

## CLARIFICATION DES VINS PAR FILTRATION EN FLUX TANGENTIEL (ULTRAFILTRATION). INCIDENCE SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE ET LES QUALITÉS ORGANOLEPTIQUES. ÉVOLUTION DES PRODUITS AU COURS DU VIEILLISSEMENT.

M. SERRANO, A.-C. VANNIER et P. RIBÉREAU-GAYON

Institut d'Oenologie, Université de Bordeaux II  
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France).

En France, les premières applications des techniques de filtration en flux tangentiels pour la clarification des vins, ont été faites avec des matériels d'ultrafiltration IDE (Israël Desalination Engineering) dans la région de Bordeaux (SERRANO *et al.*, 1984) et dans la région du Beaujolais (GAILLARD et BERGER, 1984) avec des membranes de nature organique.

GAILLARD et BERGER (1984) ont aussi procédé à des essais sur des vins du beaujolais avec du matériel SFEC d'ultra ou de microfiltration tangentielle qui utilise des membranes minérales.

POIRIER *et al.*, (1984), BARRILLÈRE *et al.*, (1985), GAILLARD (1985), BRIANCOURT (1985) ont étudié d'autres appareils expérimentaux tangentiels proposés par les sociétés IMECA, DORR-OLIVIER et RHONE-POULENC.

MIETTON-PEUCHOT (1984), a étudié les conditions hydrodynamiques qui s'appliquent à la microfiltration de la bière et du vin.

Il ressort de toutes ces études que l'ultrafiltration et la microfiltration tangentielle autorisent une excellente clarification, mais les débits obtenus sont faibles. Les techniques entraînent une forte rétention des polysaccharides et de la couleur des vins rouges; cependant, les modifications organoleptiques sont moins importantes qu'on avait pu le penser. Par ailleurs, l'évoutement des produits ainsi traité au cours du vieillissement en bouteilles n'a pas été étudiée.

Dans ce travail nous étudions l'ultrafiltration des vins de la région de Bordeaux avec un matériel pilote de la société IDE (Israël Desalination Engineering) équipé de membrane organiques.

Cette technique a été appliquée à des vins blancs et rouges jeunes (aussitôt après la fin des fermentations), et à des vins plus évolués (après six mois et dix-huit mois d'élevage). L'ultrafiltration est comparée à des procédés classiques de clarification, en particulier la filtration sur plaques. Il est procédé à l'analyse des caractéristiques

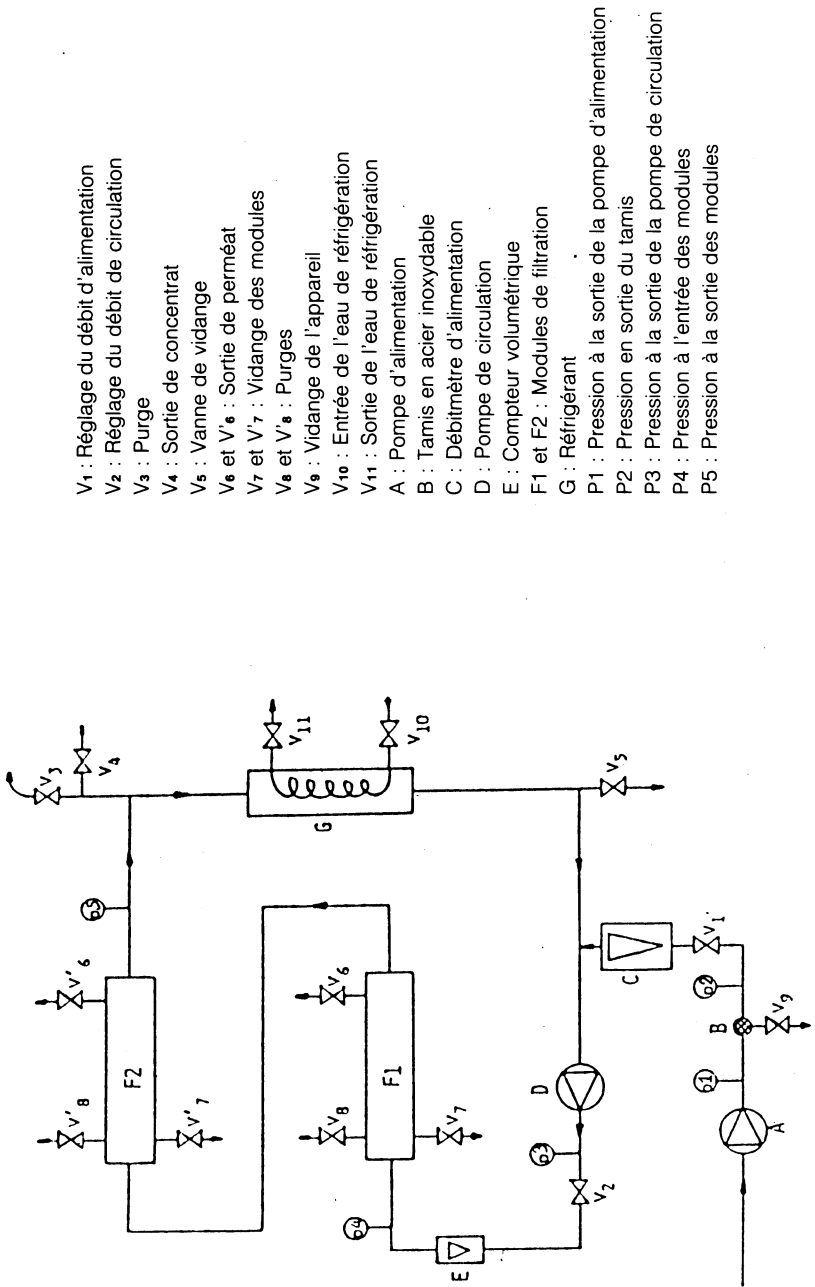


Fig. 1. — Schéma de principe de l'ultrafiltre IDE.

physico-chimiques et organoleptiques. L'évolution de vins ainsi traités est suivie pendant une année de vieillissement en bouteilles.

Cette étude, réalisée dans le cadre d'un contrat de recherche signé en septembre 1984 entre l'Institut d'Oenologie et la société Israël Desalination Engineering, a donné lieu à la thèse de A.-C. VANNIER (1987).

## MATÉRIEL ET MÉTHODES

### I — MATÉRIEL UTILISÉ

Le matériel utilisé pour nos essais est un ultrafiltre fabriqué par la Société Israël Desalination Engineering. Il est représenté figure 1. Il s'agit d'un dispositif continu monoétage avec boucle de recirculation.

Deux modules de filtration sont montés en série. Ils comportent chacun sept membranes tubulaires de 0,61 m de longueur et 1,2 cm de diamètre; la surface totale filtrante est de 0,32 m<sup>2</sup>.

D'après le fabricant le matériau filtrant d'origine organique, présente un seuil de coupure d'environ 50.000 daltons. Le choix résulte des études préliminaires (SER-RANO et *al.*, 1984).

Afin de ne pas altérer les membranes, la température sur la boucle ne doit pas excéder 52°C; de même, le pH des produits introduits dans l'appareil doit rester compris entre 3 et 8,5. Pendant les filtrations des vins, nous avons maintenu la température à 20°C à l'aide d'un échangeur de chaleur. Pour obtenir les conditions optimales de fonctionnement et pour éviter tout colmatage des membranes, il est recommandé de ne pas dépasser 7 bar à l'entrée des modules et de maintenir les pertes de charge sur l'ensemble des éléments filtrants en dessous de 2 bar. Un réglage adéquat de l'ouverture des vannes et de la pression de la pompe d'alimentation permet par ailleurs un débit minimal de rétentat. Sur les conseils du fabricant, les filtrations des vins sont réalisées avec une vitesse tangentielle voisine de 4 m x s<sup>-1</sup>.

Entre chaque essai, il est nécessaire de rincer le filtre et de l'aseptiser. Compte tenu de la résistance des membranes, le fabricant recommande d'effectuer la stérilisation pendant trente minutes avec de l'eau chaude à 50°C.

### II — EXPÉRIMENTATIONS

1°) Clarification des vins aussitôt après les vinifications.

L'étude a été réalisée sur un vin blanc de cépage Sémillon, un vin rouge de goutte et un vin rouge de presse, élaborés à partir d'un mélange de cépages Merlot et Cabernet. Ces vins du millésime 1985 proviennent d'un vignoble des Premières Côtes de Bordeaux.

Le vin blanc prélevé aussitôt après la fin de la fermentation alcoolique, a été séparé en quatre lots de 50 litres, clarifiés de la manière suivante :

- Le premier soutiré plusieurs fois à 15°C afin d'obtenir une limpidité satisfaisante.

- Le second soutiré puis filtré sur plaques.
- Le troisième traité par 70 g de bentonite par hl, filtré sur plaques, placé 8 jours à  $-4^{\circ}\text{C}$  puis refiltré sur plaques.
- Le quatrième ultrafiltré, traité par le froid comme le précédent, puis filtré sur plaques.

Le vin rouge de goutte prélevé aussitôt après la fermentation malolactique a été scindé en trois lots de 50 litres, clarifiés de la manière suivante :

- Le premier soutiré plusieurs fois à  $15^{\circ}\text{C}$ .
- Le second collé à l'albumine d'œuf, à la dose de 10 g/hl, puis filtré sur plaques, traité par le froid (8 jours à  $-4^{\circ}\text{C}$ ) et refiltré sur plaques.
- Le troisième ultrafiltré, traité par le froid comme le précédent puis filtré sur plaques.

Le vin rouge de presse a été lui aussi prélevé après la fermentation malolactique et séparé en trois lots, qui ont subi les clarifications suivantes :

- Le premier soutiré plusieurs fois à  $15^{\circ}\text{C}$ .
- Le second collé avec 12 g de gélatine par hl puis filtré sur plaques, traité par le froid (8 jours à  $-4^{\circ}\text{C}$ ) puis refiltré sur plaques.
- Le troisième ultrafiltré, traité par le froid puis refiltré sur plaques.

Dans tous les cas, nous avons effectué la filtration sur plaques Beco K5a.f. pour obtenir une clarification équivalente aux filtrations sur précouches de diatomées réalisées dans la pratique.

Les traitements par le froid ont été réalisés par simple stabulation à basse température (8 jours à  $-4^{\circ}\text{C}$ ) sans addition de cristaux de tartre.

Au cours de l'ultrafiltration des différents vins, nous avons enregistré les conditions hydrodynamiques et prélevé des échantillons pour mesurer la qualité des clarifications.

Après chaque expérimentation, les divers lots de vins ont été embouteillés, aseptiquement et conservés en chambre thermostatée à  $15^{\circ}\text{C}$  afin de réaliser les analyses physico-chimiques et organoleptiques après un, six et douze mois de conservation.

## 2°) Clarification des vins après quelques mois de conservation

L'étude a été réalisée sur un vin blanc de 1984 et sur un vin rouge de goutte de 1983.

Le vin blanc est un Premières Côtes de Bordeaux, de cépage Sémillon conservé en cuve pendant six mois avec seulement deux soutirages. Quatre lots de 50 litres ont alors subi les traitements suivants :

- Le premier clarifié par soutirage.
- Le second bentonité à 70 g/hl puis clarifié par soutirage.

- Le troisième bentonité à 70 g/hl puis filtrée sur plaques Beco K5a.f.
- Le quatrième ultrafiltré.

Le vin rouge est un cru bourgeois du Médoc, élevé dix-huit mois en fût de chêne; il a été collé à l'albumine d'œuf à la dose de 7 g par hl, puis levé de colle un mois après. Trois lots de 50 litres ont subi les clarifications suivantes :

- Le premier clarifié par soutirage.
- Le second filtré sur plaques Beco K5a.f.
- Le troisième ultrafiltré.

Chacun des lots de vin blanc et de vin rouge a été mis en bouteilles de manière aseptique mais sans subir au préalable un traitement par le froid, jugé inutile après le rigoureux hiver 1984/85.

Comme dans le paragraphe précédent, nous avons procédé à l'enregistrement des conditions hydrodynamiques et au contrôle de la qualité des clarifications. De même, les différents échantillons furent analysés après un mois, six mois et douze mois de conservation.

### III — ANALYSES

La qualité des clarifications est évaluée par la mesure de la turbidité (néphélomètre SIGRIST PHOTOMETER modèle KTL), la détermination des indices de colmatage (LAURENTY, 1974) et le dénombrement des germes viables (LAFON-LAFOURCADE et JOYEUX, 1979).

On procède aux autres déterminations analytiques sur les échantillons prélevés après les différentes filtrations et embouteillés aseptiquement.

Les analyses courantes sont réalisées avec les méthodes décrites par RIBÉREAU-GAYON *et al.*, (1982).

Les polysaccharides sont dosés selon la technique donnée par DUBOURDIEU (1982).

Pour le dosage des protéines la méthode retenue est celle proposée par DUBOURDIEU et LLAUBERES (1986).

La chromatographie en phase gazeuse est utilisée pour le dosage des composés aromatiques (BERTRAND, 1981).

La couleur des vins blanc est déterminée avec la méthode décrite par VOYATZIS (1984).

L'analyse de la couleur des vins rouges fait appel aux méthodes mises au point par GLORIES (1984).

Sur le plan organoleptique, nous avons procédé pour chaque vin à des dégustations comparées entre les différents lots embouteillés après un mois, six mois et douze mois de conservation des échantillons. Un jury de quinze dégustateurs a participé aux

différents examens. Le test de KRAMER au seuil de 5 % (TOMASSONE et FLANZY, 1977) a été utilisé pour apprécier l'existence éventuelle de différences significatives entre les vins ultrafiltrés et ceux clarifiés de manière différente. Une dégustation triangulaire a été effectuée après une année de conservation entre les vins ultrafiltrés et filtrés sur plaques. Deux questions ont été posées. La première relative au bon appariement des échantillons; il n'est pas tenu compte des réponses correctes obtenues par hasard (SAUVAGEOT, 1982). La deuxième question est relative à l'éventuelle préférence entre les échantillons simples ou doublés.

## RÉSULTATS

### I — CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES, QUALITÉ DES CLARIFICATIONS

Les variations des débits instantanés de perméat au cours de l'ultrafiltration des différents vins sont données figure 2. Que les vins soient clarifiés aussitôt après les vinifications (vins, 1, 2 et 3) ou après plusieurs mois de conservation (vins 4 et 5) le colmatage est très faible. Pour les cinq vins étudiés les débits de perméat diminuent de 6 à 8 p. 100 pendant la première heure puis se stabilisent; les cycles de filtration pourraient être poursuivis plusieurs heures supplémentaires. Après chaque cycle, l'opération de nettoyage et de stérilisation de l'appareil précédemment décrite permet de retrouver les débits initiaux.

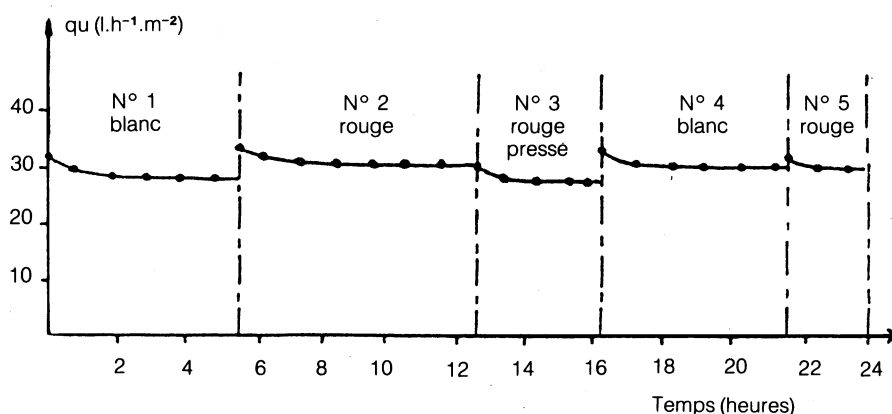


Fig. 2. — Variation du débit instantané de perméat en fonction du temps au cours de l'ultrafiltration de deux vins blancs et trois vins rouges.

Le tableau I rassemble les différents paramètres hydrodynamiques relevés pendant les différents essais.

Les débits moyens de perméat sont faibles, de l'ordre de  $30 \text{ l} \times \text{h}^{-1} \times \text{m}^{-2}$ ; mais le colmatage est pratiquement inexistant. Les valeurs sont en deçà de celles observées en microfiltration tangentielle ( $50$  à  $100 \text{ l} \times \text{h}^{-1} \times \text{m}^{-2}$ ) et surtout en filtration conventionnelle.

**TABLEAU I****Conditions hydrodynamiques enregistrées au cours de la filtration des cinq vins étudiés**

		Vins bruts			Vins préclarifiés par soutirage	
		Blanc	Rouge	Rouge presse	Blanc	Rouge
Durée de la filtration (heures)		5 h 35	7 h 05	3 h 45	5 h 30	2 h 20
Vitesse d'écoulement tangentielle (m.s <sup>-1</sup> )		4,20	4,20	4,20	4,38	4,38
Débit moyen du perméat (l.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )		29	33	31	34	32
Perte du débit instantané à la fin du cycle (%)		8	6	8	8	6
Pourcentage de retentat (= 1/FCV)		0,7	0,6	0,6	0,3	0,4
Pression entrée des modules (bar)	Début du cycle	3,80	3,80	3,60	2,70	2,60
	Fin du cycle	3,80	4,00	3,60	2,70	2,70
Perte de charge dans les modules (bar)	Début du cycle	0,30	0,20	0,20	non mesurable	0,15
	Fin du cycle	0,20	0,30	0,20	non mesurable	0,15
Pression trans-membranaire (bar)	Début du cycle	3,65	3,70	3,50	2,70	2,50
	Fin du cycle	3,70	3,85	3,50	2,70	2,60

Dans tous les cas, le pourcentage de concentrat final est peu important (0,3 à 0,7 p. 100). Il s'agit là d'un résultat intéressant; en effet les techniques de clarification classiques ne permettent pas d'obtenir de meilleurs résultats pour des produits aussi troubles.

Les débits de perméat ont pu être maintenus avec des pressions à l'entrée des modules et des pertes de charge qui sont restées très inférieures aux valeurs limites recommandées par le fabricant; le colmatage demeure très faible. L'examen des pressions transmembranaires conduit aux mêmes conclusions.

Les contrôles de la qualité des clarifications sont donnés tableau II. Que ce soit sur les vins bruts ou sur les vins préclarifiés par soutirage, les turbidités obtenues après ultrafiltration sont très faibles; on peut même s'interroger sur l'utilité d'atteindre des chiffres aussi bas (en effet, les vins blancs et rouges sont respectivement brillants à partir de 1,2 et 2,0 NTU). A l'exception du vin blanc brut, la clarification est d'autant plus performante que le produit à filtrer est plus trouble; ceci est sans doute lié à la couche de polarisation dont l'épaisseur augmente au cours de la filtration. Les indices de colmatage obtenus sont très bas. Cependant, les contrôles microbiologiques détectent la présence de microorganismes dans les vins filtrés; leur nombre diminue au cours de la filtration. Cette observation montre l'existence d'une contamination de l'appareil en aval des membranes; elle résulte d'une aseptisation insuffisante. En effet, nous avons pu montrer que l'utilisation d'eau chaude à 50°C, recommandée par le fabricant, ne permet pas d'assurer une stérilisation suffisante du filtre.

## II — ULTRAFILTRATION DES VINS AUSSITOT APRÈS LES VINIFICATIONS

### 1°) Influence sur les déterminations analytiques courantes.

Ces analyses ne sont pas précisées dans les tableaux car les variations sont peu sensibles. Cependant, pour les trois vins, aussitôt après les différentes clarifications, l'ultrafiltration entraîne, par rapport aux techniques classiques, une diminution du titre alcoométrique de 0,2 à 0,5 p. 100. Par contre, on n'observe pas une augmentation de l'oxygène dissous pendant l'ultrafiltration, ni de variation importante de l'anhydride sulfureux; ce procédé ne provoque pas d'oxydation notable. Néanmoins, nous observons des pertes en gaz carbonique un peu plus importantes après ultrafiltration qu'après filtration sur plaques.

### 2°) Influence sur la composition chimique du vin blanc, évolution au cours de douze mois de conservation. (Tableau III)

Un mois après les clarifications, l'ultrafiltration comme la filtration sur plaques induit une diminution de la couleur. La légère augmentation de la densité optique à 420 nm, observée après six mois de conservation, est due à une oxydation partielle des trois échantillons filtrés.

De plus il apparaît que la rétention des tanins est similaire, quelle que soit la technique de filtration mise en œuvre; mais au cours des six premiers mois de conservation, la différence, entre les échantillons filtrés et témoin, disparaît par suite des précipitations observées dans ce dernier.



**TABEAU II**  
**Influence de l'ultrafiltration sur la qualité des clarifications**

	Vins bruts										Vins préclarifiés par soutirage					
	Blanc			Rouge			Rouge presse			Blanc			Rouge			
	Témoin	Ultra-filtré		Témoin	Ultra-filtré		Témoin	Ultra-filtré		Témoin	Ultra-filtré		Témoin	Ultra-filtré		
Teneur en matières solides (% vol.)	0,80	<0,01		0,03	<0,01		2,00	<0,01		0,03	<0,01		0,02	<0,01		
Turbidité (NTU)	1 h 2 h 3 h 4 h	650 650 650 650	0,22 0,22 0,22 0,20	69 69 69 69	0,04 0,04 0,04 0,04		4 330 4 330 4 330 4 330	0,03 0,03 0,03 0,03		1,70 1,70 1,70 1,70	0,33 0,32 0,32 0,30		6,30 6,30 6,30 6,30	0,20 0,18 0,18 0,15		
Levures viables (/100 ml)	1 h 2 h 3 h 4 h	100 000 100 000 100 000 100 000	60 15 50 <1	120 000 120 000 120 000 120 000	70 110 <1 <1		350 000 350 000 350 000 350 000	100 100 40 <1		1 000 1 000 1 000 1 000	<1 <1 <1 <1		100 000 100 000 100 000 100 000	35 35 10 5		
Bactéries viables (/100 ml)	1 h 2 h 3 h 4 h	6 000 6 000 6 000 6 000	60 25 <1 <1	450 000 450 000 450 000 450 000	900 350 110 60		550 000 550 000 550 000 550 000	800 400 100 40		4 000 4 000 4 000 4 000	<1 <1 <1 <1		250 000 250 000 250 000 250 000	<1 <1 <1 <1		
IC		non mesurable	6	non mesurable	2		non mesurable	4		17	2		100 ml en 5 mn	3		

**TABLEAU III**

**Incidence de l'ultrafiltration et des techniques conventionnelles de clarification sur la composition chimique d'un vin blanc. Variations au cours de douze mois de conservation. Ultrafiltration aussitôt après la fermentation alcoolique.**

Sauf indication les résultats sont des mg par litre.

	Témoins soutirés			Plaques			Bentonitiés-plaques froids			Ultrafiltrés froids		
	1 mois	6 mois	12 mois	1 mois	6 mois	12 mois	1 mois	6 mois	12 mois	1 mois	6 mois	12 mois
DO 420 nm Tannins	0,110 45	0,110 39	0,110 38	0,061 41	0,068 39	0,070 38	0,054 40	0,065 38	0,065 38	0,052 40	0,064 38	0,066 39
Polysaccharides totaux	485	495	490	485	450	435	420	415	415	55	45	45
Alcools supé- rieurs (somme)	273	277	284	272	250	254	266	262	267	258	263	260
Acétates d'alcools supérieurs (somme)	6,6	4,3	3,7	5,7	4,8	3,0	5,9	4,2	2,6	5,5	4,6	3,8
Acides gras volatils (somme)	16,5	16,0	16,0	15,0	14,5	15,5	17,0	14,0	15,0	15,5	15,5	14,5
Esters éthyliques d'acides gras (somme)	3,3	3,3	3,5	3,4	3,5	3,3	2,8	3,0	2,8	2,3	2,2	2,1

Les polysaccharides totaux sont retenus dans une grande proportion par l'ultrafiltration (—88 p. 100) et dans un moindre pourcentage par le traitement à la bentonite (—13 p. 100); la filtration sur plaques n° 5 ne semble pas avoir d'influence sur ces constituants. De plus, au cours de la conservation, ces valeurs restent pratiquement inchangées.

Aussitôt après les traitements, mis en œuvre, l'ultrafiltration et la filtration sur plaques avec bentonitage ont une incidence équivalente sur les alcools supérieurs et les acétates d'alcools supérieurs. Les acides gras volatils et les esters éthyliques d'acide gras sont légèrement plus affectés par l'ultrafiltration.

Au cours de la conservation, ces composés sont stables à l'exception des acétates d'alcools supérieurs qui diminuent dans de plus grandes proportions pour les échantillons soutiré, filtré sur plaques et filtré sur plaques après bentonitage.

3°) Influence sur la composition chimique des vins rouges, évolution au cours de douze mois de conversation. (Tableau IV et V).

a) Aussitôt après les clarifications (1 mois)

Pour les deux vins (goutte et presse), l'ultrafiltration retient une quantité importante de polysaccharides solubles (85 et 76 p. 100). La diminution de l'indice d280 traduit également une rétention notable des composés phénoliques totaux. Les molécules concernées sont les tanins, les anthocyanes libres et les anthocyanes combinées (At, lvpv). Une diminution du taux de tanins condensés (indices d'HCl et de dialyse) est également constatée.

La conséquence de la rétention de ces molécules est d'abord une perte partielle de la couleur, traduite par une diminution de l'intensité colorante plus accentuée par ultrafiltration. Il intervient aussi une variation de la nuance du vin; en effet, les vins ultrafiltrés sont plus rouges que les vins filtrés sur plaques et que les vins témoins (d520 %, dAL %, teinte).

Ces rétentions sont sans doute dues à un effet stérique et à une adsorption de ces molécules dans le média filtrant, éventuellement dans l'épaisseur de la couche de polarisation (membrane dynamique).

b) Évolution au cours de la conservation. (6 mois, 12 mois)

Les teneurs en polysaccharides manifestent une légère baisse significative seulement dans le vin de goutte initialement le plus riche.

Pour les vins témoins la diminution du taux d'anthocyanes totales et l'augmentation des indices de pvp et d'ionisation sont dues à la résultante de la dégradation des pigments et à la combinaison de ces molécules avec les tanins. De plus, on constate que le résultat du dosage des tanins augmente après douze mois de conservation. Naturellement, le vin ne s'enrichit pas en tanins; il s'agit simplement de l'intervention, dans le dosage de ces molécules, des combinaisons tanins-anthocyanes (DURNEL, 1985), dont la proportion augmente au cours de cette période. Enfin, une diminution

de la couleur est observée; elle est accompagnée d'une modification de la nuance, plus marquée pour le vin de goutte que pour le vin de presse; le vin de goutte paraît plus sombre (d620 %).

Pour les vins ultrafiltrés comme pour les vins filtrés sur plaques, les anthocyanes diminuent au cours de la conservation. De même, les teneurs en tanins, plus élevées après douze mois, traduisent comme dans les vins témoins la présence importante de combinaisons tanins anthocyanes. Il semble donc que l'ultrafiltration et la filtration sur plaques soient des facteurs favorables à la condensation des tanins avec les anthocyanes, phénomène nécessaire à la stabilité de la couleur rouge du vin. En effet, au cours de la conservation, la diminution de l'intensité colorante (ICM) est nettement moins importante dans les vins filtrés que dans les vins témoins.

#### 4°) Influence sur la stabilité

##### a) Stabilité de la limpidité

Au cours de la conservation des trois vins étudiés, il apparaît que les valeurs de la turbidité des échantillons ultrafiltrés restent toujours inférieures à celles des échantillons filtrés sur plaques. Pour le vin blanc, bien que les indices de colmatage augmentent au cours du temps, la filtrabilité du vin ultrafiltré reste supérieure à celle des vins filtrés sur plaques. Dans le cas des vins rouges, par suite des précipitations spontanées de matière colorante et de tartre, les indices n'ont pas été mesurés.

##### b) Stabilité protéique du vin blanc

L'HPLC permet de montrer qu'après clarification du vin avec l'ultrafiltre étudié il ne reste que des traces de protéines de faible poids moléculaire (23.00 à 29.000). Les poids moléculaires élevés (> 66.000) sont éliminés dans leur intégralité. Cependant, dès la première série de contrôle, le vin apparaît instable lors de la mise en œuvre des essais de tenue. Des observations analogues viennent d'être publiées par HEATHER-BELL et FLORES (1988).

##### c) Stabilité de la matière colorante des vins rouges

L'ultrafiltration n'a pas permis d'obtenir une stabilité satisfaisante de la matière colorante. Tous les vins ont abandonné un dépôt dès le sixième mois de conservation. Ceci permet d'expliquer en particulier les variations du taux d'anthocyanes et des indices observées lors des dosages relatifs à la couleur rouge du vin.

##### d) Stabilité tartrique

Le vin blanc ultrafiltré est stable. Le vin bentonité et filtré sur plaques, stable aussitôt après traitement, devient instable après six mois de conservation. Pourtant, les deux vins présentent des produits ioniques équivalents.

Le vin rouge de goutte ultrafiltré, qui présente le produit ionique le plus faible, est le seul à avoir été le siège d'une précipitation dans les six premiers mois de conservation. Cependant, après douze mois on observe un dépôt tartrique dans tous les échantillons.

**TABEAU IV**

**Incidence de l'ultrafiltration et des techniques conventionnelles de clarification sur la composition chimique d'un vin rouge de goutte. Variations au cours de douze mois de conservation. Ultrafiltration aussitôt après la fermentation malolactique.**

	Témoïn soutiré			Plaques			Ultrafiltré		
	1 mois	6 mois	12 mois	1 mois	6 mois	12 mois	1 mois	6 mois	12 mois
	Polysaccharides (mg/l)	1 410	1 105	1 120	1 195	1 065	985	205	195
SO <sub>2</sub> l (mg/l)	28	19	7	25	21	7	24	13	7
pH	3,86	3,70	3,70	3,86	3,66	3,60	3,84	3,65	3,60
Indice d 280	28	37	34	28	31	34	25	28	29
Tanins (g/l)	1,9	1,8	2,0	1,6	2,0	2,0	1,5	1,5	1,8
Indices de : — dialyse	21	21	18	20	20	23	19	17	17
— HCl	12	20	12	12	18	10	9	21	14
— gélatine	51	43	38	44	46	35	41	39	37
Anthocyanes totales (mg/l)	496	406	286	480	382	245	436	333	252
Indices de : — pvp	9	12	26	9	10	25	6	11	28
— ionisation	26	27	36	27	27	37	27	29	38
ICM	0,866	0,832	0,729	0,823	0,783	0,738	0,733	0,741	0,705
Teinte	0,610	0,605	0,720	0,600	0,612	0,688	0,600	0,603	0,681
d 420 %	34	34	37	34	35	37	34	35	36
d 520 %	56	57	52	57	57	54	57	57	54
d 620 %	9	9	11	9	8	9	9	8	10
d A %	61	62	54	62	68	57	63	63	57
d 520	0,488	0,474	0,379	0,470	0,444	0,397	0,420	0,426	0,379
d Al %	26	27	24	14	27	22	29	29	23
d TA %	53	42	57	68	42	47	55	39	53
d TAT %	31	31	19	18	31	31	16	32	24

**TABEAU V**

**Incidence de l'ultrafiltration et des techniques conventionnelles de clarification sur la composition chimique d'un rouge de presse. Variations au cours de douze mois de conservation. Ultrafiltration aussitôt après la fermentation malolactique.**

	Témoins soutirés			Plaques			Ultrafiltré		
	1 mois	6 mois	12 mois	1 mois	6 mois	12 mois	1 mois	6 mois	12 mois
	Polysaccharides (mg/l)	1 170	1 070	1 050	1 120	1 060	1 070	280	280
SO <sub>2</sub> I (mg/l)	32	6	6	29	6	6	12	4	6
pH	4,03	3,84	3,80	4,01	3,81	3,80	4,03	3,86	3,80
Indice d 280	41	46	42	37	43	40	34	34	36
Tanins (g/l)	2,8	2,6	3,0	2,5	2,4	2,9	2,0	1,9	2,4
Indices de : — dialyse	37	15	10	38	15	8	35	14	8
— HCl	36	38	16	23	32	16	19	32	18
— gélatine	68	70	58	65	59	48	62	59	50
Anthocyanes totales (mg/l)	615	507	414	597	431	406	539	404	352
Indices de : — pvp	20	21	32	19	13	23	17	13	20
— ionisation	14	15	15	15	19	16	15	16	15
ICM	0,943	0,849	0,786	0,690	0,759	0,680	0,580	0,654	0,612
Teinte	0,870	0,772	0,851	0,710	0,668	0,747	0,710	0,665	0,739
d 420 %	40	38	39	37	36	38	37	36	37
d 520 %	46	50	46	52	54	50	52	55	51
d 620 %	14	12	15	11	10	12	11	9	12
d A %	41	49	42	54	57	50	54	59	51
d 520	0,432	0,421	0,363	0,360	0,410	0,341	0,302	0,358	0,310
d Al %	29	40	32	35	39	39	42	41	39
d TA %	31	14	19	40	21	18	39	19	12
d TAT %	40	46	49	25	40	43	19	40	49

Pour ce qui est du vin de presse, le vin ultrafiltré est stable. Par contre, le vin filtré sur plaques, bien que possédant un produit ionique quasi identique, est devenu instable après six mois de conservation.

Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces observations. D'une part, nous pouvons considérer que l'ultrafiltration, en éliminant les microcristaux de tartre germes de la précipitation tartrique, permet une stabilisation relative du vin. D'autre part, comme cette technique implique également la rétention des macromolécules (colloïdes protecteurs) la précipitation peut être favorisée comme l'a montré récemment ESCUDIER et *al.*, (1987). De la compétition entre ces deux phénomènes résultent, selon les équilibres du vin et les contraintes de température qui lui sont appliquées, soit la stabilité comme pour le vin blanc et le vin rouge de presse, soit l'instabilité comme pour le vin rouge de goutte.

#### 5°) Influence sur les qualités organoleptiques

a) Pour le vin blanc le classement par rang, après un mois, six mois ou un an de conservation, n'a jamais montré de différences significatives entre les quatre échantillons.

Après une année, la dégustation triangulaire entre le vin ultrafiltré et le vin bentonité filtré sur plaques ne donne que 40 p. 100 de réponses correctes vraies. A la question de préférence, le vin ultrafiltré est préféré au vin filtré sur plaques.

b) Pour le vin rouge de goutte, le classement par rang ne laisse pas apparaître de différences significatives entre les trois lots, même après un an de conservation.

Lors de la dégustation triangulaire effectuée après douze mois, il n'y a que 20 p. 100 de réponses correctes vraies. Il n'existe pas de différences significatives entre les deux échantillons, en fonction des conditions de la filtration.

c) Pour le vin rouge de presse, après un mois de conservation, le vin témoin est rejeté, et on ne note pas de différence entre les vins filtrés sur plaques et ultrafiltrés; après six mois et un an de conservation, le vin ultrafiltré est préféré.

### III — ULTRAFILTRATION DES VINS APRÈS QUELQUES MOIS DE CONSERVATION

#### 1°) Influence sur les déterminations analytiques courantes.

Les analyses ne sont pas précisées dans les tableaux. Cependant, comme dans le paragraphe précédent l'ultrafiltration conduit à une perte en éthanol qui atteint 0,8 p. 100 pour le vin rouge.

Le vin blanc et le vin rouge ultrafiltrés présentent les acidités totales les plus basses, de même que des teneurs en ions potassium et calcium plus réduites. Il est possible qu'il y ait eu une légère précipitation des tartres dans l'appareil, liée à l'élimination des colloïdes.

En ce qui concerne les autres déterminations, on n'observe pas de différences significatives entre les vins ultrafiltrés et clarifiés de manière classique.

**TABLEAU VI**

**Incidence de l'ultrafiltration et des techniques conventionnelles de clarification sur la composition chimique d'un vin blanc. Variations au cours de douze mois de conservation. Ultrafiltration six mois après la fermentation alcoolique.**

Sauf indication les résultats sont des mg par litre.

	Témoïn soutiré			Bentonité			Bentonité-plaques			Ultrafiltré		
	1 mois	6 mois	12 mois	1 mois	6 mois	12 mois	1 mois	6 mois	12 mois	1 mois	6 mois	12 mois
	DO 420	0,087 30	0,104 24	0,081 28	0,085 27	0,100 21	0,090 35	0,075 28	0,080 20	0,074 33	0,073 24	0,075 17
Tanins												
Polysaccharides totaux	430	410	360	410	340	310	400	400	340	50	50	50
Alcools supérieurs (somme)	238	215	218	220	209	230	224	210	228	218	200	205
Acétates d'alcools supérieurs (somme)	4,5	3,0	0,9	4,4	2,7	1,3	4,0	2,8	1,2	3,7	2,6	1,1
Acides gras volatils (somme)	15,2	13,2	6,2	16,0	13,1	7,4	15,4	12,7	6,9	13,5	11,6	5,9
Esters éthyliques d'acides gras (somme)	4,6	2,6	1,7	4,2	2,5	1,9	3,5	2,3	1,7	1,9	1,4	1,2



2°) Influence sur la composition chimique du vin blanc, évolution au cours de douze mois de conservation. (Tableau VI)

Les deux techniques de filtration utilisées conduisent à une perte similaire de la couleur (d420) qui évolue peu au cours du vieillissement. On note une rétention des tanins un peu plus importante par ultrafiltration.

Par contre ce procédé entraîne une diminution très importante des polysaccharides (88 p. 100) dont la faible quantité résiduelle est stable dans le temps, alors qu'elle diminue dans le cas des trois autres essais de clarification.

Aussitôt après ultrafiltration, les teneurs en substances aromatiques sont légèrement plus faibles qu'après filtration sur plaques. Cependant, comme dans le paragraphe précédent les esters éthyliques semblent les plus touchés. Après douze mois, il n'existe plus de différences significatives entre les échantillons.

3°) Influence sur la composition chimique du vin rouge, évolution au cours de douze mois de conservation (tableau VII)

a) Aussitôt après les clarifications (1 mois)

Comme précédemment l'ultrafiltration entraîne une très importante rétention des polysaccharides (baisse de 88 p. 100 par rapport au témoin).

De plus, ce procédé implique une rétention notable de l'ensemble des composés phénoliques (d280), qui porte en particulier sur les anthocyanes libres (augmentation de l'indice de pvp), sur celles combinées aux tanins et décolorables par le bisulfite (baisse de l'indice d'ionisation) et sur les tanins condensés (baisse des indices d'HCl et de gélatine). Il en résulte, pour le vin ultrafiltré, une diminution sensible de l'intensité colorante modifiée (l'augmentation observée après filtration sur plaques est la conséquence d'une légère oxydation due au pompage). Cette variation de l'ICM est beaucoup plus importante que pour les vins étudiés dans le précédent paragraphe, en raison de la différence de structure entre les tanins de ce vin et ceux de vins jeunes. Après un élevage de 18 mois en barriques, ces molécules se sont condensées dans des édifices — ayant un encombrement stérique important — susceptibles d'être arrêtés par les membranes d'ultrafiltration. Cependant, ce procédé n'a pas modifié les participations des différentes formes pigmentées (dAI %, dTA %, dTAT %) à la couleur rouge du vin.

b) Évolution au cours de la conservation (6 mois - 12 mois)

Au cours du vieillissement, les phénomènes de dégradation des pigments et polymérisation entraînent une diminution de la teneur en anthocyanes libres (lpvp) pour tous les vins.

En ce qui concerne les tanins, l'augmentation du résultat du dosage peut être attribuée aux mêmes causes que celles révélées précédemment; l'augmentation de ce résultat est d'ailleurs moindre pour le vin ultrafiltré et beaucoup plus notable pour le vin filtré sur plaques. Ceci est conforté par l'augmentation des indices relatifs aux tanins; la

**TABEAU VII**

**Incidence de l'ultrafiltration et des techniques conventionnelles de clarification sur la composition chimique d'un vin rouge. Variations au cours de douze mois de conservation. Ultrafiltration dix-huit mois après la fermentation malolactique.**

	Témoins soutirés			Plaques			Ultrafiltré		
	1 mois	6 mois	12 mois	1 mois	6 mois	12 mois	1 mois	6 mois	12 mois
Polysaccharides totaux (mg/l)	760	800	680	730	790	640	95	90	100
SO <sub>2</sub> I (mg/l)	23	16	16	24	9	10	24	18	15
pH	3,64	3,75	3,79	3,65	3,74	3,75	3,63	3,74	3,74
Indice d 280	50	45	54	49	45	52	37	33	34
Tanins (g/l)	2,8	3,8	3,8	2,5	3,7	3,9	2,1	2,7	2,7
Indices de : — dialyse	19	26	30	17	28	34	16	28	36
— HCl	22	20	20	23	22	22	15	17	18
— gélatine	33	57	70	27	56	61	22	48	52
Anthocyanes totales (mg/l)	393	347	327	384	331	271	308	278	247
Indices de : — pvp	37	35	24	36	38	24	40	35	17
— ionisation	22	22	26	24	30	29	18	23	25
ICM	1,040	1,018	1,001	1,152	1,106	1,088	0,651	0,643	0,649
Teinte	0,850	0,840	0,840	0,800	0,810	0,804	0,820	0,840	0,835
d 420 %	41	41	41	40	40	40	41	41	41
d 520 %	49	49	49	50	50	50	50	49	50
d 620 %	10	10	10	10	10	10	9	10	9
d A %	47	48	48	50	49	50	50	48	49
d 520	0,504	0,498	0,489	0,576	0,550	0,542	0,324	0,316	0,322
d Al %	14	14	16	12	14	15	14	16	20
d TA %	36	32	35	35	39	29	36	44	37
d TAT %	50	54	48	53	47	56	50	40	43

restructuration de l'ensemble de ces pigments est d'autant plus marquée que le vin a été plus dépouillé lors de sa clarification.

Une très légère diminution de la couleur peut être constatée, sauf pour le vin ultrafiltré où elle reste constante; la nuance est quasi inchangée, les vins filtrés restent néanmoins plus rouges que le vin témoin (dA%, d520%, teintes).

Cependant, la différence la plus nette entre les trois essais reste la diminution importante de la couleur (ICM) du vin ultrafiltré, l'augmentation au cours du temps ne permet pas de compenser cette diminution initiale.

#### 4°) Influence sur la stabilité

##### a) Stabilité de la limpidité

Comme pour les vins traités aussitôt après les vinifications, il est possible de faire certaines observations. Les turbidités et les indices de colmatage des vins ultrafiltrés sont les plus faibles; ces valeurs augmentent très peu pendant les douze mois de conservation des échantillons.

##### b) Stabilité protéique du vin blanc

Comme sur les vins jeunes, les dosages en HPLC montrent qu'il ne reste que des traces de protéines de faible poids moléculaire dans le vin ultrafiltré. Pourtant, il se trouble de façon assez importante après chauffage. Cette apparente contradiction pourrait s'expliquer par le fait que le vin ultrafiltré est dépouillé de la majorité des macromolécules (polysaccharides) qui peuvent jouer le rôle de colloïde protecteur en endiguant la précipitation des matières azotées.

##### c) Stabilité de la matière colorante du vin rouge

Le vin témoin et le vin filtré sur plaques présentent très vite (après un mois de conservation) une instabilité à basse température malgré un collage et dix-huit mois de conservation avant embouteillage. Le vin ultrafiltré est toujours stable après une année.

##### d) Stabilité tartrique

Pour le vin blanc, seuls les vins ultrafiltrés et filtrés sur plaques sont stables pendant les douze mois de conservation. Pourtant, ils présentent tous des produits ioniques très voisins. Nous pouvons supposer que l'absence de stabilité des vins témoin et bentonité est due au fait qu'ils contiennent des microcristaux de tartre, qui peuvent «catalyser» la précipitation tartrique; ces microcristaux n'existent pas dans les autres échantillons, car ils sont éliminés par filtration.

#### 5°) Influence sur les qualités organoleptiques.

a) Pour le vin blanc par application du test de Kramer, une évolution au niveau des préférences et des rejets a pu être observée. Après un mois de conservation, les vins témoin et bentonité sont préférés, et seul ce dernier l'est encore après six mois; le vin ultrafiltré est rejeté dans les deux cas. Par contre, après un an de conservation, il n'y a plus de différences significatives entre les quatre essais.

Lors de la dégustation triangulaire, réalisée après un an de conservation, entre le vin bentonité puis filtré sur plaques et ultrafiltré, on note seulement 40 % de réponses correctes vraies. Les dégustateurs qui différencient correctement les échantillons préfèrent le vin filtré sur plaques.

b) Pour le vin rouge, au cours des trois dégustations, le vin ultrafiltré n'est jamais rejeté par le jury de dégustateurs bien qu'il présente une couleur moins intense.

Dans le cas de la dégustation triangulaire réalisée après douze mois dans des verres noirs, aucun dégustateur n'apparie correctement les échantillons filtrés sur plaque et ultrafiltrés. Pourtant, outre la différence d'intensité colorante, il existe des différences dans la composition chimique.

## DISCUSSION ET CONCLUSION

L'ultrafiltre étudié permet d'obtenir, en une seule opération, à partir de vins très trouble, des produits parfaitement limpides, sans que se posent des problèmes de colmatage. Les débits de perméat sont voisins de  $30 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ; ces valeurs sont supérieures à celles obtenues lors des premiers essais réalisés en 1983, mais elles restent faibles par rapport à celles autorisées par la microfiltration tangentielle ( $70$  à  $100 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) et surtout par les filtrations conventionnelles. Les pourcentages de rétentat sont peu importants et tout à fait comparables aux pertes de produit observées avec les procédés classiques de clarification.

Appliqué au vin, l'ultrafiltration provoque une diminution du titre alcoométrique beaucoup plus sensible que le collage et la filtration sur plaques. Elle a peu d'influence sur les composés aromatiques volatils des vins blancs. Par contre cette technique affecte de façon importante les macromolécules principalement les teneurs en polysaccharides qui diminuent de 76 à 88 p. 100. De même, les composés phénoliques des vins rouges sont affectés, l'influence est d'autant plus grande que le vin est plus riche et plus évolué; elle peut aller jusqu'à une diminution notable de l'intensité colorante.

L'ultrafiltration améliore la stabilité tartrique, par contre la stabilité protéique des vins blancs n'est pas assurée.

Sur le plan organoleptique lorsque ce procédé est appliqué à des vins jeunes, il n'y a pas, surtout après six mois de conservation, de différences significatives avec les procédés classiques de clarification. Quand l'ultrafiltration est utilisée sur des vins plus évolués, les qualités organoleptiques affectées dans les premiers mois, ne le sont guère après une année. De nouveaux examens organoleptiques après vingt-quatre mois conduisent aux mêmes conclusions. Il est surprenant de constater que les dégustateurs ne détectent plus de différence entre les échantillons malgré des variations importantes de la composition chimique, en particulier des polysaccharides et de la couleur des vins rouges.

Les applications de ce type d'ultrafiltre semblent limitées en œnologie. D'abord, bien que les phénomènes de colmatage soient plus faibles, les débits de perméat sont

peu élevés par rapport à ceux obtenus avec les procédés classiques de clarification. De plus, même si dans ces essais il n'a pas été observé de modifications notables sur le plan organoleptique, surtout après un an de conservation, cette technique modifie sérieusement la structure macromoléculaire des vins blancs et des vins rouges.

Il semble donc que, pour remplacer les clarifications sur précouches de diatomées, des techniques en flux tangentiel moins drastiques seraient préférables.

Il est souhaitable de s'orienter vers la microfiltration tangentielle avec des membranes organiques ou minérales qui autorisent des débits de filtrat suffisamment élevés pour assurer une rentabilité industrielle du procédé. En outre, les membranes correspondantes ne devraient pas modifier la composition macromoléculaire des vins ni les qualités organoleptiques.

Manuscrit reçu le 16 décembre 1987 ; accepté pour publication le 18 janvier 1988.

## RÉSUMÉ

Les auteurs étudient la clarification des vins en flux tangentiel avec un ultrafiltre pilote muni de membranes organiques.

Les débits de perméat sont faibles ( $30 \text{ l} \times \text{h}^{-1} \times \text{m}^{-2}$ ) mais le colmatage peu important. Les pourcentages de retentat sont peu élevés (0,3 à 0,7 %).

Les produits ainsi clarifiés présentent de faibles turbidités et des indices de colmatage très bas.

Cette technique entraîne une rétention importante des polysaccharides et des composés phénoliques des vins rouges. Les qualités organoleptiques sont légèrement affectées dans les premiers mois qui suivent l'opération, mais les différences entre les vins témoins et ultrafiltrés sont difficiles à détecter après douze mois de conservation des échantillons.

## SUMMARY

Wine clarification with a tangential flux through a pilot ultrafilter with organic pads (breaking point 50,000 Daltons.) has been studied. Porosity is low ( $30 \text{ l} \times \text{h}^{-1} \times \text{m}^{-2}$ ), but the blockage of the filter is hardly possible as the percentage of retentiveness is limited (0.3 % to 0.7 %). The finished wines thus clarified have a perfect sparkling clarity and a low blockage potential. The type of sterilization, however, used with this type of filter-pads made it impossible to obtain a complete eradication of all microorganisms in the filtrate.

Close filtration has little influence on the aromatic flavours and aromas of white wines although macromolecules are highly affected. A 76 % to 88 % fall in the amount of polysaccharides may be observed. In the same way the phenolic compounds in red wines are affected. The more mature, the richer in alcohol and colour the wine is, the greater the effect of close filtration upon the wine; this may provoke a visible fall in the colour intensity.

Close filtration improves tartaric stability but has hardly any effect at all on protein stability in white wines.

When applied to young wines, close filtration does not show a significant change in the organoleptic analysis compared to more traditional filtration processes, particularly when tasted after a six months' period of ageing. When close filtration is applied to more mature wines, the organoleptic analysis may detect it during the first months after the filtration, but it tends to disappear and it is hardly traceable after a year or two. It is surprising to note that on such red wines the

organoleptic analysis cannot detect the differences between two samples, one which had undergone close filtration and one which had not, despite a major change in the chemical analysis particularly concerning the colour and the amount of polysaccharides.

### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BARRILLÈRE J.-M., ESCUDIER J.-L., MOUTONET M. et BENARD P., 1985. Quelques applications de la microfiltration tangentielle en œnologie. *Revue Française d'Oenologie*. 400, 9-15.
- BERTRAND A., 1981. Formation des substances volatiles au cours de la fermentation alcoolique. Incidences sur la qualité des vins. *Colloque Société Française de Microbiologie, Reims*. 251-267.
- BRIANCOURT C., 1985. Ultrafiltration et microfiltration tangentielle en œnologie. Compte-rendu des journées techniques organisées par l'ITV. N°1, 1985, 45-54.
- DUBOURDIEU D., 1982. Recherches sur les polysaccharides secrétés par *Botrytis cinerea* dans la baie de raisin. *Thèse de Docteur d'État ès-Sciences, Université de Bordeaux II*.
- DUBOURDIEU D. et LLAUBÈRES R.-M., 1986. Estimation rapide des constituants macromoléculaires des moûts et des vins par chromatographie liquide haute pression de tamisage moléculaire. *Connaissance Vigne Vin*, **20**, N° 2, 119-123.
- ESCUDIER J.-L. et MOUTONET M., 1987. Filtration tangentielle et stabilisation tartrique des vins. Apport de la microfiltration tangentielle dans la stabilisation tartrique d'un vin rouge. *Revue Française d'Oenologie*. 109, 45-50.
- GAILLARD M. et BERGER J.-L., 1984. Ultrafiltration et microfiltration tangentielle. Résultats d'essais sur moûts et vins. *Revue Française d'Oenologie*. 95, 39-62.
- GAILLARD M., 1985. Résultats analytiques d'ultrafiltration et de microfiltration tangentielle d'un vin rouge. *Compte-rendu des journées techniques organisées par l'ITV, janvier 1985*, 125-129.
- GLORIES Y., 1984. La couleur des vins rouges. *Connaissance Vigne Vin*, **18**, N° 3, 196-217; **18** N° 4, 253-271.
- HEATHERBELL A. et FLORES H., 1988. Unstable proteins in grape juice and wine and their removal by ultrafiltration. *International Cool Climate Viticulture and Oenology Symposium, Auckland, New Zealand*.
- LAFON-LAFOURCADE S. et JOYEUX A., 1979. Techniques simplifiées pour le dénombrement et l'identification des microorganismes vivants dans les moûts et les vins. *Connaissance Vigne Vin*, **13**, N° 4, 295-309.
- LAURENTY J., 1974. La filtration stérilisante. *Colloque International ITV d'Arc et Senans. Vigne et Vin*, numéro spécial.

- MIETTON-PEUCHOT M., 1984. Contribution à l'étude de la microfiltration tangentielle. Applicable à la filtration des boissons. *Thèse Docteur-Ingénieur. Institut National Polytechnique de Toulouse.*
- POIRIER D., MARIS F., BENNASAR M., GILLOT J., GARCERA D. et TARODO DE LA FUENTE B., 1984. Clarification et stabilisation des vins par ultrafiltration tangentielle sur membranes minérales. *Ind. Aliment. Agric.*, 101, N° 6, 481-490.
- RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E., SUDRAUD P. et RIBÉREAU-GAYON P. Sciences et techniques du vin. *Ed. Dunod. Paris*, tomes I, III, IV.
- SAUVAGEOT F., 1982. L'évaluation sensorielle des données alimentaires, aspects méthodologiques. *Techniques et Documentation éd. Paris.*
- SERRANO M., SACHS S.B. et RIBÉREAU-GAYON P., 1984. Utilisation d'un microfiltre tangentiel en œnologie. *Connaissance Vigne Vin*, **18**, N° 2, 135-154.
- TOMASSONE R. et FLANZY C., 1977. Présentation synthétique de diverses méthodes d'analyses de données fournies par un jury de dégustateurs. *Ann. Technol. Agric.*, **26**, N° 4, 27.
- VANNIER A.C., 1987. Étude d'un matériel pilote d'ultrafiltration. Incidences sur la clarification et la construction des moûts et des vins. *Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Bordeaux II.*
- VOYATSI I., 1984. Recherches sur les composés phénoliques des vins blancs. Interprétation de la couleur. *Thèse de Doctorat de Troisième cycle. Université de Bordeaux II.*