RECHERCHES TECHNOLOGIQUES SUR LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES DES VINS ROUGES *

II - LES FACTEURS DE DISSOLUTION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

P. RIBÉREAU-GAYON, P. SUDRAUD, J.C. MILHÉ et A. CANBAS
Institut d'Œnologie, Université de Bordeaux,
Station agronomique et œnologique de Bordeaux.

Introduction

La macération des parties solides de la grappe (pellicules, pépins et éventuellement rafles) au cours de la fermentation constitue le caractère essentiel de la vinification en rouge qui la différencie de la vinification en blanc. Ce phénomène joue un rôle fondamental sur les propriétés du vin en lui apportant tous les composés phénoliques indispensables. Les lois de la macération sont loin d'être simples. D'une part les conditions de la dissolution de chaque type de composés phénoliques et de leur diffusion dans le moût au cours de la fermentation sont affectées de façon différente par plusieurs facteurs. D'autre part, les phénomènes de macération ne se limitent pas à une dissolution des constituants des parties solides dans le jus ; il y a également, dans certaines conditions, fixation des constituants du moût sur les parties solides.

Cette question complexe a fait l'objet de nombreuses observations signalées dans la littérature, mais peu d'expérimentations complètes et vraiment significatives, permettant des conclusions pratiques et sûres, ont été réalisées.

Cependant, on conçoit que la maîtrise parfaite des différents facteurs qui affectent la macération devrait permettre de favoriser les conditions de l'apport des composés phénoliques favorables à la qualité, par leur contribution à la couleur, au corps et à la saveur, tout en évitant ceux qui sont responsables de l'astringence et des mauvais goûts.

(*) Travail effectué avec le concours du Conseil Interprofessionnel du Vin de Bordeaux.

Nous envisagerons dans ce travail l'influence du temps de macération, de la température de fermentation et du sulfitage de la vendange, sur la teneur en composés phénoliques des vins obtenus. Les techniques expérimentales et les méthodes analytiques ont été indiquées précédemment (RIBÉREAU-GAYON et MILHÉ, 1970).

Influence du temps de macération.

La dissolution des composés phénoliques des parties solides et leur diffusion dans le moût au cours de la fermentation varient en fonction du temps ; mais il n'y a pas de proportionnalité entre le temps de macération et la teneur en composés phénoliques. On sait même que l'intensité colorante augmente au début de la macération et diminue ensuite (FERRÉ, 1957 ; SUDRAUD, 1963).

Nous avons effectué une étude systématique de ce phénomène, au cours d'une expérience réalisée en bouteilles de 1 litre à col large. On utilise une vendange saine de Malbec (1966) qui, après foulage et simple égouttage, donne 450 g de matière solide pour 300 ml de moût ; cette proportion est maintenue dans les différents échantillons en expérience. Les bouteilles, munies d'un barboteur, sont placées à l'étuve à 25° C. Le pressurage, c'est-à-dire la séparation des pellicules et des pépins, est effectué au bout de temps variables (tableau I) ; éventuellement la fermentation s'achève ensuite après avoir mélangé le jus de goutte et le jus de presse. La difficulté d'extraire, de manière toujours homogène, le jus de presse peut entraîner certaines variations dont il faudra tenir compte dans l'interprétation des résultats.

Les analyses ont été effectuées au mois de décembre 1966 (tableau I).

Conformément aux observations faites précédemment (FERRÉ, 1957 ; SUDRAUD, 1963), on confirme que l'intensité colorante passe par un maximum, approximativement au 8^{e} jour de macération. Mais, les chiffres du tableau I apportent un fait nouveau, car ils montrent que cette diminution est due à une baisse de la teneur en anthocyanes et non à une variation de l'état physico-chimique de ces pigments, comme on aurait pu le supposer (RIBÉREAU-GAYON, 1959). En effet, un phénomène de réduction doit provoquer une décoloration des anthocyanes pendant la période de fermentation active ; la réoxydation se produit ensuite lentement pendant les premiers mois de la conservation, avec augmentation progressive de la couleur, phénomène observé par les praticiens dans

TABLEAU I

Evolution de la teneur en composés phénoliques, en fonction du temps de macération

Durée de macération	Teinte	Intensité colorante	Anthocyanes (g par l)	Tanins (g par l)	V/LA	Indice de permanganate
1 jour	0,78	0,46	0,19	0,75	1,2	18
2 jours	0,56	0,89	0,46	1,77	1,3	30
3 jours	0,56	1,24	0,50	1,96	1,4	37
4 jours	0,52	1,52	0,63	2,42	1,6	45
6 jours	0,53	1,43	0,67	2,63	1,9	48
8 jours	0,56	1,62	0,61	3,18	1,8	50
10 jours	0,52	1,41	0,61	3,39	1,9	60
14 jours	0,51	1,36	0,59	3,55	1,9	62
20 jours	0,59	1,21	0,48	3,65	1,9	62
30 jours	0,67	1,20	0,39	3,74	2,0	67
40 jours	0,67	1,22	0,38	4,26	2,1	70
50 jours	0,71	1,23	0,37	4,30	2,2	72

certains cas. Il est intéressant cependant de constater que le maximum de la teneur en anthocyanes est obtenu au 6^{e} jour de macération, alors que l'intensité colorante passe par un maximum au 8^{e} jour seulement ; il n'y a donc pas une relation absolue entre l'intensité colorante (somme des densités optiques à 420 nm et à 520 nm ; D 420 + D 520) et la teneur des anthocyanes. Probablement, entre le 6^{e} et le 8^{e} jour, l'augmentation du taux des tanins (D 420) est plus importante que la diminution des anthocyanes (D 520).

Nous chercherons, dans le prochain paragraphe, à interpréter la diminution de l'intensité colorante et des anthocyanes à l'issue d'une première période de macération de l'ordre de 8 jours.

Les tanins augmentent assez fortement pendant le premier jour de la macération ; leur augmentation est ensuite moins importante, mais elle est continue ; leur teneur ne passe pas par un maximum comme dans le cas des anthocyanes ; cependant RIBÉREAU-GAYON et NEDELTCHEV (1965) ont observé une diminution des tanins, après 8 jours de macération, dans le cas d'un cépage bulgare. En outre, la nature des tanins extraits n'est certainement pas la même en fonction du temps ; le rapport V/LA croît pendant les six premiers jours et varie peu ensuite. Tout se passe comme si le degré de polymérisation moyen diminuait au début de la macération, pour se stabiliser à partir du 6e jour environ.

La variation de la teinte est tout à fait conforme aux variations individuelles des anthocyanes et des tanins. Pendant les premiers jours de la macération, la forte dissolution des anthocyanes augmente la couleur rouge, (absorption à 520 nm), donc diminue le rapport D 420/D 520. Lorsqu'ensuite le taux des anthocyanes décroît, les tanins continuent à augmenter, la teinte jaune s'accroît (absorption à 420 nm) ; le même rapport augmente.

Si l'on tient compte des connaissances acquises récemment (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1966), concernant le rôle prépondérant du tanin dans la coloration des vins vieux, les faits décrits dans ce paragraphe présentent, sur le plan pratique, une importance certaine qui peut s'exprimer de la façon suivante :

a) pour l'élaboration des vins destinés à une consommation rapide, une cuvaison pas trop longue donne le maximum de couleur avec le minimum de tanin, donc le maximum de souplesse ;

b) pour l'élaboration des vins destinés au vieillissement, des cuvaisons plus longues donnent des vins plus riches en tanins, donc plus colorés, sans cependant avoir une astringence excessive grâce aux transformations et aux traitements qui accompagnent le vieillissement.

Il reste à étudier, au cours d'expérimentations ultérieures, l'influence du cépage, du degré de maturité, et peut-être des conditions de la vinification sur ces phénomènes de dissolution des anthocyanes et des tanins. On remarque en effet dans la pratique que la dissolution de la matière colorante est chaque année plus ou moins aisée ; dans certains cas les plus faciles, le foulage semble suffisant pour assurer ce phénomène.

Essai d'explication de la diminution de la couleur après une certaine période de macération.

Nous avons montré dans une autre publication (RIBÉREAU-GAYON et MILHÉ, 1969) que la diminution du taux des anthocyanes, observée lorsque la vinification s'effectue en présence de rafles, n'est pas due à une réaction chimique avec les constituants de ces organes, mais à une adsorption. Il était donc normal de supposer que les autres parties solides de la grappe (pellicules et pépins) jouent le même rôle ; on pourrait expliquer ainsi, après une période de dissolution accompagnée d'une augmentation de la couleur, une diminution progressive par refixation des anthocyanes sur les parties solides.

Nous avons vérifié cette hypothèse en faisant macérer, pendant la fermentation d'un moût issu de raisins noirs chauffés, des pellicules et pépins de raisins blancs (mélange de Sémillon et de Sauvignon).

TABLEAU II

Influence de la macération de pellicules et de pépins de raisins blancs, au cours de la fermentation d'un moût issu de vendange rouge chauffée.

	Intensité colorante	Anthocyanes (mg par l)	Tanins (g par l)	Indice de permanganate
Temps de macération				
1 jour	0,28	90	1,2	18
2 jours	0,32	80	1,3	20
4 jours	0,51	42	1,7	24
8 jours	0,34	58	1,9	36
10 jours	0,37	42	2,1	39
21 jours	0,26	56	2,1	41

Les résultats du tableau II montrent une diminution, en fonction du temps, de la teneur en anthocyanes apportées au départ par le moût ; cette teneur initiale est relativement élevée par suite du chauffage de la vendange, avant obtention du moût par pressurage L'augmentation d'intensité colorante pendant les quatre premiers jours est en outre provoquée par la dissolution des tanins (D 420) ; après le 4e jour, la disparition des anthocyanes est plus importante que l'augmentation des tanins.

Mais, dans cette expérience comme dans la précédente, il n'y a pas un parallélisme absolu entre les variations des anthocyanes et des tanins d'une part, la variation de l'intensité colorante d'autre part ; il faut faire intervenir également l'état physicochimique (pH, oxydoréduction) des molécules d'anthocyanes.

On peut envisager une autre explication de cette variation de la couleur au cours de la macération. En effet, MILISAVLJEVIC (1967) a montré, dans les vins rouges maintenus sur leurs levures après la fermentation, une diminution par les cellules des composés phénoliques. Par conséquent, on peut parfaitement supposer que ce phénomène commence pendant la fermentation, plus exactement après la période de fermentation active donc d'intense multiplication cellulaire, ce qui expliquerait le passage de la couleur par un maximum.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons préparé un milieu synthétique (10° d'alcool, 5 g par litre d'acide tartrique, amené à pH 3,0 avec de la soude concentrée) dans lequel une solution de macération de pellicules de raisin Cabernet-Sauvignon a été ajoutée ; on a étudié le comportement d'un témoin et d'un autre échantillon ayant reçu en outre 2,0 g de levures fraîches (**Saccharomyces ellipsoideus**) dans 20 ml, c'est-à-dire approximativement 20 fois la quantité normale dans un moût en fermentation.

TABLEAU III

Influence de la présence de levures sur la teneur en composés phénoliques d'un milieu synthétique

	Teinte	Intensité colorante	Anthocyanes (g par l)	Tanins (g par l)
Témoin =				
1er jour	0,46	0,41		
17^{e} jour	0,50	0,43	0,19	0,7
Témoin + levures =				
1er jour	0,46	0,14		
17^{e} jour	0,60	0,13	0,05	0,2

Les résultats, rassemblés dans le tableau III, montrent une adsorption très importante des anthocyanes et aussi des tanins en présence de levures ; ce phénomène est pratiquement instantané.

En conclusion, pendant les premiers jours de la macération qui accompagne la vinification en rouge, l'intensité colorante augmente par suite de la dissolution des anthocyanes ; à partir du 6e ou du 8e jour environ, c'est-à-dire après la période de fermentation active, l'intensité colorante diminue par suite d'une fixation des matières colorantes sur les levures et également sur les matières solides de la grappe ; également l'état de réduction du milieu contribue à la transformation des anthocyanes sous une forme incolore et diminue leur couleur, sans diminuer leur taux. Ce dernier phénomène explique la possibilité d'augmentation de la couleur, par réoxydation des anthocyanes, pendant les premiers mois qui suivent la vinification ; la formation de complexes des anthocyanes avec le fer ferrique doit également jouer un rôle dans cette augmentation de la couleur.

Bien entendu, l'influence du temps de macération peut être modifiée par les autres facteurs qui affectent la dissolution des composés phénoliques ; dans la pratique on observe la résultante de plusieurs phénomènes.

Remarque. — Parallèlement à l'expérience citée dans ce paragraphe, concernant l'addition de pellicules de raisins blancs dans des moûts de raisins noirs en fermentation, nous avons fait une expérience similaire avec addition de la même proportion de pellicules de cépage rouge (Cabernet-Sauvignon). Evidemment, les variations de la teneur en anthocyanes et de la couleur ne sont pas les mêmes ; mais le fait le plus important est la présence de tanins en quantité plus faible, 0,6 g par litre après 1 jour de macération et 1,5 g par litre au bout de 21 jours (au lieu de 1,2 et 2,1 g par litre avec les pellicules de raisins blancs ; tableau II). Tout se passe comme si les pellicules de raisins blancs étaient plus riches en tanins que les pellicules de raisins noirs ; ce fait confirme l'importance d'éviter au maximum la macération des pellicules dans le moût, lors de la vinification en blanc.

Influence de la température.

On admet depuis longtemps qu'une température de fermentation élevée augmente simultanément la teneur en tanin et la couleur. La première expérimentation précise a été faite par SUDRAUD (1963) ; cet auteur conclut que la température maximum a plus d'influence sur la dissolution de la matière colorante que sur celle des tanins.

Nous avons effectué une expérience, en bouteilles de 1 litre à col large, avec une vendange saine de Malbec (1966). Chaque bouteille, remplie avec 300 ml de moût et 450 g de matières solides, est obturée

TABLEAU IV

Influence de la température de macération sur la dissolution des composés phénoliques

	Teinte	Intensité colorante	Anthocyanes (g par l)	Tanins (g par l)	Indice de permanganate
4 jours de macération					
température 20° C	0,54	1,04	0,54	2,2	39
25° C	0,52	1,52	0,63	2,4	45
30° C	0,58	1,46	0,64	3,3	55
8 jours de macération					
température 20° C	0,45	1,14	0,59	3,0	43
25° C	0,56	1,62	0,61	3,2	48
30° C	0,56	1,54	0,62	3,6	55
14 jours de macération					
température 20° C	0,53	1,16	0,49	2,5	48
25° C	0,51	1,36	0,59	3,5	58
30° C	0,56	1,44	0,58	3,8	59
30 jours de macération					
température 20° C	0,56	1,45	0,38	3,5	63
25° C	0,67	1,20	0,39	3,7	67
30° C	0,80	1,47	0,21	4,3	72

avec un barboteur. La fermentation se déroule à l'étuve à des températures de 20° C, 25° C et 30° C. La séparation des matières solides (écoulage) est faite au 4e, 8e, 14e et 30e jour. On mélange le jus de goutte et le jus de presse.

On remarque tout d'abord (tableau IV) que la température augmente la quantité de tanin, mais cette augmentation est proportionnellement d'autant plus importante que la durée de macération est faible.

En ce qui concerne la couleur, on note que le passage d'une température de 20° C à 25° C augmente la teneur en anthocyanes et l'intensité colorante pour des cuvaisons courtes ; par contre à 30° C on n'observe pas d'amélioration. Les résultats sont différents pour des durées de cuvaison longues, car dans ce cas l'effet de la température est compensée par la diminution de couleur provoquée par l'augmentation de la macération

On peut donc conclure qu'une température suffisante (25° C dans nos expériences) est nécessaire pour avoir une bonne dissolution de la couleur ; par contre une température plus élevée (30° C) accroît la teneur en tanin sans améliorer la couleur.

Influence du sulfitage

On a souvent signalé que le sulfitage de la vendange facilite la dissolution des composés phénoliques et en particulier augmente la couleur. Cependant, les différentes expériences réalisées par SUDRAUD (1963) ont conduit à une augmentation des composés phénoliques, en présence de SO^4, ne dépassant pas 5 à 6 % ; d'après cet auteur, l'élévation de l'intensité colorante serait due essentiellement à une acidité plus élevée en présence de SO_2 et à la protection contre la casse oxydasique.

Nous avons réalisé une première expérience, en milieu synthétique, destinée à étudier l'influence de l'acide sulfureux sur la dissolution des composés phénoliques. Dans une solution hydroalcoolique de 10°, contenant 5 g par litre d'acide tartrique et amenée à pH 3,0 avec de la soude concentrée, on a fait macérer des pellicules et des pépins provenant du pressurage d'une vendange saine de Cabernet-Sauvignon (1968) ; on mélange 450 g de parties solides (pellicules plus pépins) et 300 ml de solution synthétique. On étudie l'influence du sulfitage, par rapport à un témoin non sulfité, pour des durées de macération de 1, 4 et 8 jours.

Les résultats, rassemblés sur le tableau V, montrent une meilleure dissolution des composés phénoliques en présence de So_2, plus particulièrement en ce qui concerne les anthocyanes ; on remarque, sur le tableau V, après 4 jours de macération, une teneur en anthocyanes cinq fois plus forte après sulfitage, alors que la teneur en tanin a augmenté de 10 % seulement.

Cette amélioration reste importante après 8 jours de macération. Il est d'ailleurs possible que cette augmentation du taux d'anthocyanes après sulfitage soit due, pour une part, à une stabilisation de ces pigments, à côté de leur meilleure dissolution.

Dans cette expérience, l'absence de fermentation a maintenu, sous forme libre, une proportion importante de l'acide sulfureux ajouté. Cet acide sulfureux libre a provoqué une décoloration des anthocyanes ; pour cette raison, les échantillons sulfités ont une intensité colorante plus faible que ceux qui ne le sont pas. La suppression de l'acide sulfureux libre entraînerait une appréciable augmentation de la couleur qui deviendrait supérieure à celle des témoins.

L'effet dissolvant de l'acide sulfureux est probablement provoqué par une destruction des cellules ; il est directement lié à la présence d'acide sulfureux libre.

TABLEAU V

Influence du sulfitage sur la dissolution des composés phénoliques en solution synthétique.

	Intensité colorante	Anthocyanes (g par l)	Tanins (g par l)
Témoin			
Macération 1 jour	0,26	0,08	0,76
— 4 jours	0,28	0,17	2,00
— 8 jours	0,45	0,15	2,20
+ 100 mg par litre de SO_2			
Macération 1 jour	0,21	0,76	1,42
— 4 jours	0,25	0,87	2,23
— 8 jours	0,32	0,70	2,67

Bien que dans l'expérience du tableau V les effets du sulfitage se manifestent rapidement, au bout de un jour seulement, l'effet dissolvant va dépendre du temps pendant lequel la vendange contiendra de l'acide sulfureux libre. Or, au cours de la vinification, l'acide sulfureux libre ajouté à la vendange disparaît rapidement par combinaison, en quelques heures dans certains cas. Pour cette raison, on conçoit que, dans la pratique de la vinification, l'acide sulfureux n'ait pas un effet aussi important que celui signalé dans l'expérience précédente.

Le tableau VI rassemble les résultats de différentes expériences de vinification relatives à ce sujet ; on note un effet limité du sulfitage sur les composés phénoliques des vins.

TABLEAU VI

Influence du sulfitage de la vendange sur les composés phénoliques du vin

	Intensité colorante	Anthocyanes (g par l.)	Tanins (g par l.)	V/LA
Expérience en cuves, Merlot 1966				
— Témoin	1,41	0,54	2,5	2,0
+ 100 mg par litre de SO_2	1,50	0,68	3,2	1,7
Expérience en bouteilles de 1 litre, Malbec 1966				
— 4 jours de macération, témoin	1,52	0,63	2,4	1,6
— — — + 50 mg par litre de SO_2	1,49	0,59	2,5	1,5
— 14 jours de macération, témoin	1,36	0,60	3,6	1,9
— — — + 50 mg par litre de SO_2	1,53	0,65	3,8	1,8
Expérience en tonnelets de 10 litres, Merlot 1966				
— Témoin	1,40	0,66	3,0	1,7
+ 50 mg par litre de SO_2	1,34	0,67	2,9	1,7

Conclusions.

Au cours de la macération, l'intensité colorante et la teneur en anthocyanes augmentent, passent par un maximum puis diminuent, sans qu'il y ait un parallélisme entre ces deux variations, en particulier en ce qui concerne la position du maximum qui se situe approximativement entre le 6e et le 9e jour. La diminution de la coloration est due à une fixation des pigments sur les parties solides de la grappe et également sur les levures. L'état physico-chimique des anthocyanes, en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction en particulier, influe également sur l'intensité colorante.

Par contre la teneur en tanins augmente continuellement au cours de la macération, tout au moins dans le cas des cépages bordelais.

Sachant que les anthocyanes ne participent plus à la couleur des vins rouges vieux, due au tanin, les observations signalées dans ce travail permettent une conduite rationnelle de la macération. Pour des vins destinés à une consommation rapide, les cuvaisons courtes donnent le maximum de couleur avec le minimum de tanin, donc le maximum de souplesse. Dans le cas de vins destinés au vieillissement, des cuvaisons plus longues sont nécessaires pour avoir une couleur suffisante ; un certain assouplissement est fourni par les transformations des tanins au cours du vieillissement.

La température est un facteur important de la dissolution des composés phénoliques. Une température suffisante, de l'ordre de 25° C est nécessaire pour avoir une bonne dissolution des anthocyanes ; par contre une température trop élevée accroît la teneur en tanin sans améliorer la couleur.

L'acide sulfureux utilisé en vinification a un effet dissolvant, à la condition de maintenir pendant un temps suffisant de l'acide sulfureux libre dans la vendange foulée ; dans la pratique de la vinification, cet effet n'a pas une intervention très importante. Indépendamment de son pouvoir dissolvant, l'acide sulfureux agit sur la couleur des vins rouges par acidification et par protection contre la casse oxydasique dans le cas des vendanges pourries.

BIBLIOGRAPHIE

FERRÉ L., 1957, **Traité d'œnologie bourguignonne,** Institut national des Appellations d'origine, Paris.

MILISAVLJEVIC D., 1967, **Fermentations et Vinifications,** 2e Symposium international d'œnologie, Institut national de la Recherche agronomique, Paris.

RIBÉREAU-GAYON P., 1959, **Recherches sur les anthocyanes des végétaux. Application au genre** VITIS, Librairie Générale de l'Enseignement, Paris.

RIBÉREAU-GAYON P. et MILHÉ J.-C., 1970, **Conn. Vigne Vin, 4,** 1, 63.

RIBÉREAU-GAYON P. et NEDELTCHEV N., **Ann. Techno. agric., 19,** 321.

RIBÉREAU-GAYON P. et STONESTREET E., 1966, **Chim. analytique, 48,** 188.

SUDRAUD P., 1963, **Etude expérimentale de la vinification en rouge**, Thèse Ingénieur-Docteur, Bordeaux.