

**UTILISATION DE MODÈLES MATHÉMATIQUES
POUR OPTIMISER LES DOSES
DE BENTONITE GONFLÉE ET NON GONFLÉE
LORS DU COLLAGE DES VINS BLANCS
PARTIE I : CLARIFICATION ET STABILISATION COLLOÏDALE**

**USE OF MATHEMATICAL LAWS FOR OPTIMIZING
THE DOSES OF SWELLED AND DRY BENTONITE
DURING THE FINING OF WHITE WINES.
PART I : CLARIFICATION AND COLLOIDAL STABILITY**

R. MARCHAL^{1*}, S. WEINGARTNER², C. VOISIN¹,
Ph. JEANDET¹ et CHATELAIN F.²

1 : Laboratoire d'Œnologie, Université de Reims, URVVC - UPRES EA 2069
BP 1039, 51687 Reims cedex 2, France

2 : Maison Bougrier, Saint-Georges-sur-Cher, 41400 Montrichard, France

Résumé : Cette étude concerne un vin de Touraine de cépage Sauvignon (vendange 2000). Pour des traitements à 10 g/hl de bentonite gonflée (BG) et 100 g/hl de bentonite non gonflée (BS), les cinétiques de clarification sont superposables. En fin de clarification, à doses égales, les vins collés avec BS présentent des turbidités deux à trois fois plus élevées que les vins collés avec BG. Si on traite un vin à plusieurs doses avec BS, on observe que la turbidité du vin chute de 17 % quand on double la dose de bentonite. Le modèle mathématique reliant ces deux paramètres avec le plus grand coefficient de corrélation suit une loi de puissance. Pour la bentonite gonflée, le doublement de la dose provoque une diminution moyenne de la turbidité de 27 %. D'après le test à la chaleur suivi d'un passage à 4°C, le vin étudié doit être traité avec 30 g/hl de BG ou 60 g/hl de BS pour être stable sur le plan colloïdal. Pour le vin de Sauvignon collé avec une bentonite gonflée, on diminue le risque de casse colloïdale de 82 % chaque fois qu'on augmente la dose de bentonite de 10 g/hl. Dans ce cas, le modèle mathématique traduisant le mieux la corrélation entre ces deux paramètres suit une loi exponentielle. L'ajout au vin de tanins de chêne ne provoque aucun trouble lorsque BG est à 30 g/hl ou plus. La dose de BS utilisée doit atteindre minimum 60 g/hl pour ne pas voir de trouble se former. Pour les deux tests, le rapport des doses à utiliser pour ne pas avoir de trouble est de 2 BS pour 1 BG. Sur la base de ces résultats, l'utilisation de bentonite non gonflée semble bien moins intéressante que le traitement avec une bentonite gonflée.

Abstract : White wine clarity is of prime importance for the winemaker as a bottle showing haziness is likely to be rejected by the consumer. It is then important to ensure a perfect colloidal stability to the wine. This study concerns a Sauvignon white wine from the Touraine area (vintage 2000). We have determined the relationships existing between the dose of bentonite used, the manner for preparing the bentonite (the dry cristalites can be directly introduced in the wine; the bentonite can also be used after swelling in water), the decrease of wine protein haze and clarifying efficiency. Clarifying kinetics are identical for 10 g/hl swelled bentonite (SB) and 100 g/hl dry bentonite (DB). The difference of efficiency between SB and DB is all the more marked than the dose used increases. At the end of the kinetics, for identical treatments (the doses are between 10 and 100 g/hl), wines fined with DB have turbidity 2-3 times higher than the same wines fined with the same doses of SB. The mathematical law shows that the turbidity decreases by 17 % when the dose of dry bentonite is doubled. For this example, the relationship between these two parameters follows a power law. The decrease reaches 27 % when the wine is fined with SB. According to heat treatment, the wine must be treated with 30 g/hl SB and 60 g/hl DB to present a good colloidal stability. For this Sauvignon wine, haze risk decreases by 82 % each time the dose of bentonite increases by 10 g/hl. In this case, the relationship between these two parameters follows an exponential law. If an addition of oak tannins is made in the wine fined with 30 g/hl SB or 60 g/hl DB, any trouble appears. For heat treatment test and tannin addition test, the ratio is each time 2 DB for 1 SB to have a correctly fined wine. On the basis of these results, the use of dry bentonite seems to be less interesting than the use of swelled bentonite.

Mots clés : bentonite, gonflement, vin blanc, casse protéique, clarification, Sauvignon.

Key words : bentonite, swelling clay, white wine, Sauvignon, haze, clarification.

INTRODUCTION

Le consommateur exige d'un vin blanc qu'il soit limpide, exempt de voile et de particules en suspension. Même si ce trouble n'affecte pas (ou rarement) les perceptions olfactive et gustative, il reste considéré comme un défaut et déprécie l'image organoleptique qu'on gardera d'un vin. Il est donc important de clarifier correctement un vin et d'assurer une stabilité de sa limpidité après la mise en bouteille, période qui peut atteindre plusieurs années. La centrifugation et la (les) filtration(s) sont des procédés physiques permettant des clarifications satisfaisantes. Toutefois, ils ne protègent nullement les vins vis-à-vis des troubles colloïdaux, et en particulier vis-à-vis de la casse protéique, phénomène connu et étudié depuis de nombreuses années (SAYWELL, 1934 ; RIBÉREAU-GAYON, 1932 ; BAYLY et BERG, 1967 ; DULAU, 1990 ; HSU et HEATHERBELL, 1987 ; POCOCK *et al.*, 1998 ; WATERS *et al.*, 1992). De nombreuses recherches ont mis en évidence le rôle majeur joué, dans la prévention de la casse protéique, par les colloïdes levuriens pariétaux libérés au cours de la fermentation alcoolique (DUPIN *et al.*, 2000 ; LEDOUX *et al.*, 1992 ; WATERS *et al.*, 1994a ; WATERS *et al.*, 1993). Certains constituants polysaccharidiques d'origine végétale (arabinoxylanes, protéoglycans ou AGP) peuvent également participer à la réduction du trouble du vin (WATERS *et al.*, 1994b). Pour les vins blancs élevés sur lies fines ou totales, le bâtonnage permet de réduire, voire même d'éliminer ces risques de casse protéique (DUPIN *et al.*, 2000b ; LEDOUX *et al.*, 1992). Ce résultat peut aussi être obtenu par ajout de préparation industrielle à base de protéines ou glycoprotéines isolées de la paroi de la levure (DUBOURDIEU et MOINE, 1995 ; DUPIN, 1997 ; DUPIN *et al.*, 2000a ; MOINE-LEDOUX et DUBOURDIEU, 1999). Pour les vins blancs élaborés en cuve (à l'exception des vins de Champagne qui ne présentent pas naturellement de problème de casse protéique), l'utilisation de la bentonite reste, en revanche, le seul procédé œnologique peu onéreux et réellement efficace à l'heure actuelle.

Les bentonites sont généralement des mélanges d'argiles gonflantes (MARCHAL *et al.*, 1995), c'est-à-dire capables de s'hydrater fortement. Ces minéraux argileux présentent des lacunes au niveau de leur structure cristalline (MARCHAL *et al.*, 1995), et ce déficit est compensé par des cations adsorbés à la surface des feuillets. Lorsqu'une bentonite est incorporée dans un vin blanc, on assiste à un échange entre ces cations compensateurs et les protéines du vin, chargées également positivement pour la plupart au pH du vin. Après sédimentation des floculats, le vin clarifié est donc appauvri en protéines solubles ; il présente une stabi-

lité à la chaleur d'autant plus élevée que l'élimination des protéines thermo-instables sera importante.

Dans la pratique, la bentonite peut être mélangée au vin à l'état de cristallites sèches. Très souvent, l'argile est mise à gonfler dans de l'eau du robinet 12 à 24 heures avant son utilisation. Les vinificateurs ont observé que ce gonflement lui confère une capacité d'adsorption plus marquée, mais qu'il génère aussi des lies plus volumineuses.

Dans cette étude, nous avons cherché à préciser les relations qui existent entre la dose de bentonite utilisée, le mode de préparation de l'argile (gonflée dans l'eau ou non gonflée), la diminution des risques de casse protéique consécutive à ce collage minéral et l'efficacité clarifiante.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

I - VIN

Cette étude concerne un vin blanc sec d'AOC Touraine et de cépage Sauvignon, de la vendange 2000. Il a été vinifié aux Caves de la Tourangelle et aimablement fourni par la Maison Bougrier (Saint-Georges-sur-Cher, 41, France). Avant expérimentation, 60 mg/L de SO₂ furent ajoutés au vin afin d'éviter tout risque d'accident bactérien. L'analyse courante du vin d'étude est donnée dans le tableau I.

II - COLLAGES À LA BENTONITE

L'argile utilisée est la bentonite Volclay, bentonite sodique naturelle (pas de traitement d'activation). Le vin de Sauvignon est traité avec les doses suivantes : Bentonite non gonflée : 20, 30, 40, 60, 80 et 100 g/hl ; Bentonite gonflée : 10, 20, 30, 40, 60 et 80 g/hl. Chaque modalité est expérimentée à 6 doses. Cinq doses sont identiques pour les deux modalités. Ce protocole permet de déterminer l'influence de la dose de bentonite sur divers paramètres et caractéristiques du vin. Il per-

Tableau I - Analyse courante du vin blanc de Touraine (cépage Sauvignon, vendange 2000)

Current analysis of the Touraine white wine (variety Sauvignon, vintage 2000)

Titre alcoométrique volumique (% v/v)	12,1
Acidité totale (g/l H ₂ SO ₄)	4,6
Sucres réducteurs (g/l)	0,8
SO ₂ libre (mg/l)	38
SO ₂ total (mg/l)	124
Acidité volatile (g/l H ₂ SO ₄)	0,31
pH	3,19
Acide malique (g/l)	3,1
Turbidité avant collage (NTU)	113

met aussi d'apprécier l'influence du gonflement de l'argile avant utilisation. La bentonite gonflée, notée BG est préparée à la concentration de 50 g/l dans l'eau du robinet 24 h avant son utilisation. Une aliquote de vin (10 % du volume à traiter) est agitée par un barreau magnétique dans un bécher. La bentonite sèche non gonflée (BS) est saupoudrée à la surface du vin. Après 3 min d'agitation, la préparation « vin + bentonite » est incorporée dans le vin à coller (90 % du vol).

III - CINÉTIQUES DE CLARIFICATION

Les essais de collage sont réalisés en éprouvettes plastique graduées de 500 mL, remplies à 400 ml. La bentonite hydratée est introduite au moyen de pipettes automatiques Bio-Hit 200-1000 mL et 1-5 mL. On effectue ensuite deux retournements successifs pour homogénéiser le vin et la bentonite. La dose de bentonite ajoutée au vin est notée en regard des résultats pour l'ensemble des essais. Par exemple, une dose de 20 g/hl de bentonite sèche non gonflée sera notée BS20. Les prélèvements d'échantillons (15 mL) sont réalisés au moyen d'une pipette plastique de 25 mL. La pipette bouchée est plongée à une hauteur correspondant à 200 mL de liquide, puis ouverte. Cette précaution permet de ne pas prélever de liquide en haut de l'éprouvette, toujours plus limpide et de ce fait non représentatif de la turbidité réelle du produit étudié. Les cinétiques sont réalisées à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Les mesures de turbidité sont réalisées après 41, 65 et 85 heures de collage, avec un turbidimètre Hach 2100 AN étalonné au moyen du kit GELEX® Secondary Turbidity Standards.

IV - STABILITÉ COLLOIDALE

Après collage, les vins sont centrifugés (10 min à 8000 g), puis filtrés stérilement sur membrane 0,45 mm. Les risques de casse protéique sont estimés par un traitement thermique des vins, appelé aussi « test à la chaleur », et par ajout de tanins de chêne dans le vin non chauffé. Pour le traitement thermique, 3 pots en plastique contenant 50 ml de vin sont placés dans une étuve pendant 2 jours à 55°C . Les vins reviennent ensuite à température ambiante (sans refroidissement sous l'eau) où ils sont conservés durant 8 heures. Ils sont finalement placés à 4°C durant 16 h, et à nouveau thermostatés à température ambiante. Les mesures de turbidités sont réalisées après chaque retour à température ambiante. Ce protocole permet de quantifier l'instabilité colloïdale à la chaleur, ainsi que l'effet du froid consécutif à un traitement thermique. Ce double test est important dans la mesure où les vins blancs subissent souvent une réfrigération (avec maintien à 4°C de quelques heures à plusieurs jours) avant d'être servis.

Un second test consiste à ajouter, à 20 ml de vin filtré sur papier Joseph, 1 ml d'une solution hydroéthanolique de tanins de chêne (25 g/l), soit 1,25 g de tanins/l vin. La présence ou l'absence de trouble est estimée visuellement trois heures après l'ajout de tanins.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I - CINÉTIQUES DE CLARIFICATION

Les turbidités enregistrées 41, 65 et 85 heures après la mise en place du collage sont reportées dans le tableau II. La diminution régulière de la turbidité au cours du temps semble indiquer une relation mathé-

Tableau II - Turbidité du vin traité avec une bentonite gonflée (BG) ou non gonflée (BS) après 41, 65 et 85 heures de clarification.

Les pourcentages indiquent, pour la même dose, la réduction de turbidité (BG/BS - 1) due au gonflement de l'argile
Turbidity of the wine treated with swelled bentonite (BG) and dry bentonite (BS). Measures were made after a clarifying time of 41, 65 and 85 hours.

For the same dose of bentonite, the decrease in turbidity due to swelling (BG/BS - 1) is noted as percentage

Bentonite ajoutée (g/hl)	Temps de collage								
	41 heures			65 heures			85 heures		
	NTU BG	NTU BS	Ecart %	NTU BG	NTU BS	Écart %	NTU BG	NTU BS	Écart %
0	48,1	48,1	0	31,9	31,9	0	24,4	24,4	0
10	25,9	--	--	13,8	--	--	10,5	--	--
20	21,0	39,6	-47%	10,8	22,9	-53%	7,8	17,7	-56%
30	15,7	33,0	-52%	8,4	19,8	-58%	6,1	14,7	-58%
40	14,7	31,8	-54%	7,8	19,1	-59%	5,1	13,6	-63%
60	12,0	30,0	-60%	5,5	17,3	-68%	4,3	13,4	-68%
80	10,3	26,5	-61%	6,7	14,9	-55%	3,6	12,7	-72%
100	--	25,1	--	--	13,8	--	--	11,2	--

matique entre ces deux paramètres. Pour toutes les doses, et que la bentonite soit gonflée ou non, il est possible de tracer des courbes logarithmiques et exponentielles avec des coefficients de corrélation toujours supérieurs à 0,96. Un exemple est donné figure 1. Cependant, le manque de points pour des temps de collage courts ne permet pas de savoir lequel de ces deux modèles traduit le mieux la réalité.

A doses égales et quelle que soit la dose, on note une efficacité clarifiante nettement plus marquée pour la bentonite gonflée par rapport à cette même bentonite non gonflée avant utilisation. La comparaison des clarifications montre que les cinétiques pour des traitements à 10 g/hl de bentonite gonflée et 100 g/hl de bentonite non gonflée sont superposables. Les calculs montrent aussi que la différence d'efficacité (entre BG et BS) est d'autant plus importante que la dose employée augmente. Après 41 h de clarification, on passe ainsi de 47 % d'écart pour 20 g/hl à 61 % pour 80 g/hl. Après 85 h de collage, on observe, pour ces mêmes doses, des différences d'efficacité qui passent de 56 à 72 %. En fin de clarification, les vins collés avec BS présentent des turbidités deux à trois fois plus élevées que les vins collés avec BG. Sur la base de ces seuls résultats, l'utilisation de bentonite non gonflée reste bien moins intéressante que le traitement avec une bentonite préalablement gonflée dans de l'eau. On sait, cependant, qu'à l'issue d'un collage à la bentonite, les vins sont très souvent filtrés. Les vins collés avec BS présenteront certes une moindre filtrabilité, mais ce traitement permet néanmoins l'obtention de vin brillants.

II - RELATION ENTRE LA DOSE DE BENTONITE ET L'EFFICACITÉ CLARIFIANTE

La diminution régulière de la turbidité résiduelle lorsque la dose augmente indique là encore une relation mathématique entre ces deux paramètres.

Pour chaque modalité (gonflée ou non) et pour chaque durée de collage (41, 65 et 85 h), les équations furent déterminées ainsi que les coefficients de corrélation associés. Les trois modèles mathématiques traduisant le mieux ces relations sont la courbe logarithmique, la courbe exprimant une loi de puissance et la droite (tableau III). Les coefficients de corrélation R^2 des relations linéaires de forme $y = a.x + b$ sont compris entre 0,72 et 0,87 seulement; un seul coefficient sur six dépasse 0,9. Ce modèle semble assez mal traduire la relation qui relie la dose de bentonite et la turbidité résiduelle.

Lorsque les deux paramètres sont corrélés par une loi de puissance, deux R^2 sont proches de 0,9 et, dans 4 cas, $R^2 > 0,96$. Considérons de façon plus concrète ce que cette loi traduit dans la pratique. Si on traite un vin à plusieurs doses avec une bentonite non gonflée, on observe la loi suivante après 41 h de collage :

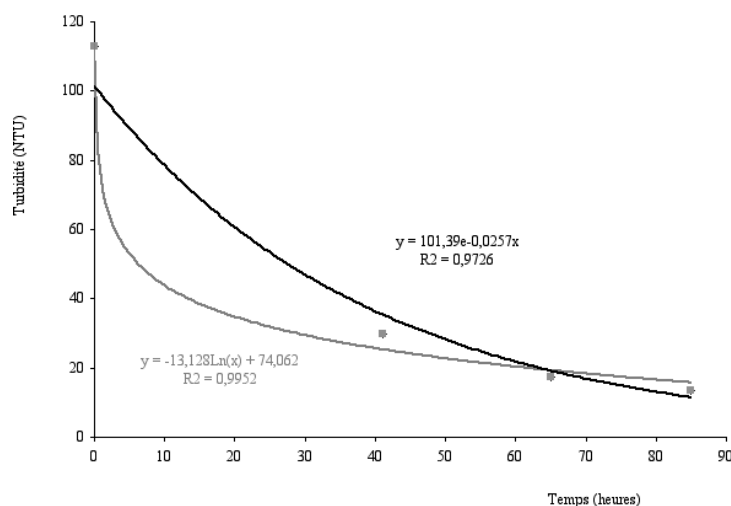


Fig. 1 - Cinétique de clarification du vin blanc de Sauvignon collé avec 60 g/hl de bentonite non gonflée
Clarifying kinetics of a Sauvignon white wine fined with 60 g/hl non swelled bentonite

Tableau III

Relations entre la dose de bentonite gonflée ou non gonflée et l'efficacité clarifiante
Relationship between the dose of swelled or dry bentonite and its clarifying efficiency

Courbe de tendance	Temps de clarification						
	41 heures		65 heures		85 heures		
Bentonite gonflée	Linéaire	$y = -0,207x + 24,9$	$R^2 = 0,847$	$y = -0,099x + 12,8$	$R^2 = 0,723$	$y = -0,090x + 9,8$	$R^2 = 0,825$
	Puissance	$y = 75,7 x^{-0,450}$	$R^2 = 0,986$	$y = 35,5 x^{-0,414}$	$R^2 = 0,893$	$y = 36,1 x^{-0,525}$	$R^2 = 0,996$
	Logarithmique	$y = -7,66 \ln(x) + 43,2$	$R^2 = 0,981$	$y = -3,82 \ln(x) + 22,1$	$R^2 = 0,917$	$y = -3,36 \ln(x) + 17,9$	$R^2 = 0,982$
Bentonite non gonflée	Linéaire	$y = -0,157x + 39,6$	$R^2 = 0,870$	$y = -0,106x + 23,8$	$R^2 = 0,948$	$y = -0,064x + 17,4$	$R^2 = 0,798$
	Puissance	$y = 84,6 x^{-0,263}$	$R^2 = 0,964$	$y = 57,2 x^{-0,304}$	$R^2 = 0,975$	$y = 34,6 x^{-0,239}$	$R^2 = 0,912$
	Logarithmique	$y = -8,27 \ln(x) + 62,9$	$R^2 = 0,950$	$y = -5,44 \ln(x) + 38,9$	$R^2 = 0,983$	$y = -3,40 \ln(x) + 27,0$	$R^2 = 0,895$

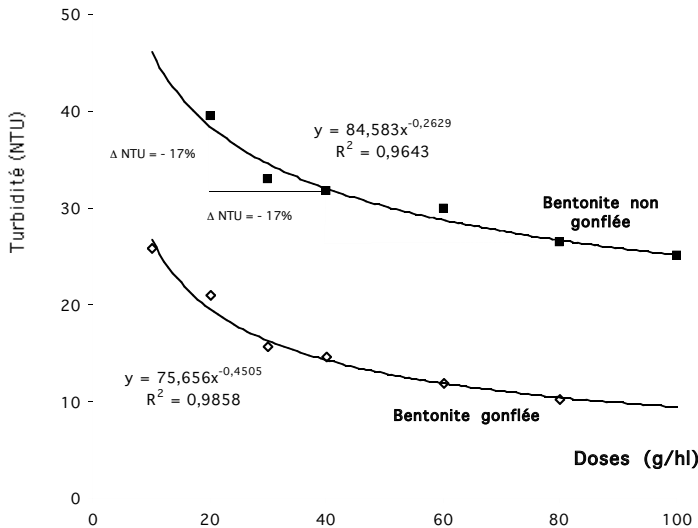


Fig. 2 - Influence de la dose de bentonite et du gonflement sur la clarification d'un vin blanc de cépage Sauvignon (AOC Touraine)
Influence of bentonite swelling treatment and dose on the clarification of a Sauvignon white wine (Touraine Controlled Appellation)

$$y_x = 84,6 x^{-0,263}$$

Cette équation est de la forme :

$$y = (a.b)^z = a^z \cdot b^z$$

$$y_{2x} = 84,6 (2x)^{-0,263} = 84,6 \cdot x^{-0,263} \cdot 2^{-0,263}$$

$$y_{2x} = y_x \cdot 2^{-0,263} \quad \text{avec } 2^{-0,263} = 0,83$$

En d'autres termes, la turbidité du vin chutera de 17 % ($1 - 0,83 = 0,17$) quand on doublera la dose de bentonite. Que l'on passe de 20 à 40 g/hl ou de 40 à 80 g/hl, la chute de turbidité sera toujours de 17 %. Une illustration de cette relation est donnée à la figure 2, pour les deux modes d'utilisation de l'argile.

Après 85 h de collage, la courbe de tendance devient :

$$y = 34,6 x^{-0,239} \quad \text{avec pour } x=2 \quad 2^{-0,239} = 0,85$$

Le doublement de la dose entraînera une chute de 15 %. Donc, l'augmentation de l'efficacité clarifiante quand la dose augmente est quasiment stable au cours de la cinétique. Pour la bentonite gonflée, on observe que l'exposant est également assez constant dans le temps. Après 41 h, le doublement de la dose provoque une diminution de la turbidité de 27 %. Cette chute est de 25 % après 65 h, et atteint 30 % après 85 h. L'exposant moyen est de $-0,46$ pour BG et $-0,27$ pour BS. La différence d'exposant traduit ici la différence d'efficacité clarifiante.

Lorsqu'on trace les courbes logarithmiques, on obtient là encore deux R^2 proches de 0,9 et dans 4 situations $R^2 > 0,95$. Les courbes obtenues sont de la forme $y = -a [\text{Ln}(x)] + b$. Concrètement, cela signifie que quand $\text{Ln}(x)$ (x est la dose de bentonite) augmente de 1 unité (soit 2,718 pour un log népérien), alors la turbidité (y) chute de $-a$ (pente de la courbe).

En effet :

$$\text{Ln}(a \cdot b) = \text{Ln} a + \text{Ln} b$$

$$\text{ou encore } \text{Ln}(x \cdot e) = \text{Ln} x + \text{Ln} e$$

$$\text{Puisque } \text{Ln} e = 1 \text{ alors } \text{Ln}(x \cdot e) = \text{Ln} x + 1$$

Cette courbe peut aussi s'expliquer de la manière suivante :

$$y_x = -a [\text{Ln}(x)] + b = -a \cdot X + b$$

En considérant que $X = \text{Ln} x$, on obtient

$$Y_{(X)} = -a \cdot X + b$$

$$y_{(X+1)} = -a \cdot (X + 1) + b = -a \cdot X - a + b = y(X) - a$$

Cette équation montre de la même manière que quand on augmente X (Ln de la dose de bentonite) de 1 unité, alors la turbidité (y) chute de $-a$.

Considérons, par exemple, l'influence de la dose de bentonite gonflée sur la limpidité du vin, après 85h de collage :

$$y = -3,3644 \text{Ln}(x) + 17,92$$

$$a = -3,3644$$

Pour un traitement à 20 g/hl : $x = 20$

$$\text{Ln}(x) = 2,996 \text{Ln}(x) + 1 = 3,996$$

Le traitement correspondant à cette valeur vaut : $\text{inv}(\text{Ln} 3,996) = 54,36$, soit 54,36 g/hl.

En passant de 20 à 54g/hl, on diminue donc la turbidité du vin de 3,36 NTU.

En linéarisant les courbes logarithmiques sous la forme $y = aX + b$ (avec $X = \log$ de la dose de bentonite), on obtient deux droites quasiment parallèles (figure 3). Après 41 h de collage par exemple, les pentes sont de -19 et $-17,6$ pour BS et BG respectivement. Après 85 h, la pente est de $-7,85$ pour BS et $-7,76$ pour BG. La valeur plus faible de b pour la bentonite gonflée traduit sa plus grande capacité à flocculer avec les particules insolubles.

En conclusion, ces résultats ont permis de quantifier les différences d'activité clarifiante entre une bentonite gonflée et une bentonite non gonflée. Ils montrent également que la relation entre la dose d'argile et l'efficacité clarifiante répond à un modèle mathématique,

identique quelque soit la durée de la cinétique et le mode d'utilisation de la bentonite.

III - INSTABILITÉ COLLOIDALE

Les résultats d'instabilité colloïdale sont reportés dans le tableau IV. Quand la dose de bentonite augmente, on note une chute du risque de casse protéique beaucoup plus rapide pour BG que pour BS. D'après ces deux tests (chaleur et chaleur + froid), le vin étu-

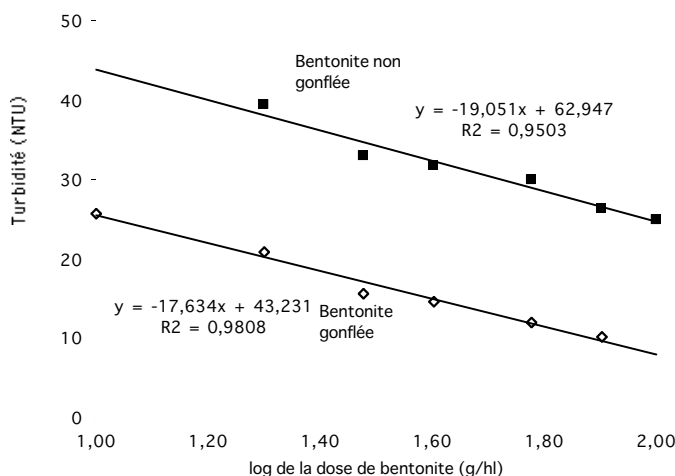


Fig. 3 - Mise en évidence de la relation linéaire entre le logarithme de la dose de bentonite et la clarification d'un vin de Touraine Sauvignon

(mesures effectuées après 41 heures de collage)

Evidence of the linear relationship existing between the logarithm of the bentonite dose and the clarifying efficiency (measures were made after 41 hours of clarification)

Tableau IV - Détermination de l'instabilité colloïdale du vin de Sauvignon après traitement thermique (2 jours à 55°C) et après traitement thermique suivi d'un passage à froid (4°C pendant 16 heures)

Quantification of the Sauvignon wine colloidal haze after heat treatment (2 days at 55°C) and after heat treatment followed by cold treatment (16 hours at 4°C)

	Trouble (NTU)	Trouble (NTU)	
		après 55°C	après 55°C puis 4°C
Bentonite non gonflée (g/hl)	0	42,5	48,8
	20	22,6	25,8
	30	15,9	17,7
	40	7,0	7,9
	60	0,5	1,2
Bentonite gonflée (g/hl)	0	42,5	48,8
	10	9,9	11,8
	20	1,8	3,1
	30	0,3	0,9
	40	0	0,3

dié doit être traité avec 30 g/hl de BG ou 60 g/hl de BS pour être stable sur le plan colloïdal. Le rapport des doses est donc de 1 BG pour 2 BS. Pour les modalités gonflée et non gonflée, les équations furent déterminées ainsi que les coefficients de corrélation associés (tableau V). Les deux modèles mathématiques traduisant le mieux la relation « risque de trouble = f (dose de bentonite gonflée) » sont la courbe logarithmique et la courbe exponentielle. Tous les coefficients de corrélation R² sont supérieurs à 0,99, pour le simple test à la chaleur, comme pour le test à la chaleur suivi d'un passage à 4°C. Dans les deux cas, ces modèles traduisent parfaitement la relation entre les deux paramètres considérés.

Pour ce vin de Sauvignon, collé avec une bentonite gonflée, on obtient l'équation suivante après le test à la chaleur :

$$y_x = 49,10 \exp^{-0,1702x} = \text{risque de casse colloïdale pour une dose } x \text{ (g/hl) de bentonite.}$$

Pour une dose $x + 10$ (g/hl) de bentonite, le risque de casse colloïdale (y_{x+10}) devient :

$$y_{x+10} = 49,10 \exp^{-0,1702(x+10)}$$

$$y_{x+10} = 49,10 \cdot \exp^{-0,1702x} \cdot \exp^{-0,1702 \cdot 10} = y_x \cdot \exp^{-0,1702 \cdot 10}$$

$$\text{avec } \exp^{-0,1702 \cdot 10} = 0,1827$$

$$\text{et } 1 - 0,1827 = 0,8173 = 82 \%$$

Dans la pratique, on diminue le risque de casse colloïdale d'environ 82 % chaque fois qu'on augmente la dose de bentonite de 10 g/hl (figure 4). A 15 g/hl, le trouble sera 82 % plus faible que le trouble à 5 g/hl (la réduction du trouble ne se calcule pas par rapport au trouble du témoin).

Pour les courbes logarithmiques, les équations s'interprètent comme précédemment, à savoir que quand Ln(x) (x : dose de bentonite) augmente de 1 unité, alors le risque de casse colloïdale (y) chute de -a.

Avec une bentonite non gonflée, la relation entre la dose de bentonite et le risque de casse colloïdale suit une loi polynomiale d'ordre 2. Avec les points de mesure dont on dispose, la courbe obtenue est une portion de parabole (figure 5), qui coupe mathématiquement l'axe des abscisses (dose de bentonite) à B=72 g/hl. En procédant à un décalage des origines pour se ramener à une loi de puissance simple, on montre que :

Quand x augmente de (B - x)/2, alors y est divisé par 4 ; ou encore, quand on augmente la dose de bentonite de (72 - x)/2 g/hl, on diminue approximative-

Tableau V - Relations entre la dose de bentonite et la réduction des risques de casse colloïdale après collage avec une bentonite gonflée ou non gonflée

Relationship between the dose of swelled or dry bentonite and the colloidal haze risk decrease after fining

Courbe de tendance	Test effectué			
	2 jours à 55°C	2 jours à 55°C + 16 heures à 4°C		
Bentonite non gonflée	Polynomiale ordre 2	$y = 0,0075 x^2 - 1,161x + 42,78$	$R^2 = 0,997$	$y = 0,0097 x^2 - 1,368x + 49,17$ $R^2 = 0,997$
Bentonite gonflée	Logarithmique	$y = -7,316 \text{Ln}(x) + 25,66$	$R^2 = 0,995$	$y = -8,302 \text{Ln}(x) + 29,73$ $R^2 = 0,996$
	Exponentielle	$y = 49,10 \exp(-0,1702x)$	$R^2 = 0,998$	$y = 44,45 \exp(-0,1278x)$ $R^2 = 0,997$

Tableau VI - Détermination de la dose de bentonite nécessaire pour obtenir la stabilité colloïdale du vin de Sauvignon

Determination of the bentonite treatment needed to obtain the colloidal stability of the Sauvignon wine

Dose (g/hl)	Bentonite	
	Gonflée	Non gonflée
10	Trouble	N.D
20	Trouble	Trouble
30	Limpide	Trouble
40	Limpide	Trouble
60	Limpide	Limpide
80	Limpide	Limpide
100	N.D	Limpide

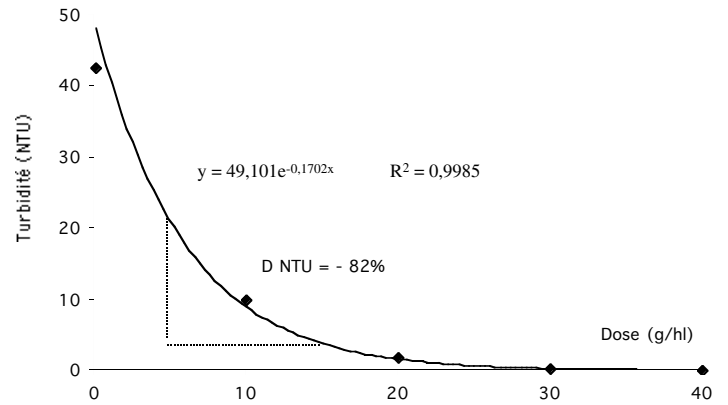


Fig. 4 - Influence de la dose de bentonite gonflée sur la réduction du risque de casse colloïdale.

La relation entre les deux paramètres suit, sur cet exemple, une loi exponentielle

Influence of the dose of swelled bentonite on the decrease of colloidal haze risk.

The relationship between these two parameters follows, for this example, an exponential law.

ment le risque de casse colloïdale d'un facteur 4. Illustrons cette loi par un exemple :

Pour un traitement à 20 g/hl :
 $x = 20$
 $y_{20} = 22,56$ NTU après le test à la chaleur

Si la dose augmente de $(72 - 20)/2 = 26$ g/hl, le traitement passe à : $20 + 26 = 46$ g/hl.

Alors, le trouble après le test à la chaleur devient :
 $y_{46} = y_{20} / 4 = 5,6$ NTU.

L'interprétation de cette courbe reste difficile (par rapport aux lois précédemment rencontrées) dans la mesure où l'augmentation de la dose Δx dépend de x si on veut aboutir à une expression simple.

La détermination de la stabilité colloïdale par ajout de tanins de chêne est un test facile à réaliser et à interpréter. De plus, il ne demande que très peu de matériel. Il ne renseigne pas, en revanche, sur l'intensité du trouble. L'ajout au vin de tanins de chêne ne provoque aucun trouble lorsque le traitement à la bentonite gonflée est de 30 g/hl ou plus. L'utilisation de bentonite

non gonflée doit atteindre minimum 60 g/hl pour ne pas voir de trouble se former (tableau VI). Le rapport des doses à utiliser pour ne pas avoir de trouble, avec ce test, est de 2 BS pour 1 BG. Ce rapport est identique à celui obtenu avec le test à la chaleur. De plus, les doses nécessaires à une parfaite stabilisation colloïdale du vin sont égales aux doses déterminées avec le test par ajout de tanins. Cette concordance de résultats montre la validité du test par ajout de tanins malgré son manque de précision.

CONCLUSION

Cette étude, portant sur un vin blanc sec de Touraine de cépage Sauvignon, a montré que, pour des clarifications comparables, il faut utiliser dix fois plus de bentonite non gonflée que de bentonite gonflée, et que la différence d'efficacité entre BG et BS est d'autant plus importante que la dose employée augmente. Les résultats de la clarification montrent également que la relation entre la dose d'argile et l'efficacité clarifiante répond, pour BS comme pour BG, à un modèle mathématique, identique quelque soient la durée de la cinétique et le mode d'utilisation de la bentonite. La

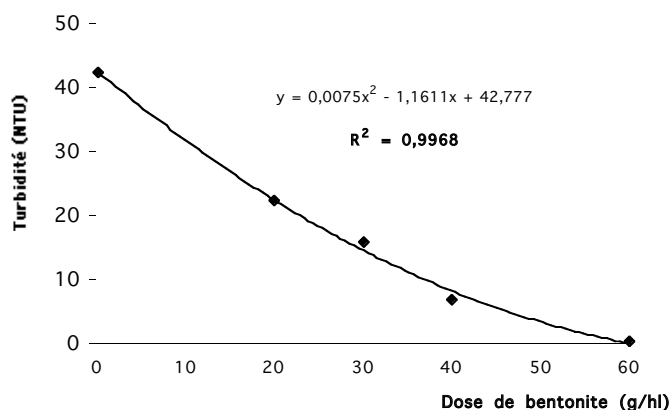


Fig. 5 - Influence de la dose de bentonite non gonflée sur la réduction du risque de casse colloïdale.

La courbe correspond à une portion de parabole

Influence of the dose of non swelled bentonite on the decrease of colloidal haze risk.

The curve is a section of a parabola.

diminution du risque de casse colloïdale lorsqu'on augmente la dose de bentonite suit aussi une loi mathématique permettant de prévoir la dose assurant une parfaite stabilisation du vin. L'ajout au vin de tanins de chêne, facile et rapide, confirme en tous points les résultats fournis par le test à la chaleur. Pour les deux tests, le rapport des doses à utiliser pour ne pas avoir de trouble est de 2 BS pour 1 BG.

Sur la base de ces résultats de clarification et de casse colloïdale, l'utilisation de bentonite non gonflée semble bien moins intéressante que le traitement avec une bentonite préalablement gonflée dans de l'eau.

La suite de ce travail concerne l'influence des collages avec BG et BS sur les volumes de lies générés et les aspects économiques liés à cette pratique œnologique. Ces résultats donneront lieu à une seconde partie et permettront de mieux préciser l'intérêt que le vinificateur peut trouver à utiliser une bentonite non gonflée avant utilisation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BAYLY F.C. et BERG H.W., 1967. Grape and wine proteins of white wine varieties. *Am. J. Enol. Vitic.*, **18**, 18-32.
- DUBOURDIEU D. et MOINE V., 1995. Mise au point d'une préparation industrielle extraite de la levure, améliorant la stabilité protéique et inhibant les précipitations tartriques des vins. *Œnologie 95*, 5^e Symp. Int.œnol, Bordeaux juin 1995, éd. Lavoisier Tec et Doc.
- DULAU L., 1990. Recherches sur les protéines responsables de la casse protéique des vins blancs secs. *Thèse*, Doctorat de l'Université de Bordeaux II.
- DUPIN I., 1997. Production and localisation of haze protective material from *Saccharomyces cerevisiae*. *Thèse de l'Université d'Adélaïde, Australie*.
- DUPIN I.V.S., STOCKDALE V.J., WILLIAMS P.J., JONES G.P., MARKIDES A.J. et WATERS E.J., 2000a. *Saccharomyces cerevisiae* mannoproteins that protect wine from protein haze : Evaluation of extraction methods and immunolocalization. *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 1686-1695.
- DUPIN I.V.S., MCKINNON B.M., RYAN C., BOULAY M., MARKIDES A.J., JONES G.P., WILLIAMS P.J. et WATERS E.J., 2000b. *Saccharomyces cerevisiae* mannoproteins that protect wine from protein haze : Their release during fermentation and lees contact and a proposal for their mechanism of action. *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 3098-3105.
- HSU J.C. et HEATHERBELL D.A., 1987. Heat-unstable proteins in wine. I. Characterization and removal by bentonite fining and heat treatment. *Am. J. Enol. Vitic.*, **38**, 11-16.
- LEDOUX, V., DULAU L. et DUBOURDIEU D., 1992. Interprétation de l'amélioration de la stabilité protéique des vins au cours de l'élevage sur lies. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **26**, 239-251.
- MARCHAL R., BARRET J. et MAUJEAN A., 1995. Relations entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **29**, 27-42.
- MOINE-LEDOUX V. et DUBOURDIEU D., 1999. An invertase fragment responsible for improving the protein stability of dry white wines. *J. Sci. Food Agric.*, **79**, 537-543.
- POCOCK K.F., HAYASAKA Y., PENG, Z., WILLIAMS P.J. et WATERS E.J., 1998. The effect of mechanical harvesting and long-distance transport on the concentration of haze-forming proteins in grape juice. *Austr. J. Grape Wine Res.*, **4**, 23-29.
- RIBÉREAU-GAYON J., 1932. Les matières albuminoïdes des vins blancs. *Ann. Falsif. Fraudes*, **25**, 518-524, 602-609.
- SAYWELL L.G., 1934. Clarification of wines. *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 981-982.
- WATERS E.J., PELLERIN P. et BRILLOUET J.M., 1994a. A *Saccharomyces* mannoprotein that protects wine from protein haze. *Carbohydr. Polym.*, **23**, 185-191.
- WATERS E.J., PELLERIN P. et BRILLOUET J.M., 1994b. A wine arabinogalactan-protein that reduces heat-induced wine protein haze. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **58**, 43-48.
- WATERS E.J., WALLACE W., TATE M.E. et WILLIAMS P.J., 1993. Isolation and partial characterization of a natural haze protective factor from wine. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 724-730.
- WATERS E.J., WALLACE W. et WILLIAMS P.J., 1992. Identification of heat-unstable wine proteins and their resistance to peptidases. *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 1514-1519.

Manuscrit reçu le 27 mai 2002 ; accepté pour publication le 8 septembre 2002