vins (tab. 1). Il est donc très probable que d'autres composés majeurs interviennent comme agents antioxydants endogènes.

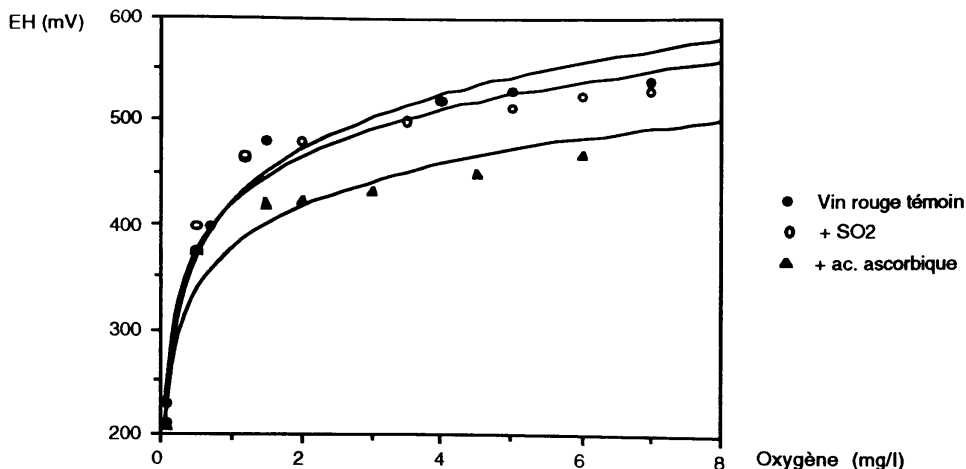


Fig. 1: Mesures du potentiel d'oxydoréduction en fonction de la quantité d'oxygène dissous. Incidence de SO_2 (50 mg/l; $0,781 \text{ mM.L}^{-1}$) et de l'acide ascorbique (100 mg/l; $0,568 \text{ mM.L}^{-1}$).

Fig. 1: Oxidoreduction potential measurement relating to oxygen concentration. Incidence of SO_2 (50 mg/L; $0,780 \text{ mM.L}^{-1}$) and ascorbic acid (100 mg/L; $0,586 \text{ mM.L}^{-1}$).

Tableau 1: Influence de la consommation d'oxygène sur les teneurs en SO_2 l et SO_2 c de différents vins rouges (n = 23). (SO_2 en mg/L H_2SO_4) (Résultats non significatifs aux seuils α : 0,05 et α : 0,1)

Table 1: Incidence of the oxygen consumption on the quantities of free and total SO_2 in different red wines (n = 23). (SO_2 expressed in mg/L H_2SO_4) (Results were not significant for $p < 0,05$ and $p < 0,1$)

	t0	Après consommation de l'oxygène
SO_2 libre	21,1	19,7
SO_2 combiné	13,4	13,1

Etude des conditions de l'oxydation du SO_2

On observe généralement que l'oxygène moléculaire est peu actif sur le SO_2 (fig. 2, conditions 1 à 5) alors que H_2O_2 , une des formes activées de l'oxygène, permet l'oxydation de 30 à 40% de SO_2 en 10 jours (fig. 2, condition 6). La catéchine et les tanins de pépins semblent limiter l'oxydation du SO_2 , l'alcool possède un effet similaire (fig. 2, conditions 2, 4, 5). Le fer catalyse l'activation de l'oxygène (production de radicaux libres et de H_2O_2) et favorise l'oxydation du SO_2 (fig. 2, condition 3).

Si on compare, dans les mêmes conditions expérimentales, l'oxydabilité de différents composés phénoliques rencontrés dans les vins (acide gallique, catéchine, procyanidine B3, vescalagine), on constate par dosage CLHP qu'en 10 jours 30 à 45% des produits sont oxydés par l'oxygène seul, 50 à 70% par l'oxygène en présence de fer et 80 à 100% avec H_2O_2 . Il s'avère que les composés phénoliques des vins rouges sont plus oxydables que le SO_2 , et sont alors susceptibles de capter prioritairement l'oxygène dissous.

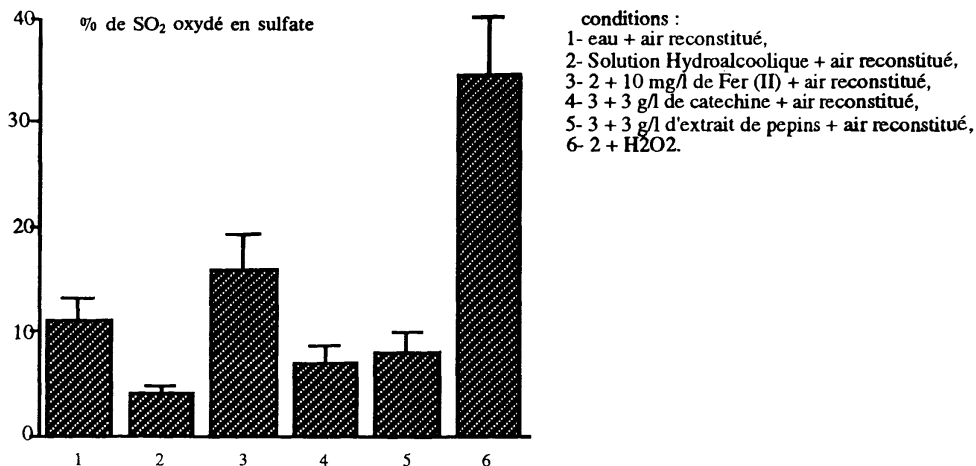


Fig. 2: Influence du milieu sur l'oxydation du SO₂ en sulfate.

(10 jours après un apport d'oxygène de 8 mg/L soit sous forme d'air reconstitué, soit sous forme d'H₂O₂)

Fig. 2: Incidence of the media composition on oxydation of SO₂ at SO₄.

(10 days after the solubilisation of 8 mg/L of oxygen by reconstituted air or H₂O₂).

Tableau 2: Incidence des composés phénoliques des vins rouges sur le taux de combinaison du SO₂. (150 mg/L de SO₂ ajouté, dosage du SO₂ libre et combiné au début de l'expérience et après 30 jours; résultats exprimé en % du SO₂ initial)

Table 2: Incidence of red wines phenolic compounds on the combined level of SO₂. (150 mg/L of SO₂, determination of free and combined SO₂ at the beginning of experiments and 30 days after; results are expressed by % of initial SO₂)

Echantillons	Vin rouge			Fractions phénoliques isolées du vin rouge			Total
	Témoin	Déféqué	% de SO ₂ combiné aux composés phénoliques	Tanins polysaccharides	Tanins polymérisés	Cathechines, Procyanidines oligomères	
1	67	28	39	26	2	13	41
2	64	22	42	30	2	8	40
3	72	24	48	34	3	16	53

Combinaison du SO₂ par les composés phénoliques des vins

La défécation des vins par le noir animal permet une diminution sensible de leur pouvoir combinant (tab. 2). On observe que plus de 30% du SO₂ est combiné aux composés phénoliques des vins, c'est en particulier le cas de la fraction correspondant aux tanins liés aux polysaccharides qui possède la majorité de ce pouvoir combinant. On note également la concordance entre le pouvoir combinant total des composés phénoliques et la somme des pouvoirs combinants de chacune des fractions phénoliques isolées du même vin.

Recherches de fractions phénoliques des vins rouges très oxydable

Parmi les différentes fractions phénoliques d'un vin rouge, on montre que la fraction contenant les catéchines et les procyanidines oligomères consomme le plus rapidement l'oxygène. Le SO₂ reste faiblement oxydable (tab. 2). Ce sont donc les tanins du vin qui captent prioritairement l'oxygène dissous lors d'une aération.

Discussion et conclusion

Le SO_2 est habituellement utilisé dans les vins rouges comme antioxydant. Cependant les analyses réalisées sur plusieurs vins après une aération n'expriment pas les effets caractéristiques d'un antioxydant, en particulier le ralentissement ou l'accélération de la vitesse de consommation de l'oxygène et la diminution du potentiel d'oxydoréduction. L'étude des conditions d'oxydation du SO_2 montre d'une part, que l'oxygène moléculaire est peu actif sur le SO_2 et d'autre part, que les formes activées de l'oxygène sont plus réactives (OH^\bullet , H^\bullet , H_2O_2). De plus, les composés phénoliques des vins, plus particulièrement les catéchines et les procyanidines oligomères, consomment plus rapidement l'oxygène dissous que le SO_2 . Ces résultats confirment ceux de Zamora et Glories (1990), qui employant une méthode différente ont démontré que le SO_2 ne modifie pas le niveau d'oxydation des vins rouges à l'instar de celui des vins blancs, pour lesquels ils notent une diminution du niveau d'oxydation des échantillons supplémentés en SO_2 par rapport au témoin. Les résultats de Vivas *et al.* (1993) vont également dans le même sens.

Nous avons pu constater qu'une partie importante du SO_2 combiné provient de combinaison avec les composés phénoliques, la fraction la plus rapidement combinante est précipitable à l'éthanol, elle correspond aux tanins liés aux polysaccharides. Le pouvoir combinant des tanins des vins varie pour nos échantillons de 20 à 48%. Ces résultats sont en relation avec ceux de Blouin *et al.* (1995) qui constatent que dans les vins rouges, 20 à 30% du SO_2 combiné n'est pas lié à des aldéhydes, à des cétoacides, et à des substances classiquement reconnues comme combinant le SO_2 . L'étude structurale des combinaisons du SO_2 et des flavanols se poursuit actuellement.

Malgré ces résultats, le SO_2 doit toujours à être utilisé dans le traitement des vins. Il reste important lors de l'encuvage de la vendange pour à la fois, favoriser l'implantation rapide des levures fermentaires *Saccharomyces cerevisiae*, et pour inhiber le développement prématuré des bactéries lactiques *Leuconostoc oenos* ainsi que la polyphénoloxylase du raisin, la tyrosinase. Lors de l'élevage il assure avec la température, la maîtrise du développement bactérien et des levures de contamination. Enfin son emploi reste nécessaire pour combiner sous forme inodore l'éthanal et les autres aldéhydes produits lors d'une aération plus ou moins brutale du vin.

Il n'est pas moins vrai que la recherche de nouveaux antioxydants, initiée dans notre laboratoire, s'impose pour assurer une protection efficace des vins rouges contre les oxydations. Ces composés d'origine diverses pourraient être avantageusement employés lors de la conservation en cuve, de l'assemblage, de la filtration et de la mise en bouteilles.

Références

1. AMRANI JOUTEI K. (1993). *Recherches sur la localisation des anthocyanes et des tanins dans le raisin. Les conditions de leurs extractions.* Thèse de l'Université de Bordeaux II.
2. BAILLY-BONDET de la BERNARDIE C. (1992). *Les conditions d'élevage des grands vins rouges de Bordeaux.* Compte-rendu de recherches, Institut d'œnologie, Bordeaux.
3. BLOUIN J. (1965). *Contribution à l'étude des combinaisons de l'anhydride sulfureux dans les moûts et les vins.* Thèse d'Ingénieur-Docteur, Université de Bordeaux.
4. BLOUIN J., STONESTREET E., KRIVSKY A. (1995). *Nouvelles connaissances sur les combinaisons carbonylées du SO_2 dans les vins.* Compte-rendu "Journée technique du CIVB", Bordeaux. (ed.) CIVB.
5. DEVEZE M. (1977). *Les problèmes microbiologiques de la conservation des vins blancs doux, théorie et pratique de l'utilisation des traitements thermiques.* Thèse d'Ingénieur-Docteur, Université de Bordeaux.

6. DUBERNET M. (1974). *Recherches sur la tyrosinase de Vitis vinifera et la laccase de Botrytis cinerea*. Applications technologiques. Thèse de 3^o cycle, Université de Bordeaux.
7. GLORIES Y. (1978). *Recherches sur la matière colorante des vins rouges*. Thèse doctorat d'état, Université de Bordeaux.
8. GLORIES Y., ZAMORA F. (1990). *Etude des facteurs dont dépend le potentiel d'oxydoréduction du vin. Compte-rendu d'activité de l'Institut d'œnologie*. (Ed.) SPEI, Paris, pp. 95-96.
9. KIELHOFER O. (1963). *Etat et action de l'acide sulfureux dans les vins. Règles de son emploi*. Actes 1^o Symposium Internationale d'œnologie, Bordeaux. (ed.) INRA, Paris, pp. 77-92.
10. LABORDE J.L. (1987). *Contribution à l'étude des phénomènes d'oxydation dans les vins rouges. Rôle joué par l'anhydride sulfureux*. Thèse 3^o cycle, Université de Bordeaux II.
11. LONVAUD-FUNEL A. (1986). *Recherches sur les bactéries lactiques du vin: Fonctions métaboliques, croissances, génétique plasmidique*. Thèse doctorat d'état, Université de Bordeaux II.
12. PONTALLIER P., RIBEREAU-GAYON P. (1983). *Influence de l'aération et du sulfitage sur l'évolution de la matière colorante des vins rouges au cours de la phase d'élevage*. *Connaissance vigne vin*, (17, 2): 105-120.
13. PONTALLIER P. (1981). *Recherches sur les conditions d'élevage des vins rouges. Rôle des phénomènes oxydatifs*. Thèse d'Ingénieur-Docteur, Université de Bordeaux.
14. PRILINGER F. (1963). *Protection des vins de l'oxydation par l'emploi de l'acide sulfureux et de l'acide ascorbique*. Actes 1^o Symposium Internationale d'œnologie, Bordeaux. (ed.) INRA, Paris, pp. 159-167.
15. RIBEREAU-GAYON J., PEYNAUD E., RIBEREAU-GAYON P., SUDRAUD P. (1976). *Traité d'œnologie*. Tome III, IV. (ed.) Dunod, Paris.
16. RIBEREAU-GAYON J. (1933). *Recherches sur les oxydations et les réductions dans les vins*. (ed.) Delmas, Bordeaux.
17. VIVAS N., ZAMORA F., GLORIES F. (1992). *Etude des phénomènes d'oxydoréduction dans les vins. Mise au point d'une méthode rapide de mesure du potentiel d'oxydoréduction*. *J. Int. Sc. Vigne Vin*, (26, 4): 271-285.
18. VIVAS N., ZAMORA F., GLORIES F. (1993). *Incidence de certains facteurs sur la consommation de l'oxygène et sur le potentiel d'oxydoréduction dans les vins*. *J. Int. Sc. Vigne Vin*, (27, 1): 23- 34.