

PREMIÈRES OBSERVATIONS SUR L'UTILISATION DES ACIDES OCTANOÏQUE ET DECAÑOÏQUE COMME ADJUVANTS A L'ANHYDRIDE SULFUREUX POUR LA STABILISATION DES VINS DOUX. INCIDENCES ORGANOLEPTIQUES

Françoise LARUE, Y. MURAKAMI, J.N. BOIDRON et L. FOHR
Institut d'Œnologie, Université de Bordeaux II
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

INTRODUCTION

Certains acides gras présentent une remarquable action anti-levure (GENEIX *et al.*, 1983) qui a conduit à envisager leur utilisation comme adjuvants à l'anhydride sulfureux, pour assurer la stabilisation des vins (Brevet n° 83 09 214). Les plus inhibiteurs, les acides octanoïque et décanoïque possèdent, à l'état pur, des odeurs marquées ; néanmoins, leur forte toxicité pour les levures fermentaires, en synergie avec l'éthanol, devrait permettre leur emploi efficace, à doses suffisamment faibles pour éviter toutes déviations aromatiques.

Au laboratoire, des essais ont été conduits dans des vins doux recueillis dans les conditions de la pratique, issus de raisins sains et parasités par *Botrytis cinerea*. Les observations ainsi relevées ont débouché sur la mise au point de modalités d'application particulières. Le procédé a été expérimenté sur une large échelle au cours de la campagne de vinification 1985. Dans ce travail on analyse son efficacité du point de vue micro-biologique et son incidence sur la composition des vins et leurs caractères organoleptiques.

MATERIELS ET METHODES

Les moûts en fermentation et les vins sont prélevés dans les conditions de la pratique. Leurs caractéristiques sont données dans le texte.

Les acides octanoïque et décanoïque sont solubilisés dans l'éthanol à 60 p. 100. La concentration de la solution antiseptique est calculée pour que l'addition ne dépasse pas 1 ml par litre.

Les levures totales sont comptées sous le microscope dans une cellule de Malassez ; les levures viables sont dénombrées en milieu nutritif

solide (moût de raisin dilué 2 fois, pH 3, gélose : 20 g par litre). Les sucres réducteurs résiduels sont dosés par méthode chimique. Les acides gras, les esters éthyliques, les alcools supérieurs sont dosés par chromatographie en phase gazeuse (BERTRAND, 1975 ; TORRES ALEGRE, 1982).

RÉSULTATS

I. — ESSAIS AU LABORATOIRE.

A titre d'exemple nous citons les résultats obtenus dans deux vins, l'un issu de raisins sains (vin a), l'autre de raisins parasités par *Botrytis cinerea* (vin b). Leurs caractéristiques au moment du mutage sont données dans le tableau I. Une addition de SO₂ de 150 mg par litre est associée ou non à celle d'acide octanoïque de 3 mg par litre et d'acide décanoïque de 6 mg par litre. Les deux types d'antiseptiques sont ajoutés simultanément ou séparément ; dans ce dernier cas, le sulfitage est pratiqué 24 heures après l'addition d'acides gras et les vins sont conservés sur lies.

Après deux mois de conservation à 19°C, dans les échantillons seulement sulfités (vins 1), la totalité du sucre est dégradée et la population viable de l'ordre de 10⁶ cellules par millilitre dans le vin 1a. La fermentation est enclenchée, avec une population viable de 2 × 10⁴ cellules par millilitres dans le vin 1b. Les échantillons de chacun des vins qui ont reçu des acides gras (2a, 2b, 3b) ne contiennent plus de levures vivantes ; ils sont stabilisés.

A l'analyse sensorielle, les vins dans lesquels les deux antiseptiques ont été appliqués séparément se classent premiers ; les dégustateurs les apprécient pour leur finesse et leur fruité. Les vins traités par les deux antiseptiques simultanément, sont jugés âcres ; certains présentent des odeurs de savon.

L'addition d'acides gras enrichit les vins en substances volatiles (tableau I). Néanmoins, une forte proportion des acides octanoïque et décanoïque ajoutés disparaissent du milieu, 54 et 78 p. 100 respectivement dans le vin (a), 68 et 87 p. 100 dans le vin (b) lorsque les antiseptiques sont appliqués séparément ; ce pourcentage est plus faible (50 et 69 p. 100) lorsque ceux-ci sont introduits simultanément. On observe, en outre, une augmentation de la teneur en octanoate d'éthyle dans le vin (b) ; celle en décanoate peut être quasiment doublée (vin a et vin b, condition 3). La composition en acides hexanoïque et dodécanoïque et en leurs esters éthyliques n'est pas modifiée de manière significative.

II. — EXPERIMENTATIONS DANS LES CONDITIONS DE LA PRATIQUE AU COURS DE LA CAMPAGNE DE VINIFICATION 1985.

Les observations relevées au cours des essais de laboratoire nous ont incité à solliciter de l'Administration l'autorisation de la mise en place

TABEAU I

Composition en substances volatiles (mg/l) de vins provenant de raisins sains (vin a) et de raisins parasités par *Botrytis cinerea* (vin b), mutés à l'aide ou non d'acides gras en adjuvant au SO₂.

Résultats après 2 mois de conservation sur lies à 19°C.

	Vin a		Vin b		
	1	2	1	2	3
Acide hexanoïque	1,98	1,80	2,55	2,63	2,69
Acide octanoïque	2,14	3,50	3,48	4,43	4,97
Acide décanoïque	0,91	2,23	1,99	2,73	3,85
Acide dodécanoïque	0,04	0,04	0,15	0,07	0,18
Total	5,07	7,57	8,17	9,86	11,69
Hexanoate d'éthyle	0,30	0,41	0,24	0,43	0,35
Octanoate d'éthyle	0,36	0,34	0,89	1,26	1,08
Décanoate d'éthyle	0,19	0,44	0,49	0,68	1,08
Dodécanoate d'éthyle	0,02	0,03	0,07	0,03	0,04
Total	0,87	1,05	1,88	2,38	2,55

Caractéristiques des vins au moment du mutage. Vin a : éthanol 11,1 p. 100 ; sucres 31 g par litre ; pH 3,3 ; population viable 9×10^7 cellules par ml. Vin b : éthanol 11,3 p. 100 ; sucres 71 g par litre ; pH 3,55 ; population viable 4×10^7 cellules par ml.

Vin 1 : addition de SO₂ (150 mg par litre) ; vin 2 : addition de SO₂ (150 mg par litre) 24 h après celle des acides gras ; vin 3 : addition simultanée des 2 antiseptiques.

d'expérimentations à grande échelle dans les conditions de la pratique. Elles ont été effectuées de la manière suivante : 24 heures avant le mutage, on prélève au chai, un échantillon de moût en fermentation. On le distribue en volumes de 180 ml qui reçoivent 150 mg de SO₂ par litre et des quantités variables d'acides octanoïque et décanoïque, ne dépassant jamais au total 10 mg par litre. Après 16 à 18 heures d'incubation à 19°C on écarte, par analyse sensorielle, les formules entraînant des déviations aromatiques. Dans les échantillons retenus, on procède à l'estimation des populations viables par bioluminescence (LONVAUD et JOYEUX, 1983). Ce critère microbiologique détermine le choix définitif de la formule d'acides gras utilisables.

Au cours de la campagne de vinification 1985, des expérimentations ont été conduites sur 18 vins doux, portant sur un volume total de 7 320 hl. Dans chaque cas, un échantillon de vin est muté par addition de 250 mg de SO₂ par litre ; il sert de référence ultérieurement. Le volume de vin à traiter reçoit la solution hydroalcoolique d'acides gras choisie, préparée au laboratoire ; la concentration est calculée pour que l'ajout par hectolitre soit de l'ordre de 100 ml afin que le mouillage et l'enrichissement en alcool demeurent négligeables. On procède à un remontage pour répartir convenablement les antiseptiques. Après 24 heures on sulfite à 15 g par hectolitre.

Tous les vins ainsi traités sont parfaitement stabilisés sur le plan microbien.

A titre d'exemple le tableau II donne les caractéristiques de 8 de ces vins particulièrement représentatifs. Au cours de la conservation, la teneur en SO₂ a dû être rajustée dans certains d'entre eux pour maintenir une concentration en SO₂ libre suffisante afin d'éviter les phénomènes d'oxydation (vins 1, 5 et 8).

Les vins sont soutirés et mis en bouteilles après 2 mois de conservation. L'analyse des substances volatiles (Tableau III), effectuée à ce moment confirme les observations de laboratoire. Le mutage à l'aide d'acides gras se traduit par un enrichissement des vins en acides octanoïque et décanoïque et en leurs esters éthyliques et par une légère diminution des teneurs en alcools supérieurs. Néanmoins on peut noter que dans les 8 vins les concentrations globales en acides gras varient « naturellement » de 2,6 à 12,4 mg par litre, celles en esters éthyliques de 0,2 à 0,81 mg par litre. La composition des vins traités aux acides gras, en substances volatiles, se situe dans cette gamme de valeurs.

Avant d'être soumis à l'analyse sensorielle les vins sont ajustés à la même teneur en SO₂ libre. Après 6 mois de conservation, les vins mutés aux acides gras présentent le plus souvent des caractères aromatiques plus complexes que leurs témoins seulement sulfités (Tableau IV) ; ils

TABEAU III

Composition en substances volatiles (mg/l) des vins mutés ou non par addition d'acides octanoïque et décanoïque.

a) addition de SO₂ : 250 mg/l ; acides gras : 0 mg/l.

b) addition de SO₂ : 150 mg/l ; acides gras : 9 mg/l.

Vins	1		2		3		4		5		6		7		8	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Acide hexanoïque	1,3	0,9	1,5	1,2	1,6	1,5	1,03	1,2	1,0	0,9	4,4	4,2	1,9	1,8	0,8	1,1
Acide octanoïque	0,9	2,1	2,1	2,5	1,9	3,1	1,5	2,5	1,3	2,5	5,8	6,2	2,1	2,8	1,2	1,3
Acide décanoïque	0,4	1,0	1,0	2,5	1,0	3,4	0,7	1,2	0,7	1,3	2,2	3,9	0,8	1,6	0,6	0,8
Acide dodécanoïque		0,06	0,10	0,05	0,07	0,04	0,04	0,07	0,04	0,03	0,03	0,02	0,08	0,04		
Total	2,6	4,1	4,7	6,2	4,6	8,0	3,3	4,9	3,0	4,7	12,4	14,3	4,8	6,2	2,6	3,2
Hexanoate d'éthyle	0,06	0,1	0,05	0,2	0,12	0,2	0,08	0,010	0,09	0,1	0,44	0,56	0,12	0,27	0,03	0,10
Octanoate d'éthyle	0,07	0,34	0,15	0,38	0,14	0,37	0,28	0,32		0,37	0,31	0,63	0,05	0,44	0,10	0,15
Décanoate d'éthyle	0,07	0,12	0,10	0,32	0,08	0,38	0,02	0,16		0,16	0,06	0,39	0,09	0,23	0,04	0,11
Total	0,20	0,56	0,30	0,90	0,34	0,95	0,38	0,58			0,81	1,58	0,26	0,94	0,17	0,36
Méthanol	54	51	49	49	47	41	45	41	41	49	43	39	43	45	36	18
Propanol-1	18	18	13	19	16	16	11	12	14	17	17	16	23	25	16	53
Isobutanol	113	108	100	92	76	76	84	84	93	109	29	28	50	52	60	59
Méthyl-2 butanol-1	70	66	41	60	42	43	78	66	92	67		24	64	70	61	43
Méthyl-3 butanol-1	321	314	314	240	196	196	328	322	322	302	130	115	230	237	281	265
Total	576	543	517	460	372	372		525	562	544	253	222	410	429	461	431

TABEAU II

Caractéristiques analytiques et microbiologiques de quelques vins mutés par addition d'acides gras, après 2 mois de conservation.

Vins	Volumes traités (hl)	Ethanol (%)	Sucres (g/l)	pH	SO ₂ (mg/l)		Levures viables (cellules/ml)
					libre	total	
1	180	12,5	40,3	3,29	36	220	0
2	200	11,1	53,2	3,28	28	136	0
3	1 000	10,5	94,3	3,20	40	180	1
4	300	11,4	67,5	3,14	20	152	660
5	300	11,0	46,3	3,15	36	212	1
6	150	10,8	48,0	3,13	44	160	0
7	1 300	12,5	97,9	3,00	36	196	0
8	440	11,4	37,8	3,16	52	204	0

TABLEAU IV

Analyse sensorielle après 6 mois de conservation des vins mutés ou non par addition des acides octanoïque et décanoïque en adjuvants à SO₂.

Commentaires des dégustateurs.

Vins	Acides gras	
1	a	Petit vin, légèrement fruité, intense odeur de sous-bois à l'agitation.
	b	Terreux, odeur de sous-bois, moins bon que le témoin, sans complexité.
2	a	Petit vin, odeur amylique et, à l'agitation, de sous-bois.
	b	Odeur légèrement muscatée, plus complexe et plus fruité, nettement supérieur au témoin, plus intense.
3	a	Odeur légèrement putride.
	b	Odeur de tilleul, de pomme, fruité, complexe, supérieur au témoin.
4	a	Odeur de rave, de sous-bois, petit vin.
	b	Odeur de fleur de vigne, de pomme, légère odeur de rave à l'agitation, beaucoup plus riche et plus fin que le témoin.
5	a	Odeur de sous-bois et rave à l'agitation.
	b	Arôme plus intense, plus fruité et plus complexe que le témoin.
6	a	Légère odeur savonneuse.
	b	Couleur plus soutenue, beaucoup plus fruité, plus savonneux à l'agitation, supérieur au témoin.
7	a	Peu fruité, légèrement putride, petit vin.
	b	Très putride, moins bon que le témoin.
8	a	Légèrement fruité, net et bien équilibré.
	b	Assez bien, odeur savonneuse, mais supérieur au témoin.

a) Addition de SO₂ : 250 mg par litre ; acides gras : 0 mg par litre.

b) Addition de SO₂ : 150 ml par litre ; acides gras : 9 mg par litre.

sont appréciés pour leurs odeurs fruitées rappelant le tilleul, la pomme, la fleur de vigne. Dans quelques cas, qui demeurent rares, certains défauts initiaux du vin sont accusés par l'addition d'acides gras.

DISCUSSION ET CONCLUSION

L'ensemble de ces résultats suggère les observations suivantes :

1) L'addition d'acides octanoïque et décanoïque, à la dose maximale totale de 9 à 10 mg par litre, renforce dans tous les cas l'action antiseptique du SO₂ et permet d'en diminuer les doses indispensables pour provoquer l'arrêt de la fermentation. Leur comportement est totalement différent de celui de l'acide sorbique ; dans les mêmes conditions il serait actif à des doses largement supérieures à celles autorisées par la législation (de 500 à 1 000 mg par litre) (RIBÉREAU-GAYON et *al.*, 1975) ; et pour cette raison il est donc inutilisable pour le mutage.

2) La majeure partie des acides gras ajoutés au vin est adsorbée et/ou assimilée par les levures ; une faible partie est estérifiée. Le phénomène est d'autant plus accusé que le sulfitage intervient 24 heures environ après l'application des acides gras. Il n'en reste pas moins que ce traitement enrichit les vins en substances volatiles. Néanmoins la composition de ceux-ci s'inscrit dans la gamme des variations observées « naturellement » dans les conditions de la pratique et, a fortiori, dans celle des modifications provoquées par certaines modalités de vinification (abaissement de la température, utilisation de levures aromatiques).

3) Il est évident que la perception des modifications apportées aux caractères aromatiques des vins dépend essentiellement de la composition initiale de ceux-ci. Il est donc préconisé de rechercher pour chaque type de vin les proportions de l'un et l'autre acides les plus convenables, au moyen d'analyses sensorielles effectuées préalablement sur échantillons.

Manuscrit reçu le 25 avril 1986 ; accepté pour publication le 6 juin 1986.

RESUME

Par leur action anti-levure, les acides octanoïque et décanoïque peuvent servir d'adjuvants à l'anhydride sulfureux pour stabiliser les vins ; le respect de certaines modalités d'application permet d'éviter d'éventuelles déviations aromatiques. Dans la mesure où leur emploi serait autorisé, le sulfitage pourrait être limité aux doses nécessaires pour mettre les vins à l'abri des phénomènes d'oxydation.

SUMMARY

By their action anti-yeast, octanoïc and decanoïc acids, can be used as adjuvants to sulphuric anhydride for stabilisation of wines ; the respect of some application modalities must avoid eventual aromatic deviations. In the case of their

employment would be authorised, the treatment with sulphuric could be limited to necessary doses in order to save the wines from oxidation phenomenones.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch ihre Beeinträchtigung der Hefe könnten Oktan und Dekansäure, zusätzlich zur schwefligen Säure, helfen, die Weine zu stabilisieren. Deren richtige Anwendung verhindert allfällige aromatische Veränderungen.

Sofern diese Anwendung erlaubt würde, könnte, man sich mit der Schwefelung darauf beschränken, die weine vor den Oxydationsphänomenen zu schützen.

RESUMEN

Debido a su papel antiséptico, los ácidos octanoico y decanoico pueden servir de estabilizadores de los vinos junto al dióxido de azufre. Se puede muy facilmente evitar cualquier devío aromático debido a un mal uso de estos productos. Si se autorizaran en la legislación, el sulfitado podría limitarse a una dosis mínima, protegiendo los vinos contra las oxidaciones.

RIASSUNTO

Con la loro azione antilievito, gli acidi ottanoïci e decanoïci possono servire di adiuvanti all'anidride solforosa per stabilizzare i vini ; Il rispetto di certe modalità di applicazione permette di evitare certe deviazioni aromatiche. Nella misura in cui l'uso di questi acidi sarebbe autorizzato, la solfitazione protebbe esser limitata alle dosi necessarie per impedire i fenomeni di ossidazione nei vini.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BERTRAND A., 1975. Recherche sur l'analyse des vins par chromatographie en phase gazeuse. *Thèse Doctorat d'Etat*, Université de Bordeaux II.
- GENEIX C., LAFON-LAFOURCADE S. et RIBÉREAU-GAYON P., 1983. Effet des acides gras sur la viabilité des populations de *Saccharomyces cerevisiae*. *C.R. Acad. Sc. Paris*, **296**, série III, 943-947.
- LONVAUD-FUNEL A. et JOYEUX A., 1982. Application de la bioluminescence au dénombrement des microorganismes vivants dans les vins. *Connaissance Vigne Vin*, **16**, n° 4, 341-356.
- RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E., RIBÉREAU-GAYON P. et SUDRAUD P., 1975. *Sciences et Techniques du vin*, Tome 2, 357, DUNOD, Paris.
- TORRES ALEGRE V.M., 1982. Formation des acides gras et autres produits secondaires au cours de la vinification. Interprétation statistique des résultats. *Thèse Docteur Ingénieur*. Université de Bordeaux II.

