Connaissance Vigne Vin, 1983, **17**, N° 2, 105-120.

INFLUENCE DE L'AÉRATION ET DU SULFITAGE SUR L'ÉVOLUTION DE LA MATIÈRE COLORANTE DES VINS ROUGES AU COURS DE LA PHASE D'ÉLEVAGE

P. PONTALLIER et P. RIBÉREAU-GAYON

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

INTRODUCTION

Les différentes étapes de la vinification, leurs mécanismes et les conditions de leur réalisation, ont donné lieu à de nombreux travaux ; elles sont aujourd'hui bien maîtrisées. Par contre, il reste beaucoup à apprendre sur les transformations qui se produisent dans les vins rouges, depuis la fin de la vinification jusqu'à la mise en bouteilles. Nous utilisons, pour désigner cette période, l'expression « phase d'élevage », afin de pouvoir la différencier du « veillissement » qui concerne spécifiquement les lentes transformations du vin en bouteilles, à l'abri complet de l'oxygène.

Cette phase d'élevage se déroule en fût de bois de 225 litres ou en cuve de grande capacité. Les opérations mises en œuvre sont, le soutirage et le sulfitage. Leur finalité essentielle est la clarification du vin, l'élimination du gaz carbonique, également la protection contre les oxydations excessives et les altérations microbiennes. Mais une observation ancienne (RIBÉREAU-GAYON, 1973), concernant un vin rouge jeune conservé en fût de bois et en cuve en ciment, indique que les conditions d'élevage influent aussi sur la couleur du vin, donc sur leurs transformations chimiques. En effet, au bout de quelques mois, le vin conservé en fût est à la fois plus coloré et moins riche en anthocyanes ; les conditions d'oxydoréduction sont probablement responsables de ces différences.

Il était donc important de préciser les mécanismes mis en jeu dans ces modifications de la couleur. On pouvait espérer ainsi définir les conditions optimales qui doivent être satisfaites, concernant plus particulièrement l'aération et le sulfitage, dans le cas de l'élevage en fût ou en cuve ; ces deux opérations sont facilement modifiables et agissent sur les phénomènes d'oxydoréduction. Cette étude a fait l'objet de la thèse de P. PONTALLIER (1981) dont nous résumons dans cette publication les aspects pratiques essentiels.

MATERIELS ET METHODES

I. — EXPERIMENTATION

a) **Au laboratoire**

On utilise des vins jeunes des cépages Merlot ou Cabernet-Sauvignon en flacons de 50 à 250 ml ; ils sont additionnés de 2 mg d'azothydrate de sodium par litre, pour éviter tout développement de moisissure, compte tenu de la température relativement élevée (27 °C) à laquelle se déroulent ces expériences ; cette température est choisie pour accélérer les transformations chimiques, sans être trop éloignée des conditions de la pratique.

L'aération est réalisée par agitation vigoureuse dans un récipient à moitié plein pendant 30 secondes (environ 7 mg par litre d'oxygène dissous). Selon les cas, cette opération est effectuée toutes les semaines, toutes les deux semaines, toutes les quatre semaines ou pas du tout.

L'absence totale d'oxygène est réalisée en saturant d'azote la partie supérieure du flacon.

Les composés phénoliques sont éliminés en totalité, par agitation de 100 ml de vin avec 2 g de charbon en poudre, suivie d'une filtration.

Le taux d'anhydride sulfureux libre est éventuellement ajusté aux environs de 0,10 ou 50 mg par litre.

Pour suivre, par dosage enzymatique, l'évolution de la teneur en éthanal formé dans le vin, en fonction des conditions d'oxydoréduction, on utilise des flacons de 25 à 150 ml, fermés avec un bouchon caoutchouc serti par une capsule d'aluminum ; on effectue les microprélèvements de 50 µl, avec une seringue, à travers le bouchon en caoutchouc.

b) **Au chai**

L'expérimentation, réalisée au mois de janvier 1979, a porté sur un vin de 1978 (Saint-Emilion, cépage Merlot dominant) ; il est réparti en fûts de chêne neuf et en cuves de 250 hl. L'aération éventuelle est obtenue par soutirage avec agitation des vins au contact de l'air qui permet une dissolution d'oxygène de l'ordre de 7 mg par litre.

c) **En solutions modèles**

Les solutions modèles contiennent 12 p. 100 d'éthanol, 5 g d'acide tartrique par litre ; leur pH est ajusté à 3,2 avec de la soude concentrée. Les phénomènes oxydatifs sont étudiés après addition de différents substrats : (+)—catéchine, 2 g par litre ; procyanidines, 2 g par litre ; anthocyanes extraites de vin rouge, 500 mg par litre ; Fe^{+++}, 12 mg par litre ; Cu^{++}, 1,2 mg par litre.

II. — METHODES ANALYTIQUES

a) **Dosage des composés phénoliques**

Les tanins sont dosés par la réaction utilisant la transformation des leucoanthocyanes (procyanidines) en anthocyanes (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1966).

Les anthocyanes sont dosées à l'aide de la méthode utilisant leur décoloration en présence de bisulfite (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1965).

b) **Détermination de la couleur**

On utilise les indices de SUDRAUD (1958) pour la mesure de l'intensité colorante et de la teinte.

c) **Caractéristiques de la structure des composés phénoliques**

On utilise les indices de GLORIES (1978).

L'indice de dialyse traduit l'état de condensation globale des composés phénoliques ; il représente, en pourcentage, les composés phénoliques qui ne dialysent pas dans certaines conditions.

L'indice de p.v.p. représente, en pourcentage, les anthocyanes qui sont combinées aux tanins ; après leur fixation sur polyvinylpyrrolidone insoluble (Polyclar AT), ces formes ne sont pas désorbées.

L'indice de pigments polymérisés permet de traduire la participation, dans la couleur du vin, de tous les composés phénoliques autres que les anthocyanes ; il est basé sur le fait que seules les anthocyanes libres sont totalement décolorées par le bisulfite.

d) **Détermination des différentes formes des anthocyanes**

Les anthocyanes existent dans le vin sous forme libre et sous forme combinée aux tanins (SOMERS, 1966, 1971) ; chacune d'elles possède des molécules incolores et d'autres colorées (BROUILLARD et DUBOIS, 1977 ; SOMERS, 1978 ; JACKSON et *al.*, 1978).

Les anthocyanes totales sont dosées par la méthode utilisant la décoloration en présence de bisulfite. Le fractionnement, des formes combinée et libre, est effectué sur colonne de p.v.p. (GLORIES, 1978).

L'indice d'ionisation, défini par SOMERS et EVANS (1974 et 1977), permet d'avoir l'ensemble des formes colorées et incolores au pH du vin ; nous utilisons le mode opératoire décrit par GLORIES (1978) :
anthocyanes totales colorées = anthocyanes totales x indice d'ionisation
anthocyanes totales incolores = anthocyanes totales — anthocyanes totales colorées

Dans le cas des anthocyanes libres, la comparaison avec des solutions d'anthocyanes pures permet, pour les différentes valeurs de pH et de teneur en SO_2, d'avoir la proportion à l'état coloré et incolore (GLORIES, 1978).

Par différence on obtient les deux formes des anthocyanes combinées : anthocyanes totales colorés — anthocyanes libres colorées = anthocyanes combinées colorées

anthocyanes totales incolores — anthocyanes libres incolores = anthocyanes combinées incolores

e) **Dosage de l'éthanal**

On utilise la méthode enzymatique (JOYEUX et LAFON-LAFOURCADE, 1979) sur une prise d'essai de 50 µl.

RESULTATS

I. — INCIDENCE DE L'AERATION SUR L'EVOLUTION DE LA MATIERE COLORANTE

L'aération est un facteur aisément modifiable au cours de la conservation des vins rouges. On sait que la pénétration d'oxygène est plus importante en fût de bois qu'en cuve. Dans ce dernier cas, seuls les soutirages avec une forte aération peuvent autoriser la dissolution d'oxygène. Il était donc intéressant de comparer le comportement de la couleur de vins conservés, pendant 10 mois et dans les conditions de la pratique, d'une part en fût de bois et d'autre part en cuve, avec ou sans profondes aérations provoquées par des soutirages fréquents.

Les résultats (tableau I) montrent que les conditions d'aération les plus fortes correspondent aux teneurs en anthocyanes totales les plus faibles (380, 300, 280 mg par litre) et aux intensités colorantes les plus fortes (0,67, 0,72, 0,83).

Cette diminution des anthocyanes porte presque exclusivement sur les anthocyanes libres dont la fraction colorée est toujours faible ; par contre la fraction colorée des anthocyanes condensées augmente avec l'aération.

Finalement, dans le cas de conservation en cuve avec aération ou en fût, la quantité d'anthocyanes colorées (96 et 112 mg par litre) est plus importante que lors de la garde en cuve sans aération (76 mg par litre), bien que les anthocyanes totales varient en sens inverse. L'augmentation, avec l'aération, des indices de pigments polymérisés et de p.v.p., indique bien que les transformations correspondantes se traduisent par une augmentation de l'état de condensation.

Les résultats de cette expérience sont confirmés par un autre essai effectué au laboratoire ; un même vin rouge est conservé 4 mois en flacons, dans des conditions d'aération différente. La figure 1 montre que la diminution des anthocyanes totales est d'autant plus importante que les aérations sont nombreuses ; simultanément l'indice de p.v.p., qui traduit l'état de condensation des pigments, augmente (figure 2).

TABLEAU I

Modifications de la matière colorante d'un vin rouge conservé 10 mois en cuve, avec différentes conditions d'aération, ou en fût de bois
(Teneur initiale des anthocyanes : 500 mg par litre)

		Cuve non aérée	Cuve aérée	Fût de bois
Intensité colorante		0,67	0,72	0,83
Anthocyanes libres (mg par litre)	colorées	27	18	16
	incolores	243	171	146
	totales	270	189	162
Anthocyanes condensées (mg par litre)	colorées	49	78	96
	incolores	61	33	22
	totales	110	111	118
Somme des anthocyanes libres et condensées (mg par litre)	colorées	76	96	112
	incolores	304	204	168
	totales	380	300	280
Indice de pigments polymérisés		53	60	60
Indice de p.v.p.		29	37	42

En ce qui concerne l'intensité colorante (figure 3), elle passe par un maximum au bout de deux mois. Elle se stabilise ensuite, tout au moins pour les aérations les plus faibles. Dans le cas de l'aération maximum, on observe une chute importante de la couleur, entre le 2e et le 4e mois ; elle provient d'une précipitation de la matière colorante, elle-même liée à son insolubilisation consécutive à l'importance de la polymérisation.

Cette évolution de la couleur, sous l'effet de l'aération, s'accompagne d'une augmentation de la teinte (figure 4), c'est-à-dire de la proportion de

couleur jaune par rapport à la couleur rouge ; il s'agit d'une transformation normale des vins.

Au cours de cette même expérience, on a suivi l'évolution des tanins. Un fait essentiel concerne l'augmentation de l'indice de dialyse, traduisant la condensation des tanins avec l'aération. Pour les aérations modérées, on n'observe pas de variations significatives des teneurs en tanins pendant toute la durée de l'expérience. Par contre, dans le cas de l'aération la plus importante, une chute de l'ordre de 25 p. 100 de la teneur en tanins intervient à partir du 2e mois ; elle s'explique, dans ce cas également, par la précipitation des grosses molécules ainsi insolubilisées.

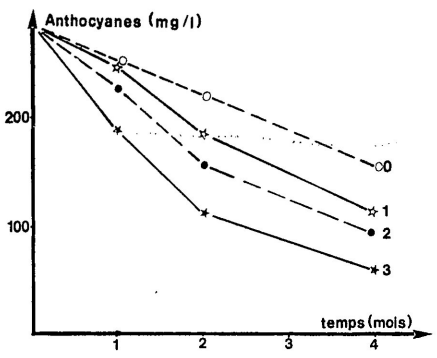


Fig. 1. — Influence de l'aération sur l'évolution des anthocyanes du vin rouge.
(0, pas d'aération ; 1, une aération toutes les quatre semaines ; 2, une aération toutes les deux semaines ; 3, une aération toutes les semaines).

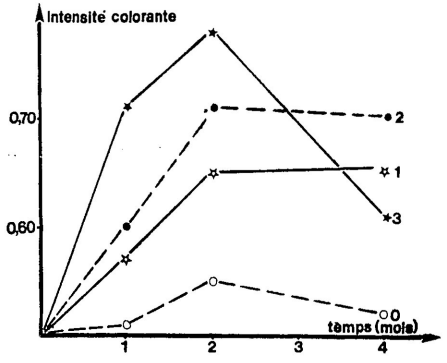


Fig. 3. — Influence de l'aération sur l'évolution de l'intensité colorante du vin rouge.
(0, pas d'aération ; 1, une aération toutes les quatre semaines ; 2, une aération toutes les deux semaines ; 3, une aération toutes les semaines).

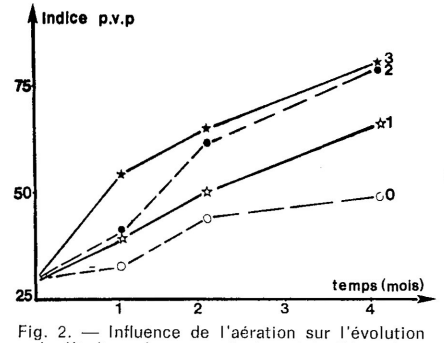


Fig. 2. — Influence de l'aération sur l'évolution de l'indice de p.v.p. (qui traduit l'état de condensation des pigments du vin rouge).
(0, pas d'aération ; 1, une aération toutes les quatre semaines ; 2, une aération toutes les deux semaines ; 3, une aération toutes les semaines).

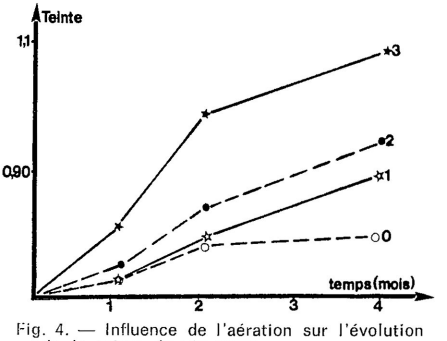


Fig. 4. — Influence de l'aération sur l'évolution de la teinte du vin rouge.
(0, pas d'aération ; 1, une aération toutes les quatre semaines ; 2, une aération toutes les deux semaines ; 3, une aération toutes les semaines).

II. — INCIDENCE DU SULFITAGE SUR L'EVOLUTION DE LA MATIERE COLORANTE

Les expériences précédemment décrites montrent l'intervention essentielle de l'oxygène dans l'évolution de la matière colorante. Il importait

donc de préciser le rôle de l'anhydride sulfureux, couramment utilisé dans la conservation des vins et dont on connaît l'incidence sur les phénomènes oxydatifs. Une action différente, par exemple, la formation de combinaison avec les composés phénoliques, est également *a priori* possible.

Une expérience cherche à préciser l'évolution de la matière colorante en fonction du sulfitage. Un vin rouge est réparti en flacons de 100 ml avec une aération chaque semaine. Une première série n'est pas sulfitée (sulfitage nul) ; dans une autre, le taux de SO_2 libre est maintenu aux environs de 10 mg par litre (sulfitage moyen) ; dans la troisième, il est réglé approximativement à 50 mg par litre (sulfitage fort). Les échantillons sont conservés 4 mois à 27 °C. Les résultats (Tableau II) montrent un ralentissement très net des phénomènes oxydatifs, tels qu'ils ont été observés dans les expériences précédentes relatives à l'incidence de l'aération. Le taux d'anthocyanes est d'autant plus élevé que le sulfitage est fort ; simultanément la polymérisation des pigments, mesurée par l'indice p.v.p., est la plus faible.

TABLEAU II

Evolution de la constitution d'un vin rouge, conservé 4 mois à 27 °C au laboratoire, avec une aération toutes les semaines, en fonction de l'importance du sulfitage (cf. texte)

Composition initiale :
Anthocyanes, 250 mg par litre ; Intensité colorante, 0,50 ; Indice p.v.p., 30 ; Tanin (g par litre), 2,70 ; Indice gélatine, 12.

	Importance du sulfitage		
	nul	moyen	fort
Anthocyanes (mg par litre)	58	106	197
Intensité colorante	0,61	0,64	0,34
Indice p.v.p.	80	65	30
Tanin (g par litre)	2,01	2,67	2,82
Indice de dialyse	31	17	12

Le ralentissement de la condensation des tanins est mis en évidence par l'indice de dialyse, d'autant plus faible que le sulfitage est élevé. La transformation plus importante des tanins en l'absence de sulfitage rend compte également d'une teneur plus faible qui provient, soit d'une précipitation des grosses molécules insolubilisées, soit d'une modification de structure qui affecte la réaction de transformation des procyanidines en anthocyanes, utilisées pour le dosage.

A propos de l'intensité colorante, il intervient simultanément la polymérisation des pigments qui accroît leur couleur, la précipitation des pigments polymérisés qui la diminue et l'effet décolorant de SO_2. Cette dernière propriété explique l'intensité colorante la plus faible pour le sulfitage le plus important. Avec l'absence de sulfitage, l'importance de la polymérisation entraîne une précipitation partielle des pigments ; on explique ainsi une coloration plus faible que dans le cas du sulfitage moyen.

Ces résultats montrent bien le ralentissement, sous l'influence du sulfitage, des phénomènes oxydatifs qui concourrent à l'évolution normale de la matière colorante des vins rouges.

III. — ESSAI D'INTERPRETATION DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DE LA MATIERE COLORANTE DES VINS ROUGES

Différentes expérimentations (RIBEREAU-GAYON et *al.*, 1983) montrent le rôle, dans les transformations précédemment mises en évidence, de l'éthanal apparaissant dans le vin par oxydation de l'éthanol.

Une première expérience en solution modèle confirme les résultats de WILDENRADT et SINGLETON (1974) ; quelques dizaines de milligrammes par litre d'éthanal sont formés par oxydation d'une solution à 12 p. 100 d'éthanol, à la condition que soient présents des composés phénoliques (anthocyanes, procyanidines, acide caféique, à une concentration de 0,5 à 2 mg par litre) ; cette formation est nettement augmentée si on ajoute des ions Fe^{++} (12 mg par litre) ou des ions Cu^{++} (1,2 mg par litre).

Cette même réaction peut se produire spontanément dans les vins rouges. On constate, en effet, la production d'environ 100 mg par litre d'éthanal, par oxydation d'un vin rouge pendant 45 jours. Cette formation n'apparaît pas si le vin est débarrassé de ses composés phénoliques par traitement au charbon ou s'il est conservé sous atmosphère d'azote.

L'éthanal ainsi formé réagit avec les composés phénoliques du vin. TIMBERLAKE et BRIDLE (1976) ont montré, en solutions modèles, une interaction de l'éthanal avec les anthocyanes, en présence de composés phénoliques (catéchines ou procyanidines) ; si elles sont seules, les anthocyanes réagissent moins. Sous cette forme condensée, la fraction colorée des anthocyanes est plus importante, même si leur teneur globale diminue ; on observe une profonde augmentation de la couleur qui évolue vers le violet.

L'intervention de cette réaction dans la conservation des vins rouges est démontrée en ajoutant 100 mg d'éthanal par litre à différents échantillons ; on observe, en 90 jours, une diminution importante de la teneur en éthanal jusqu'à 50 mg par litre environ. Ce phénomène est fortement

inhibé si les composés phénoliques sont éliminés par traitement au charbon.

Des observations faites dans la pratique des chais indiquent la production approximative de 30 mg d'éthanal par litre dans les semaines qui suivent une aération ; cette valeur diminue ensuite régulièrement pour se stabiliser autour de 10 mg par litre.

Ces résultats montrent bien la possibilité, au cours de la conservation des vins, de production d'éthanal qui réagit ensuite avec les composés phénoliques, en particulier avec les anthocyanes.

Les transformations chimiques de la matière colorante du vin en présence d'éthanal sont précisées par une autre expérience dans laquelle des échantillons de vins sont conservés 3 mois à 27 °C, en récipient hermétiquement clos, après addition de quantités variables d'éthanal. On constate (tableau III) que la teneur en anthocyanes est d'autant plus faible que la quantité d'éthanal ajoutée est grande. Simultanément cette réaction de l'éthanal provoque la condensation des anthocyanes qui se traduit par une augmentation des indices de pigments polymérisés et de p.v.p.

TABLEAU III

Transformation de la matière colorante d'un vin rouge de Cabernet-Sauvignon, en présence de quantités variables d'éthanal. Analyses effectuées après trois mois de conservation à 27 °C à l'abri de l'oxygène

	Ethanal ajouté (mg par litre)		
	19	106	302
Anthocyanes (mg par litre)	189	98	49
Intensité colorante	0,88	0,96	0,67
Indice de pigments polymérisés	72	89	91
Indice de p.v.p.	52	78	82
Tanins (g par litre)	2,2	2,1	1,5
Indice de dialyse	17	27	33

L'intensité colorante augmente d'abord lorsque l'éthanal qui a réagi augmente. Mais ensuite, lorsque la polymérisation devient très importante, il intervient une précipitation de pigments insolubilisés et par conséquent une baisse de l'intensité colorante.

En ce qui concerne les tanins, l'augmentation de l'indice de dialyse en présence d'éthanal traduit également l'accroissement de l'état de condensation. Le taux de tanin reste relativement constant tant que les molé-

cules n'ont pas atteint une dimension suffisante, susceptible d'entraîner leur précipitation.

En ralentissant les phénomènes oxydatifs, la présence de SO_2 ralentit la production d'éthanal. Mais en outre, on constate que la réaction de l'éthanal avec les composés phénoliques est elle-même freinée. On montre

TABLEAU IV

Evolution de l'éthanal, en fonction du sulfitage, dans des échantillons préparés à partir d'un même vin rouge et contenant différents composés phénoliques

(Les quantités ajoutées, d'anthocyanes d'une part, de procyanidines ou tanins à l'eau d'autre part, correspondent aux teneurs du vin en anthocyanes (225 mg par litre) et en tanins (2,7 g par litre)

	SO_2 ajouté (mg par litre)	Ethanal ajouté (mg par litre)	Variation de la teneur en éthanal (mg par litre)	
			4 jours	110 jours
1. Vin rouge	0	130	- 22	- 85
2. Vin rouge	160	139	- 10	- 47
3. Vin rouge déféqué	0	139	0	- 28
4 Vin rouge déféqué	160	128	0	- 15
5. Vin rouge déféqué + anthocyanes	0	110	0	- 15
6. Vin rouge déféqué + anthocyanes	160	116	+ 9	- 30
7. Vin rouge déféqué + procyanidines	0	112	0	- 76
8. Vin rouge déféqué + procyanidines	160	114	+ 5	- 38
9. Vin rouge déféqué + procyanidines + anthocyanes	0	101	- 2	- 79
10. Vin rouge déféqué + procyanidines + anthocyanes	160	108	+ 8	- 43
11. Vin rouge déféqué + tanin à l'eau	0	89	+ 7	+ 4
12. Vin rouge déféqué + tanin à l'eau	160	93	+ 14	+ 14

en effet, dans un vin enrichi en éthanal, un ralentissement de la baisse des anthocyanes et de la polymérisation des pigments, après sulfitage à 100 mg par litre.

L'intervention de l'acide sulfureux dans cet ensemble de réactions est précisée par une dernière expérience. Différents échantillons (tableau IV) sont préparés à partir d'un vin rouge et contiennent différents composés phénoliques ; ils reçoivent des doses d'éthanal de l'ordre de 100 mg par litre, avec ou sans addition de 100 mg par litre de SO_2 ; cette dose de SO_2 est théoriquement suffisante pour assurer la combinaison totale de l'éthanal. On suit l'évolution de la teneur en éthanal pendant 110 jours.

On constate d'abord que SO_2 ralentit la réaction de l'éthanal ; mais, même en présence d'une quantité telle que la totalité de l'éthanal soit combinée, on observe une diminution de cet aldéhyde. Il semble donc que la stabilité de la combinaison ne soit pas totale dans les vins rouges.

Les chiffres du tableau IV montrent, en outre, que la diminution de l'éthanal est maximum en présence simultanée d'anthocyanes et de procyanidines (échantillons 1, 2, 9 et 10). On constate enfin qu'il intervient une production d'éthanal dans les premiers jours de la réaction ; elle est mise en évidence exclusivement si la réaction inverse ne fonctionne pas ou fonctionne moins vite (échantillons 6, 7, 10, 11 et 12). Il existe donc dans le vin, une véritable cinétique de l'éthanal ; en permanence il se produit la formation de cet aldéhyde et sa réaction avec les composés phénoliques ; SO_2 freine ces mécanismes, sans les inhiber complètement.

DISCUSSION

Sur le plan théorique, les réactions chimiques, mises en jeu lors de la phase d'élevage des vins rouges, font intervenir une oxydation couplée de l'éthanol en présence de composés phénoliques. Il apparaît quelques dizaines de milligramme d'éthanal par litre. Cet aldéhyde réagit avec les composés phénoliques (anthocyanes et tanins), en provoquant leur condensation ; simultanément ces mêmes composés phénoliques sont engagés dans des réactions de dégradation. Les mécanismes intimes de cet ensemble de transformation restent à élucider ; différentes possibilités ont été suggérées par GLORIES (1978) et par PONTALLIER (1981).

Cependant les conséquences de ces phénomènes chimiques sur la constitution du vin sont bien précisées par les expériences décrites dans cette étude.

Les phénomènes oxydatifs provoquent sans doute une dégradation partielle des molécules d'anthocyanes. Mais une autre fraction subit une polymérisation avec les procyanidines. Or, sous cette forme polymérisée, les anthocyanes sont plus colorées, essentiellement parce que l'équilibre entre les formes colorées et incolores est déplacé en faveur des premiè-

res. Egalement les anthocyanes polymérisées assurent une meilleure stabilité de la couleur.On comprend donc comment les phénomènes oxydatifs peuvent augmenter l'intensité colorante, tout en diminuant la teneur en anthocyanes, tout au moins telle qu'elle ressort du résultat du dosage chimique, Cependant, lorsque la polymérisation atteint un niveau suffisamment élevé, les molécules insolubilisées précipitent ; dans ce cas l'intensité colorante diminue.

Simultanément, au cours de ces phénomènes oxydatifs, la teinte de la coloration évolue du rouge vif vers une nuance plus jaune qui constitue le premier acte de sa modification au cours du vieillissement.

Les tanins également subissent une condensation qui agit sur la diminution de leur astringence et l'assouplissement des vins.

L'anhydride sulfureux intervient sur ces transformations, d'abord en ralentissant les phénomènes oxydatifs, mais aussi en freinant les réactions de polymérisation des anthocyanes et des autres composés phénoliques en présence d'éthanal. L'anhydride sulfureux doit agir dans ce deuxième phénomène par le blocage de l'éthanal sous la forme de combinaison. Mais dans un vin rouge contenant une quantité de SO_2 théoriquement suffisante pour bloquer la totalité de l'éthanal, on observe néanmoins une diminution de sa teneur. Il semble donc que cette combinaison n'est pas, dans les vins rouges, aussi stable qu'on l'admet généralement ; il faut préciser cependant que les études correspondantes ont été effectuées essentiellement sur les vins blancs.

Sur le plan pratique, on comprend maintenant pourquoi le vin conservé en fût de bois est, à l'issue de quelques semaines, par rapport au même vin conservé en cuve, plus coloré et moins riche en anthocyanes.

Il apparaît donc que la conservation en fût, avec les procédés traditionnels, n'intervient pas seulement par le caractère boisé communiqué au vin ; la pénétration d'oxygène (environ 45 mg par litre et par an), à travers le bois, par la surface au contact de l'air et par les soutirages, joue un rôle primordial sur l'évolution du vin.

Lorsque la conservation en cuve étanche de grande capacité s'est développée, en raison des frais importants consécutifs à l'emploi des fûts, on a transposé les mêmes techniques d'élevage, avec le même nombre de soutirages (4 par an). Or, en cuve, le soutirage constitue le seul moyen d'introduire de l'oxygène, soit 7 mg par litre, à la condition toutefois d'être effectué avec une profonde aération. 6 à 7 soutirages par an seraient donc nécessaires pour introduire la même quantité d'oxygène ; il a été montré à plusieurs reprises que ces aérations brutales ont, tout au moins en première approximation, le même effet sur les modifications de la couleur du vin, que l'aération ménagée résultant de la garde en fût

de bois. Aussi bien sur le plan analytique que organoleptique, le vin conservé en cuve avec profonde aération est plus proche du même vin conservé en fût de bois que de celui qui a été conservé en cuve sans aération.

Mais cette aération brutale ne doit pas avoir des conséquences sur le plan microbiologique et provoquer un éventuel développement de bactéries acétiques ou de levures oxydatives. En particulier les travaux récents de JOYEUX (1983) montrent qu'une aération momentanée peut être suffisante pour réactiver les systèmes oxydatifs des bactéries acétiques. Elles sont ensuite capables de former quelques centaines de milligrammes d'acide acétique, même en l'absence d'oxygène. La température du vin joue un rôle fondamental dans ce phénomène ; limité à 10 °C, il devient important à 18 °C. Dans le vin nouveau, juste après la fermentation malolactique, compte tenu d'une présence abondante de levures et de bactéries lactiques, les phénomènes d'antagonisme microbien doivent permettre d'éviter de tels accidents.

Tout au long de la phase d'élevage, la teneur en anhydride sulfureux doit être judicieusement réglée. Elle ne doit pas être trop élevée, pour ne pas freiner les transformations nécessaires de la matière colorante. Mais d'un autre côté, elle doit être suffisante pour éviter les oxydations trop profondes qui sont préjudiciables à la qualité, également pour prévenir d'éventuelles proliférations microbiennes.

CONCLUSION

Cette discussion permet :

1) de donner une interprétation théorique du rôle de l'oxygène dans les transformations de la matière colorante des vins rouges ;

2) de montrer que les réactions correspondantes sont ralenties par une dose excessive d'anhydride sulfureux ;

3) de justifier la recommandation d'effectuer un nombre plus importants de soutirages dans l'élevage en cuve par rapport à l'élevage en fût (PEYNAUD, 1971) ; la nécessité d'éliminer le gaz carbonique n'est pas la seule raison.

Il est possible ainsi de proposer un mode opératoire pour l'élevage des vins en cuve. Aussitôt après l'achèvement de la fermentation malolactique, on effectue un premier soutirage avec profonde aération ; deux autres soutirages seront réalisés, dans les mêmes conditions, à un mois d'intervalle. Généralement lors du troisième soutirage la filtration sur terre, souhaitable pour accélérer la clarification, est réalisable. Les vins seront ensuite soutirés tous les deux mois avec une aération dont l'importance dépendra de la température. En été, surtout si le vin atteint une

température de 18 °C, il est recommandé d'éviter la dissolution d'oxygène qui serait susceptible de provoquer une prolifération de bactéries acétiques. Bien entendu, à chaque soutirage, il faut ajuster la teneur en anhydride sulfureux libre, tout en évitant les doses excessives ; 20 mg par litre semble être une valeur suffisante pour assurer une bonne protection, sans compromettre le déroulement normal des transformations de la matière colorante.

Manuscrit reçu le 5 mai 1983 ; accepté pour publication le 18 mai 1983.

RESUMÉ

Les transformations de la matière colorante au cours de la phase d'élevage des vins rouges, en fût ou en cuve, nécessite l'intervention de l'oxygène pour assurer la formation de traces d'éthanal, par oxydation couplée d'éthanol et de composés phénoliques. L'éthanal permet une polymérisation des anthocyanes, dans laquelle interviennent d'autres substances phénoliques. La conséquence est l'augmentation et la stabilisation de la couleur, malgré la diminution du taux d'anthocyanes. Une dose excessive d'anhydride sulfureux ralentit ces réactions indispensables.

SUMMARY

Modifications of red wines colouring material during aging, in barrels or in vats, needs the presence of oxygen to induce a production of traces of acetaldehyde from joined oxidation between alcohol and phenolic compounds. Acetaldehyde makes possible a polymerization of anthocyanins ; other phenolics take place in this reaction. As consequence, colour is increased and stabilized in spite of a decrease of anthocyanin level. An excess of sulphur dioxide makes these essential reactions lower.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Transformationen des Farbstoffes während des Ausbaues der Rotweine im Holzfass oder im Tank, benötigt die Intervention von Sauerstoff zur Bildung von Ethanolspuren durch gekoppelte Oxydation von Ethanol und phenollöslichen Substanzen. Der Ethanol ist notwendig zur Polymerisierung der Anthozyane zu dem andere phenolische Substanzen intervenieren. Die Konsequenz ist eine Erhöhung der Stabilität der Farbe, trotz Minderung des Gehaltes an Athozyanen. Eine zu hohe Dosis an schwefliger Säure bremst diese wichtigen Reaktionen.

RESUMEN

Las transformaciones de la materia colorante durante el envejecimiento de vinos tintos en barricas, necesita la intervención del oxígeno para formar trazas de etanol. El etanol permite la polimerización de los antocianos y en la que intervienen otras sustancias fenólicas. La consecuencia es el aumento y la estabilización del color a pesar de la disminución de la cantidad de antocianos. Una dosis excesiva de anhídrido sulfuroso hace más lentas estas indispensables reacciones.

RIASSUNTO

Le trasformazioni della materia colorante durante la fasi d'elaborazione dei vini rossi, in botte o in tino, necessita l'intervento dell'ossigeno per garantire la formazione di traccie d'éthanal (aldenyde acétique) con ossidazione accoppiata d'ethanal e di composti fenolichi. L'ethanal permette una polimerizzazione delle antociani, nella quale intervengono altre sostanze fenoliche. La conseguenza è l'aumento e la stabilizzazione del colore nonostante la diminuzione del tenore di antociani.

Una dose eccessiva di anidride solforosa rallenta queste reazioni indispensabili.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BROUILLARD R. et DUBOIS J.E., 1977. Mechanism of the structural transformations of anthocyanin on acetic media. *J. Am. Chem. Soc.*, **2**, 1359-1363.

GLORIES Y., 1978. Recherches sur la matière colorante des vins rouges. *Thèse Doctorat ès Sciences*, Université de Bordeaux II.

JACKSON M.G., TIMBERLAKE C.F., BRIDLE P. et VALLIS L., 1978. Red wine quality : Correlation between colour, aroma and flavour and pigment and other parameters of young Beaujolais. *J. Sci. Food Agric.*, **29**, 715-727.

JOYEUX A., 1983. Analyse microbiologique des moûts et des vins. Application à l'étude des bactéries acétiques. *Thèse Docteur d'Université*, Université de Bordeaux II.

JOYEUX A. et LAFON-LAFOURCADE S., 1979. Dosage de l'acétaldéhyde dans les vins par la méthode enzymatique. Comparaison avec les méthodes chimiques. *Ann. Falsif. Exp. Chim.*, **72**, 321-324.

PEYNAUD E., 1971. *Connaissance et Travail du Vin.* Dunod, édit., Paris.

PONTALLIER P., 1981. Recherches sur les conditions d'élevage des vins rouges. Rôle des phénomènes oxydatifs. *Thèse Docteur-Ingénieur*, Université de Bordeaux II.

PONTALLIER P., CALLÈDE J.P. et RIBÉREAU-GAYON P., 1982. Dosage du SO_2 libre dans les vins rouges par titrage potentiométrique automatique. Mise en évidence d'un comportement spécifique dans les vins jeunes. *Sci. Aliments*, **2**, N° 3, 329-339.

RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E., RIBÉREAU-GAYON P. et SUDRAUD P., 1976. Sciences et Techniques du Vin. Tom 3 : Vinifications. Transformations du vin. Dunod, éd., Paris.

RIBÉREAU-GAYON P., 1970. Le dosage des composés phénoliques totaux dans les vins rouges. *Chim. Anal.*, **52**, 627-631.

RIBÉREAU-GAYON P., 1973. Interprétation chimique de la couleur des vins rouges. *Vitis*, **12**, 119-142.

RIBÉREAU-GAYON P., 1974. in *Chemistry of winemaking*. Advances in Chemistry Séries 137, (Webb A.D. ed.), Am. Chem. Soc.

RIBÉREAU-GAYON P., PONTALLIER P. et GLORIES Y., 1983. Some interpretation of coulour changes in young red wines during their conservation. *J. Sci. Food Agric., (à paraître)*.

RIBÉREAU-GAYON P. et STONESTREET E., 1965. Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bull. Soc. Chim.*, **9**, 2649-2652.

RIBÉREAU-GAYON P. et STONESTREET E., 1966. Dosage des tanins du vin rouge et détermination de leur structure. *Chim. Anal.*, **48**, 188-196.

SINGLETON V.L. et ESAU P., 1969.*Phenolic Substances in Grapes and Wine, and their Significance.* Academic Press, New-York.

SINGLETON V.L. et ROSSI J.A., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.*, **16**, 144-158.

SOMERS T.C., 1966. Wine tanins isolation of condensed flavonoïd pigments by gel filtration. *Nature*, **209**, 368-370.

SOMERS T.C., 1971. The polymeric nature of wine pigments. *Phytochemistry*, **10**, 2175-2186.

SOMERS T.C., 1978. Interpretation of colour composition in young red wines. *Vitis*, **17**, 161-167.

SOMERS T.C. et EVANS M.E., 1974. Wine quality : Correlations with colour density and anthocyanin equilibria in a group of young red wines. *J. Sci. Food Agric.*, **25**, 1369-1379.

SOMERS T.C. et EVANS M.E., 1977. Spectral evaluation of young red wines. Anthocyanin equilibria, Total phenolics, Free and Molecular SO_2, « Chemical age ». *J. Sci. Food Agric.*, **28**, 279-287.

SUDRAUD P., 1958. Interprétation des courbes d'absorption des vins rouges. *Ann. Technol. Agric.*, **7**, 203-208.

TIMBERLAKE C.F. et BRIDLE P., 1976. Interactions between anthocyanins, phenolic compounds and acetaldehyde and the significance in red wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, **27**, 97-105.

WILDENRADT H.L. et SINGLETON V.L., 1974. The production of aldehydes as a result of oxidation of polyphenolic compounds and its relation to wine aging. *Am. J. Enol. Vitic.*, **25**, 119-126.