LA BIBLIOTHEQUE R&D DEMPTOS
www.demptos.fr
Publications scientifiques et techniques

Note scientifique
Manuscrit n° 281298 - ISSN 1274 - 2244
J. Sci. Tech. Tonnellerie, 1999, 5, 65-70
Imprimé en France

Sur un principe expérimental d'évaluation du degré d'équilibre d'oxydation ou de réduction des vins

N. VIVAS[1]*, N. SAINT-CRICQ DE GAULEJAC[2] et F. ZAMORA[3]

[1]Tonnellerie Demptos, détaché au Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO), Université Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence cedex (France)
[2]Tonnellerie Demptos, détaché à la Faculté d'Œnologie, Université Victor Segalen Bordeaux II (France)
[3]Escola de enologia, Universita Rovira i Virgili, Tarragona (Espagne)

(Accepté après révision le 7 juin 1999)

Résumé : Une méthode d'estimation du niveau redox des vins est proposée. Il s'agit d'un indice, noté Eov, prenant en considération les courbes théorique et expérimentale d'évolution du potentiel d'oxydoréduction des vins en fonction de la teneur en oxygène dissous. Des applications concernant l'influence de SO_2, de l'acide ascorbique, des métaux de transition, de l'âge des vins et de la température permettent d'illustrer les possibilités de cette nouvelle démarche.

Mots clés : vins, oxydoréduction, niveau redox, méthode, antioxydants, fer, cuivre, âge des vins, température

INTRODUCTION

L'état d'oxydoréduction des vins conditionne de très nombreuses réactions à l'origine de modifications de leur qualité et de leur composition. La mesure et l'interprétation du potentiel d'oxydoréduction (EH) en œnologie ont fait l'objet de nombreux travaux (RIBÉREAU-GAYON, 1931; GELOSO, 1931; DIEBNER, 1956 ; MAZZOLENI, 1979 ; VIVAS *et al.*, 1992 ; VIVAS et GLORIES, 1995 ; VIVAS, 1997). Actuellement, nous possédons une méthode satisfaisante de mesure du EH (VIVAS *et al.*, 1996). Mais la valeur du EH n'est que l'indice de l'équilibre redox du vin au moment de la mesure, elle ne permet pas d'évaluer vers quel niveau redox stable le vin se dirige. Dans ces conditions, il paraît utile de développer un mode d'estimation du degré d'équilibre d'oxydation ou de réduction des vins, résultant d'une aération ou d'un maintien trop prolongé avec des sources de pouvoir réducteur, en absence d'oxygène.

PRINCIPE

La méthode imaginée par VIVAS *et al.* (1992) permet d'estimer la variation du degré d'oxydation d'un milieu. Elle est basée sur la différence de surface entre une courbe théorique, obtenue par calcul, qui est caractéristique de chaque vin, et les résultats

*pour toute correspondance

Copyright 1999 © Vigne et Vin Publications Internationales - Bordeaux (France)

expérimentaux du EH relevés durant les 96 heures suivant la saturation en oxygène du vin.

L'approche théorique du potentiel d'oxydoréduction conduit à deux expressions du EH :

- l'équation simple de Nernst, pour laquelle le EH est fonction du potentiel normal du milieu (Eo), du pH et du logarithme décimal de la concentration en oxygène (VIVAS *et al.*, 1996) :

$$EH\ (mV) = Eo - ApH + B \log [O_2] \qquad (1)$$

- la loi générale de Nernst, pour laquelle le EH est fonction du potentiel normal du milieu (Eo) ainsi que du logarithme Népérien du rapport entre la concentration en substances oxydées et réduites :

$$EH\ (mV) = Eo + (RT / nF) \times \ln ([Ox] / [Red]) \qquad (2)$$

Ces deux équations complémentaires n'évoluent pas dans le même sens. D'après l'équation (1), après oxygénation du vin, on observe une diminution du facteur $[O_2]$ et donc le EH doit diminuer. En revanche, d'après l'équation (2), à la suite d'une oxydation, la teneur en composés oxydés augmente, alors que la teneur en composés réduits diminue, ce qui provoque une augmentation du EH.

Lorsque l'on détermine, pour chaque vin, l'équation (1), le temps très court de mesure (environ 10 min) ne permet pas d'observer de variation sensible du rapport ([Ox] / [Red]). Mais lorsque l'on étudie les variations du EH au cours du temps, à la suite d'une oxygénation, l'équation (1) n'est plus suffisante. Pour répondre à cette double exigence, nous proposons une expression synthétique du EH, prenant en compte les équations (1) et (2) :

$$EH' = Eo + (RT / nF) \times \ln ([Ox] / [Red]) - ApH + B\log [O_2] \qquad (3)$$

Eo : potentiel normal moyen des couples redox du vin ;
RT / nF x ln ([Ox] / [Rd]) : moyenne des logarithmes Népérien des rapports entre la concentration des composants oxydés et réduits ;

On peut écrire Eov = Eo + (RT / nF) x ln ([Ox] / [Red]), qui représente l'état d'oxydation du vin.

Nous avons démontré par ailleurs (Vivas *et al.*, 1992) que la valeur de A est, dans les vins, constante et identique à celle obtenue par le calcul. A est très peu différent de 59.15. L'expression (3) devient :

$$EH = Eov - 59{,}15pH + B\log [O_2] \qquad (4)$$

MATÉRIEL ET MÉTHODES

I - MATÉRIEL

J. Sci. Tech. Tonnellerie, 1999, 5, 65-70
Copyright 1999 © Vigne et Vin Publications Internationales - Bordeaux (France)

Le dispositif de mesure a été décrit par ailleurs (VIVAS *et al.*, 1993). L'oxygène dissous est apporté par un système de barbottage monté sur une bouteille d'air reconstitué (N_2/O_2, 80/20, v/v), puis dosé par une électrode spécifique à oxygène fonctionant sur le principe de Clark (VIVAS, 1997). L'électrode de mesure du EH est décrite par VIVAS *et al.* (1996). Tous les vins utilisés dans ce travail sont des produits finis et mis en bouteilles depuis au minimum 12 mois. L'ensemble des résultats est donné pour les conditions normales de température et de pression (CNTP : 25°C, 760 mm Hg). Le SO_2 et l'acide ascorbique sont fournis par Merck et les sels de cuivre et de fer par Prolabo.

II - MÉTHODE DE CALCUL

L'expression du degré d'oxydation du vin peut être calculée selon le protocole suivant :

a) Déterminer, pour le milieu étudié, les constantes Eo, A, B de la relation (1), dans un récipient thermostaté à 20°C, sur une période relativement courte (environ 10 min) et pour des concentrations en oxygène dissous de 0 à 7,5 mg/l (0 à 234 μmole.l^{-1}).

b) Éliminer l'oxygène du milieu à étudier par un courant d'azote RP (60 ml.mn^{-1}) durant 30 min. Puis apporter environ 5 mg $O_2.l^{-1}$, représentant l'apport moyen d'oxygène lors d'un soutirage. On mesure le EH et la concentration en oxygène au cours des 96 h qui suivent. On conserve le milieu sous atmosphère d'azote à 20°C (± 1°C).

c) les résultats sont reportés sur papier millimétré. Les courbes obtenues par voie expérimentale et celles obtenues par calcul à partir de la relation (1) présentent un écart. L'interprétation de la surface entre ces deux courbes est difficilement modélisable ; l'allure des courbes étant à chaque fois différente.

Par convention, les valeurs du EH obtenues expérimentalement, et situées au-dessus de la courbe obtenue par calcul à l'aide de l'équation (1), sont comptées positives et correspondent à un état d'oxydation. Les valeur situées en deçà de la courbe théorique sont comptées négatives et correspondent à un état de réduction. L'écart moyen entre les deux courbes représente l'état d'oxydation du milieu ou Eov de l'expression (4) :

$$Eov = EH_{(4)} - EH(1) \qquad (5)$$

$$Eov = \Delta\ EH\ (4,1) / nEH$$

La valeur obtenue est un indice et n'a donc pas d'unité. Lorsque Eov est positif, le milieu est oxydé et lorsqu'il est négatif le milieu est réduit. Un exemple de courbes obtenues sur un vin rouge est présenté figure 1. Il existe une bonne relation entre les deux modes de calcul :

- Par mesure de la surface entre les deux courbes après découpage et pesage du papier (0,08 g.cm^{-2}) ;

- Par mesure des écarts moyens entre les deux courbes (figure 2).

Copyright 1999 © Vigne et Vin Publications Internationales - Bordeaux (France)

Par convention et commodité, on préférera le second mode d'évaluation.

III - PRÉCISION ET RÉPÉTABILITÉ DE LA MÉTHODE

La méthode proposée a été testée plusieurs fois de suite sur une série de vins rouges et blancs. Les résultats du traitement statistique des données collectées sont regroupés sur le tableau. Il apparaît que les indices obtenus sont tout à fait reproductibles avec un coefficient de variation moyen de ± 10 %. La répétabilité de la méthode, calculée pour un degré de confiance de 95 % (t0,05), est satisfaisante.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I - INCIDENCE DE DIVERS TRAITEMENTS

Sur la figure 3 sont reportés les résultats d'une expérience conduite sur un vin rouge et un vin blanc. Nous avons étudié le rôle du SO_2, de l'acide ascorbique, du fer et du cuivre, dont on connaît les effets sur les réactions d'oxydoréduction des vins (VIVAS

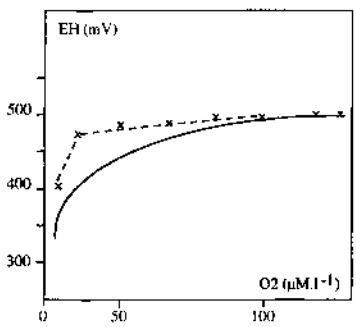

Fig. 1 - Exemple de représentation graphique des courbes théorique (—) et expérimental (-x-), du EH en fonction de la concentration en oxygène dissous. Cas d'un vin rouge (Merlot noir, 1997).

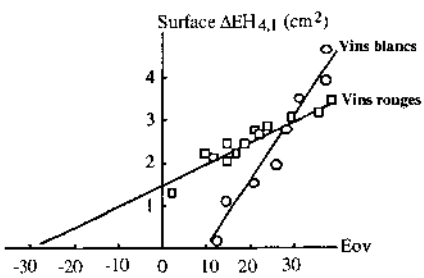

Fig. 2 - Estimation de l'état d'oxydoréduction par mesure de la surface entre courbe théorique (Surface ΔEH4,1) et expérimentale (Eov) et mesure des écarts moyens entre les deux courbes.

Calcul de la surface pour une densité de papier de 0,08 g/cm².

Tableau 1
Études statistiques de la méthode, calcul de la répétabilité

Échantillons		Effectifs	Moyenne	Écart-type	Écart moyen	Coef. de répétabilité z (%)
Vins blancs	1	7	37	1,8	1,3	11
	2	11	31	2,1	1,6	14
	3	6	42	1,7	1,2	9
	4	10	34	1,8	1,2	11
Vins rouges	5	5	27	1,5	1,1	14
	6	9	25	1,3	1,0	11
	7	13	12	1,5	1,1	26
	8	7	33	2,7	2,2	18

z pour t : 0,05

J. Sci. Tech. Tonnellerie, 1999, 5, 65-70
Copyright 1999 © Vigne et Vin Publications Internationales - Bordeaux (France)

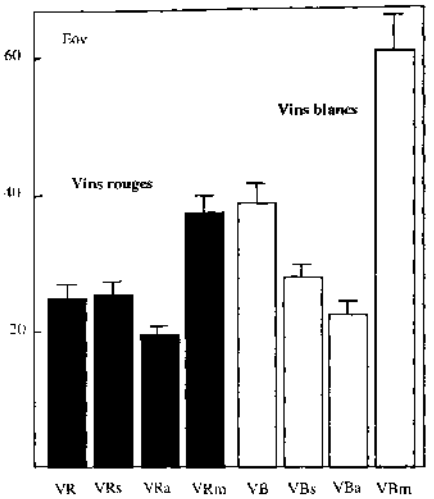

Fig. 3 - Influence de divers facteurs sur Eov.

VR : vin rouge, VB : vin blanc
s. SO_2 (50 ml^{-1}) ; a. ac. ascorbique (100 $ml.l^{-1}$) ; m. FE (II) + Cu (I) (0,8 / 0,2 $ml.l^{-1}$)

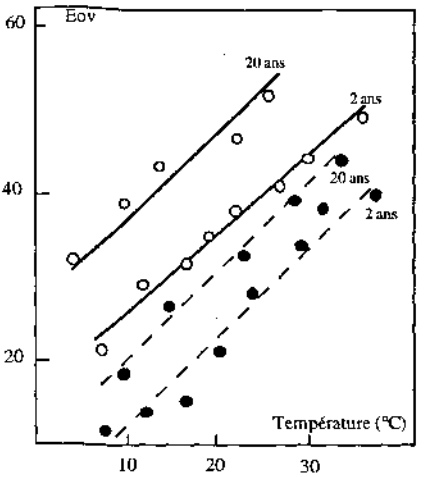

Fig. 4 - Influence de l'âge du vin et de la température sur la valeur de Eov.

Les vins sont tous conservés dans le même local (13°C ± 3°C) et amenés à différentes températures au moment de la mesure de Eov.
cercles pleins : vins rouges - cercles vides : vins blancs.

et al., 1992 ; VIVAS *et al.*, 1997). On montre que le SO_2 présente un effet antioxydant vrai sur les vins blancs, contrairement aux vins rouges pour lesquels il ne semble pas avoir d'effet mesurable. Ce résultat reste en accord avec nos travaux précédents sur le sujet (VIVAS *et al.*, 1993 ; VIVAS et GLORIES, 1996 ; VIVAS *et al.*, 1997). L'acide ascorbique est un antioxydant à activité instantanée à la fois dans les vins rouges et dans les vins blancs. Les métaux de transition testés (Fe II et Cu I) augmentent nettement l'état d'oxydation des vins. Ainsi les vins sont plus sensibles à l'oxygène. Dans ces conditions, puisque les évolutions attendues se sont réalisées, il paraît raisonnable de généraliser la mesure du Eov à de nombreux types de traitements pour préciser leur impact sur les équilibres redox du vin. Des mesures avant et après fermentation malolactique, élevage sur lie ou après traitement par des produits de collage, des écorces et des autolysats de levures peuvent donner des réponses utiles à l'évolution de la composition et la qualité des vins.

II - INCIDENCE DE L'AGE ET DE LA TEMPÉRATURE DE CONSERVATION DES VINS

Les vins âgés de 20 ans sont plus oxydés que les vins jeunes de 2 ans (figure 4). Ces résultats sont surprenants dans la mesure où l'on considère généralement qu'en bouteilles les vins réduisent. D'autre part, l'augmentation de la température augmente sensiblement leur oxydabilité ; traduisant les contraintes thermodynamiques des vitesses d'oxydation et de réduction. Ces premiers résultats suggèrent la participation de la chaleur (fait parfaitement connu) et de la conservation en bouteilles sur l'évolution des vins vers un état d'oxydation supérieur à celui du niveau initial. La méthode peut, à terme, conduire à l'étude des potentialités d'élevage des vins en barriques et de conservation en bouteilles.

Copyright 1999 © Vigne et Vin Publications Internationales - Bordeaux (France)

CONCLUSION

La méthode proposée, suivant une démarche expérimentale, conduit à la détermination d'un indice Eov représentant l'état d'équilibre redox vers lequel les vins évoluent. Les résultats attendus, sur des traitements dont on connaît l'impact sur l'état d'oxydoréduction, ont été confirmés, garantissant une certaine fiabilité de la démarche.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

DIEBNER L., 1956, Recherches sur les techniques de mesure du potentiel d'oxydoréduction dans les jus de raisin et les vins. *Ann. Technol. Agri.*, **22**, 77-90.

GELOSO J., 1931. Relation entre le vieillissement des vins et leur potentiel d'oxydoréduction. *Ann. Brass. Distil.*, **29**, 193-273.

MAZZOLENI V., 1979. Potenziale di ossidoriduzione e ossigneno nei mosti e nei vini. *Ind. delle Belvande*, **89**, 101-107.

RIBÉREAU-GAYON J., 1931. Contribution à l'étude des oxydations et des réductions dans les vins. Application à l'étude du vieillissement et des casses. *Thèse ès sciences*, Université de Bordeaux.

VIVAS N., ZAMORA F. et GLORIES Y., 1992. Étude des phénomènes d'oxydoréduction dans les vins. Mise au point d'une méthode rapide de mesure du potentiel d'oxydoréduction. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **26**, 271-285.

VIVAS N., ZAMORA F. et GLORIES Y., 1993. Incidence de certains facteurs sur la consommation de l'oxygène et sur le potentiel d'oxydoréduction dans les vins. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **27**, 23-34.

VIVAS N. et GLORIES Y., 1995. Vinification et élevage des vins. Potentiel d'oxydoréduction en œnologie. *Rev. Œnol.*, **76**, 10-14.

VIVAS N. et GLORIES Y., 1996. Effet antioxydant de l'anhydride sulfureux dans les vins rouges. *Riv. Vitic. Enol.*, XLIX, 51-56.

VIVAS N., GLORIES Y., BERTRAND A. et ZAMORA F., 1996. Principe et méthode de mesure du potentiel d'oxydoréduction dans les vins. *Bull. OIV*, **69**, 617-633.

VIVAS N., 1997. Recherches sur la qualité du chêne français de tonnellerie (*Q. robur* L. et *Q. petraea* Liebl.) et sur les mécanismes d'oxydoréduction des vins rouges au cours de leur élevage en barriques. *Thèse*, Université Bordeaux II.

VIVAS N., SAINT-CRICQ DE GAULEJAC N. et GLORIES Y. 1997. Influence de SO_2 et de l'acide ascorbique sur l'activité antiradicalaire des tanins, mesurée sur l'anion superoxyde. Application aux vins rouges. *Vitis*, **36**, 91-96.

J. Sci. Tech. Tonnellerie, 1999, 5, 65-70
Copyright 1999 © Vigne et Vin Publications Internationales - Bordeaux (France)