



NEWSLETTER ABOUT THE DEMPTOS RESEARCH PROGRAM

RECHERCHES

LETTRE D'INFORMATION SUR LE PROGRAMME DE RECHERCHES DEMPTOS

Un mot pour vous dire...

Voici le dernier millésime du millénaire qui se prépare ; déjà dans les vignes le raisin a pu bénéficier de conditions climatiques favorables. Malgré un mois de juillet pluvieux et des températures modérées ; août a été beaucoup plus favorable et septembre a permis d'attendre le raisin jusqu'à son optimum. Cela est évidemment très important, en particulier pour le Cabernet sauvignon, qui présente tous les caractères d'un raisin de grand vin. Devant ce constat optimiste je souhaite bon travail à tous nos clients !

Pour ce qui est de notre département recherches et développement, l'essor nécessaire de l'acquis des connaissances scientifiques et la demande de plus en plus pointue de nos clients, nous ont conduit à renforcer les effectifs et les moyens existants. D'abord, une chimiste-analyste de formation occupera dès le mois de novembre le poste d'ingénieur d'étude, pour seconder nos scientifiques. Ensuite, des discussions sont entamées au sein de l'université Bordeaux I pour disposer de laboratoires plus spacieux et des équipements scientifiques correspondants, ceci pour accroître le potentiel d'investigations disponible actuellement (laboratoire du Centre d'Etudes Structurales et d'Analyse des molécules Organiques). Enfin, nous allouons des crédits distincts destinés à l'achat de matériels spécifiques pour gagner sur le plan des instrumentations scientifiques une autonomie relative. Tout ceci est évidemment consacré à nos fidèles clients ; vous permettant de bénéficier d'un service performant, réactif et prêt à répondre aux exigences du futur.

Jérôme FRANÇOIS
PDG Tonnellerie Demptos

Just a word to say...

The last vintage of the millenium is now being made; before the harvest, the grapes benefited from good weather conditions. In spite of heavy rain and lowish temperatures in July, August was a fine month and September quite beautiful, allowing the grapes to reach optimum maturity levels. This was very important particularly for the Cabernet sauvignon which has all the characteristics of a great vintage. With this optimistic view, I wish all our customers a lot of good hard work!

The growth of scientific knowledge and the increasingly precise requests from our customers resulted in the reinforcement of our research and development staff and resources. First, to bolster our scientific team, a newly recruited analytical chemist has been appointed research engineer, starting in November. Also, to increase our current investigation facilities (our lab in the Centre d'Etudes Structurales et d'Analyse des molécules Organiques), we are in the process of negotiating with Bordeaux I University more spacious laboratories with their corresponding scientific equipment. Lastly, we have decided to allocate special funds for specific material and equipment so as to be more independant in matters of scientific instrumentation. All this to better serve our loyal customers, by offering proactive, efficient services and to be ready for the needs of the future.

Jérôme FRANÇOIS
Chairman and CEO Tonnellerie Demptos



Les acquisitions de la recherche au service de la profession

1.- Considérations générales sur les phénomènes colloïdaux et l'intérêt des lies dans l'élevage des vins rouges : une nouvelle approche technologique

Sur un siècle de travaux œnologiques, dans le domaine de l'élevage des vins rouges, nous pouvons mettre en exergue l'aspect oxydoréduction, qui représente le mot clé à l'origine de l'essentiel des recherches entamées. Mais historiquement la démarche a été chaotique, marquée par de nombreux retours en arrière ; la difficulté du problème en est la principale raison.

D'abord, Pasteur (1866) avait constaté les effets pervers de l'oxygène et les dégâts causés par des traitements oxydants, principalement sur la couleur et la formation de dépôt dans des vins placés en flacons de verre sellés. Puis Genevois (1931) et Ribéreau-Gayon, J. (1933) se sont penchés sur l'aspect physico-chimique, constatant l'importance des dégâts dans les chais : couleur évoluant prématurément, vins éventés, matière colorante instable. En employant les méthodes polarographiques les plus modernes du moment, ils ont débroussaillé le sujet. C'est au deuxième auteur que l'on doit la synthèse la plus remarquable, publiée sous le titre « les oxydations et les réductions dans les vins. Application à l'étude du vieillissement et des casses ». Les acquis les plus conséquents sont d'une part le rôle catalytique des métaux, principalement fer et cuivre et d'autre part, la formation de molécules au pouvoir oxydant supérieur à l'oxygène moléculaire, appelées plus tard « peroxydes ». Malgré le champ d'investigation ouvert et les routes tracées, aucun travail d'envergure n'a suivi et les efforts se sont concentrés sur les conséquences de l'oxydation plutôt que sur ses causes et ses mécanismes. L'ère du global était ouverte. D'abord sur le plan qualitatif avec le suivi de la couleur de solutions modèles et de vins. Pour mieux comprendre l'impact de ces

réactions sur les composés phénoliques, nombreux auteurs ont développé des indices. Mais tout cela n'a permis que de montrer le rôle prépondérant de l'éthanal, issu de l'oxydation couplée de l'éthanol et des phénols, entraînant la formation de combinaisons colorées stables et l'augmentation du degré de polymérisation des proanthocyanidols. L'orientation moléculaire a nécessité plus de temps, elle est permise, en particulier, par l'essor des méthodes spectroscopiques (RMN, SM). Une des premières tentatives a été engagée par Dournel, qui montra la formation de liaisons éthers entre deux flavanols ((+)-catéchine), l'une des briques élémentaires de la structure des proanthocyanidols (tanins) du raisin et du vin. Cette découverte est de premier ordre, puisqu'elle est à l'origine du changement subit par les proanthocyanidols pendant l'élevage, différenciant ainsi tanins de raisin et tanins de vin. En suivant la même démarche les formes stables de la matière colorante ont été attribuées aux formes éthers des flavanols (catéchines) et anthocyanidines. Parallèlement à ces travaux d'importance, les conditions et les facteurs d'oxydation ont été mieux compris. Mais l'explication des voies d'oxydoréduction n'est toujours pas complète. Une part non négligeable des connaissances sur le sujet reste parcellaire. L'ensemble des données modernes sur ce thème est cependant regroupé dans un ouvrage de synthèse (VIVAS, 1999).

Aujourd'hui, nous devons poindre un nouveau concept en relation avec les aspects colloïdaux des vins. Nos premières investigations ont souligné le rôle clé de la fraction protéique dans l'évolution globale des vins (Lettre de la recherche n° 14, Juillet 2000). Il est vrai que la stabilité de la matière colorante et la formation de dépôt tannique dépendent pour une part de la proportion de la fraction macromoléculaire (Protéines, polysaccharides). Dans le même sens, les perceptions des caractères d'astringence et des sensations ■ ■ ■

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

de rondeur sont largement influencées par ces mêmes produits ; sans que l'on ait précisément estimé l'impact et déterminé leur seuil réel d'activité. On peut définir ce seuil comme le niveau de concentration à partir duquel le polysaccharide, par exemple, peut modifier significativement l'impression tannique d'un vin. Des méthodes existent pour chiffrer objectivement l'influence de ce type de colloïdes. Un autre aspect, qui reste largement à étudier, est en relation avec la participation des protéines, polypeptides et acides aminés dans les réactions d'oxydation en cours d'élevage. Des expérimentations conduites depuis peu d'années avec des lies, nous ont amené à soulever nombreuses interrogations. Dans les vins rouges, l'action des lies se limite principalement à l'apport de polysaccharides solubles et intervient dans le niveau du potentiel redox. Dans la littérature, on trouve quelques données sur les relations entre biomasse levurienne en phase autolytique et phénomènes d'oxydoréduction ; mais ces travaux sont souvent conduits en milieu modèle ou ont été obtenus pour le cas des bières. Récemment il a été observé une relation étroite entre l'intensité des caractères fruités de l'arôme des vins et la présence des lies. D'autre part, il a été souligné la participation des lies dans la consommation d'oxygène des vins ; ce qui semble suggérer un phénomène de compétition dans l'investissement de l'oxygène soit vers des réactions biochimiques soit vers des réactions purement chimiques.

C'est donc ce grand thème de recherches, particulièrement prometteur, qui va nous occuper ces années à venir. Nous pouvons raisonnablement attendre des améliorations notables dans la façon de travailler les vins en barriques et en cuve.

2.- Le point des travaux sur l'estimation du besoin du vin en oxygène des vins rouges

Actuellement, il n'existe pas de critère objectif permettant de diagnostiquer le besoin du vin en oxygène. Mais de nombreux travaux ont permis d'observer les relations existant entre la composition du vin et son évolution au

cours d'une aération. Les premières études se sont intéressées aux effets de l'oxygène sur la composition et la qualité des vins. Plus tard, nous avons tenté d'analyser l'incidence de l'oxygénation sur l'évolution de la couleur et des composés phénoliques des vins présentant des équilibres et des structures phénoliques différents. Ces travaux ont montré que l'état général des composés phénoliques des vins est à l'origine d'un comportement différent à l'égard des réactions d'oxydation. Un vin de Cabernet franc, riche en procyanidols peu polymérisés, évoluera très rapidement sous l'effet d'une aération par rapport à un vin de Cabernet sauvignon plus riche en procyanidols polymérisés. Les recherches s'orientent depuis quelques années sur la mesure du potentiel d'oxydoréduction et de la vitesse de consommation de l'oxygène dissous ; on cherche à suivre la cinétique de disparition de l'oxygène dissous ainsi que l'évolution du EH consécutive à une aération. Un vin ayant des proanthocyanidols de degré de polymérisation élevé et un état colloïdal important (respectivement estimé par les indices HCl et dialyse), évolue lentement et assez peu en présence d'oxygène. Si ce vin est fortement oxygéné, on observe alors une précipitation de la fraction la plus polymérisée des proanthocyanidols ; le vin se trouve appauvri et souvent les tanins sont représentés par une fraction oligomère à l'origine des impressions de sécheresse et d'astringence. A l'opposé, des vins caractérisés par des tanins peu polymérisés, évoluent rapidement et fortement à la suite d'une conservation en présence d'oxygène.

Dans le même temps, on considère un profil analytique moyen pour les vins pouvant bénéficier d'un élevage en condition oxydative ; il s'agit de vins :

- suffisamment colorés, IC > 0,7 ;
- suffisamment riches en composés phénoliques, D.O 280 > 35-40 ;
- équilibrés sur le plan des pigments, tanins (LA) > 1,8 g/l et anthocyanes > 600 mg/l ;
- présentant un indice d'HCl < 20 et un indice de gélatine < 60 ;
- caractérisés par un taux de polysaccharides suffisant pour inactiver l'agressivité d'une partie des tanins ;
- la teneur en polysaccharides neutres (en eq. glucose) devant être supérieure à 500 mg/l.

3.- Evolution de la qualité des vins et de leurs caractères au cours d'un élevage en barriques neuves

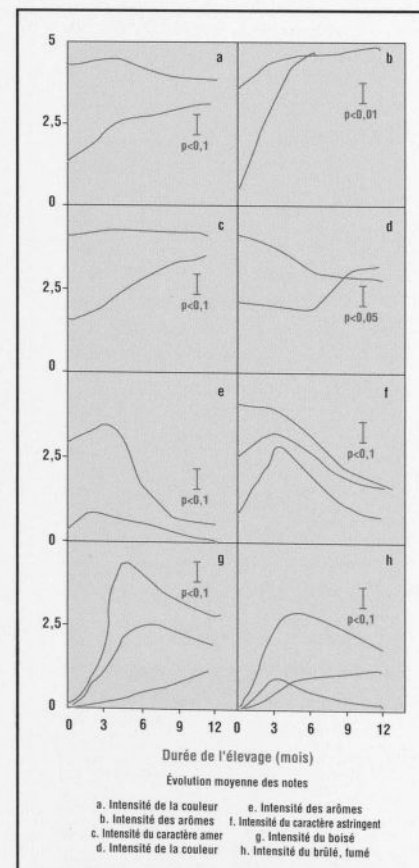
La couleur évolue peu lorsqu'elle est déjà à un niveau élevé. En revanche, son évolution est très importante lorsqu'elle est jugée plus faible au départ. C'est essentiellement pendant les 6 à 8 premiers mois de l'élevage que la couleur évolue le plus, grâce aux soutirages et plus globalement aux phénomènes oxydatifs. La limpidité est améliorée dans tous les cas et atteint un très bon niveau pour tous les vins, même les plus troubles (limpidité notée < 1,5).

L'intensité aromatique présente une évolution quasiment identique à celle de la couleur. En revanche, les impressions de fruités ont tendance à diminuer pour les vins jugés au départ fruités et à augmenter pour les vins moins fruités à la fin de la vinification. Après 12 mois d'élevage, les niveaux atteints pour ce critère, sont en moyenne comparables quelque soit le vin.

Les impressions d'amertume et d'astringence sont des paramètres gustatifs importants puisqu'ils conditionnent pour une large part l'opinion que l'on a d'un vin. L'élevage en barriques provoque,

pour tous les cas étudiés dans l'expérimentation, une diminution in fine de ces impressions, après qu'un pic soit observé au delà de 3 mois. A la suite de cette première phase, l'ensemble des réactions dont le vin est le siège, est à l'origine de l'harmonisation des caractères gustatifs du boisé (tanins ellagiques et polysaccharides du bois) et du vin (tanins proanthocyanidoliques et polysaccharides du vin). Il est à noter que, moins le vin est jugé astringent au début de l'élevage, plus l'intensité de l'astringence après 3 ou 6 mois de barriques sera intense. Le phénomène est moins net pour l'amertume. Mais dans ce cas, d'autres paramètres entrent en jeu, en particulier le type de séchage du bois.

L'évolution des impressions boisées et brûlées-fumées sont respectivement en relation avec le potentiel aromatique du bois, fonction de son origine géographique et de l'intensité de la chauffe. Pour une origine géographique donnée ou un ensemble d'origines géographiques à potentiel aromatique équivalent et à même intensité de chauffe, c'est l'aptitude du vin à bénéficier de l'élevage qui conditionnera le résultat final. Il apparaît pour ce cas, que les vins possèdent une réponse propre à la prise de boisé. Ensuite, pour des périodes d'élevage plus longues, les différences s'amenuisent. Certains vins prennent rapidement le boisé, qui diminue par la suite, d'autres au contraire présentent une cinétique plus lente, enfin certains semblent être peu réceptifs à ce caractère. Ces dernières observations soulèvent le problème de la réponse des vins à l'élevage en barriques. Il est en effet intéressant de constater que pour un lot très homogène de fûts, les vins ont un comportement propre à chacun d'eux ; très probablement en relation avec leur composition chimique et leur état oxydo-réducteur au moment de l'élevage. ■



The achievements of our research as a service to the profession

1 - General considerations on colloidal phenomena and the advantages of ageing red wines on lees: a new technological approach.

Over the last hundred years of enological research into the maturing of red wines, the key words have been oxidation-reduction, the founding stone for most research to the present day. But historically speaking, research has gone through many ups and downs, with quite a bit of backsliding too at times, DUE to the very complexity of the problem.

First, Pasteur, in 1866, had noted the adverse effects of oxygen and the damage caused by oxidative treatments on colour and the formation of sediments in wines placed in sealed glass bottles. Then Genevois, in 1931, and J. Ribéreau-Gayon, in 1933, investigated physical and chemical aspects and noted the amount of damage caused in wine cellars: colour developing too quickly, flat tasteless wines and unstable colour substances. By applying the most sophisticated polarographic methods of the times, the two scientists did most of the groundwork and succeeded in clarifying the subject. It is to the second of these authors that we owe the most remarkable publication, entitled: "Oxidation and reductions in wine; application to the ageing process and breakdowns". The major findings were, on the one hand, the role of catalyst played by metals, mainly iron and copper and, on the other hand, the formation of molecules, later called "peroxides", that had more oxidative power than molecular oxygen. In spite of these new avenues for research, no work of any great scope has followed and most efforts concentrated on the consequences of oxidation rather than on its causes or mechanism. But the era of the overall approach had started. First from the quality standpoint by monitoring colour in model solutions of wine. To better understand the impact of such reactions on phenolic compounds, a number of authors developed indices. However these essentially revealed

led the central role of ethanol, produced by the combined oxidation of ethanol and phenols, leading to the formation of stable colour combinations and an increase of proanthocyanidol polymerization. Molecular research took longer and was made possible by new spectroscopic methods like magnetic resonance imaging or mass spectroscopy. One of the first attempts was made by Dournel who showed the formation of ethyl links between two flavanols - (+)-catechine - one the building blocks of proanthocyanidols, the tannins found in grapes and wine. This discovery was of utmost significance as it pinpointed the origin of proanthocyanidol modifications during the maturing process, discriminating grape-seed tannins and wine tannins. By applying the same approach, the stable forms of colour substances were put down to the ethyl forms of flavanols (catechins) and anthocyanidins. Simultaneously to these major studies, oxidation factors and conditions were beginning to be better understood. But the different redox pathways are yet to be fully explained. Much of our knowledge is still very patchy. However, Nicolas VIVAS has collated and published all the current data on this theme (VIVAS, 1999).

Today a new concept related to wine colloids is just dawning. Our first investigations have underlined the key role played by the protein fraction on a wine's overall development (Research News n°14 - July 2000). We know that colour stability and the formation of a tannic deposit partly depend on the size of the macromolecular fraction, proteins and polysaccharides. Similarly, astringency and fullness of taste are greatly influenced by these very same products, though the exact extent of their impact nor their threshold of activity have not yet been determined with any precision. The threshold can be defined as the concentration at which polysaccharides can significantly change the tannic impression of a wine. Methods exist that can objectively assess the influence of this kind of colloid. Another yet nearly unexplored

aspect concerns the contribution of proteins, polypeptides and amino acids to oxidation events during ageing. In recent years, our experiments with lees have raised a number of interesting questions.

In red wine, lees essentially provide soluble polysaccharides and are involved in the redox potential. The literature contains some data on the relation between autolyzing yeast biomass and oxidation-reduction phenomena, but these studies are generally conducted on model solutions or on beer. Recently, a close relation has been observed between the intensity of fruity aromas in wines and the presence of lees. Moreover, the contribution of lees to oxygen uptake in wines has been evidenced, which appears to suggest that there is a competition for oxygen either through biochemical reactions or purely chemical reactions.

Consequently this is a most promising area of research that is going to keep us busy for the next few years. Significant improvements in the way wines are aged in barrels or in vats can reasonably be expected.

2. Red wine needs in oxygen: review of current studies.

To date there is no objective criterion to assess a wine's needs in oxygen. A number of studies though have demonstrated the relationship between the composition of a wine and its evolution during aeration. The first studies focused on the effects of oxygen on the composition and quality of wine. Later, we attempted to analyse the impact of oxygenation on colour and phenolic compounds changes in wines having different phenolic structures and proportions. These studies showed that the overall state of the phenolic compounds in wine is the basis for different behaviours towards oxidation. A Cabernet franc wine, with a high content of only slightly polymerized procyanidols, evolves very quickly when exposed to oxygen compared to a Cabernet sauvignon which has more polymerized procyanidols. In the last few

years, research has moved towards measuring the redox potential and the consumption speed of dissolved oxygen, in order to measure the kinetics of the disappearance of dissolved oxygen as well as EH evolution resulting from exposure to oxygen. A heavily colloidal wine (evaluated by dialysis and HCl indices) containing highly polymerised proanthocyanidols evolves slowly and only slightly in the presence of oxygen. If the wine is highly oxygenated, the most polymerised proanthocyanidol fraction precipitates; the wine is poorer and the tannins are often in the form of an oligomer fraction that makes the wine seem dry and astringent. A contrario, wines containing poorly polymerised tannins evolve quicker and to a greater degree if stored in the presence of oxygen.

Simultaneously, we are considering an average analytical profile for wines that can benefit from maturing in oxidative conditions; such wines should be as follows:

- sufficiently coloured, IC > 0,7,
- sufficiently rich in phenolic compounds, D.O 280 > 35-40,
- well-balanced in pigments, tanins (LA) > 1,8g/l and anthocyanes > 600mg/l,
- presenting a < 20 HCl index and a < 60 gelatine index,
- characterised by a high enough polysaccharide content to neutralize the aggressiveness of part of the tannins,
- the neutral polysaccharide content (in glucose eq.) must be higher than 500mg/l.

3 - Evolution of the quality and characteristics of wines aged in new barrels (figure)

Colour changes little if it is very intense. On the other hand, it changes a lot if it is pale at the outset. Colour evolves mainly during the first 6 to 8 months of ageing, thanks to racking operations and mostly to oxidation. Limpidity is always enhanced and significantly so in all wines, even the cloudiest ones (clarity noted < 1,5).