RECHERCHES TECHNOLOGIQUES SUR LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES DES VINS ROUGES

III - INFLUENCE DU MODE DE LOGEMENT SUR LES CARACTÈRES CHIMIQUES ET ORGANOLEPTIQUES DES VINS ROUGES, PLUS PARTICULIÈREMENT SUR LEUR COULEUR (*)

Pascal RIBÉREAU-GAYON
Institut d'Œnologie, Université de Bordeaux.

INTRODUCTION

Traditionnellement les vins rouges de Bordeaux sont conservés, depuis la vinification et jusqu'à la mise en bouteilles, en fûts de bois de chêne de 225 litres ; des raisons économiques obligent à réutiliser les fûts usagés et seuls les vins nouveaux de très grands crus peuvent, à l'heure actuelle, être logés dans des fûts neufs. En outre, et toujours pour des raisons économiques, de plus en plus fréquemment des vins, même d'appellations contrôlées, sont conservés dans des cuves de grande capacité, en ciment ou en métal, sans aucun contact avec le bois.

La conservation en fûts de bois de petite capacité intervient de plusieurs façons sur les caractères du vin. D'une part le bois de chêne, surtout lorsqu'il est neuf, cède au vin certains constituants, en particulier des composés phénoliques et des essences, qui participent à l'arôme et au bouquet des vins fins. D'autre part l'absorption d'oxygène à travers le bois et par la surface au contact de l'air s'ajoute aux quantités fixées lors des soutirages et influe sur les phénomènes d'oxydoréduction ; également l'absence d'étanchéité du bois provoque une évaporation du vin.

En raison de l'interférence de ces différents facteurs, la conservation en fûts de bois est susceptible de ne pas apporter exclusivement des

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

améliorations organoleptiques. En particulier, la barrique bordelaise traditionnelle est difficile à entretenir dans des conditions d'asepsie satisfaisantes ; des développements limités de micro-organismes, bactéries ou champignons, sont possibles et les fûts communiquent ensuite aux vins qu'ils contiennent de mauvais goûts, peut être plus fréquents qu'on ne le croit généralement. La coutume de brûler une mèche soufrée dans les barriques vides est destinée, du moins pour une grande part, à éviter cet inconvénient ; mais il y a formation d'acide sulfurique qui imprègne le bois et sera cédé par la suite au vin, provoquant quelquefois une acidification importante. Enfin un fût de 225 litres, correctement rincé et égoutté, contient, imprégné dans le bois, 5 litres d'un mélange d'eau de rincage et de vin qui viendront se mélanger, et peut être détériorer, le vin placé en conservation, si des précautions suffisantes ne sont pas prises.

Pour préciser cette influence du mode de logement sur les caractères du vin, plus particulièrement sur les composés phénoliques, nous avons conservé, dans les conditions habituelles, un même vin rouge de Bordeaux dans deux barriques en chêne, l'une neuve, l'autre usagée. Simultanément ce même vin a été placé dans un fût en acier inoxydable ; par rapport aux barriques, le fût métallique, d'une part ne cède rien au vin, d'autre part réduit au minimum les introductions d'oxygène et l'évaporation. On ne peut pas cependant assimiler le comportement du vin dans ce fût au comportement du vin en cuves de grande capacité, en ciment ou en métal, car les phénomènes de clarification spontanée, par élimination des particules en suspension et des gaz dissous, se font plus rapidement en petit volume.

EXPERIMENTATION

L'expérience a été réalisée avec un vin rouge de la région bordelaise, appellation « Premières Côtes de Bordeaux », provenant de la récolte 1966 et vinifié selon les techniques traditionnelles, à partir d'un mélange de raisins des cépages Merlot et Malbec.

Après achèvement complet des fermentations alcoolique et malolactique, c'est-à-dire au mois de novembre 1966, ce vin a été réparti dans :

— une barrique bordelaise en chêne de 225 litres neuve ;

— une barrique bordelaise en chêne de 225 litres usagée ;

— un fût en acier inoxydable de 125 litres.

Il a été conservé dans un chai de la propriété selon les méthodes habituelles, comportant des ouillages et soutirages réguliers. La mise en bouteille a été faite au mois d'avril 1968.

Parallèlement à des examens organoleptiques fréquents, les analyses ont été effectuées à intervalles réguliers, depuis le mois de novembre 1966 jusqu'au mois d'avril 1970. A côté de quelques déterminations courantes, ces analyses ont porté essentiellement sur les composés phénoliques. La couleur est mesurée à l'aide des indices de SUDRAUD (1958) dans lesquels l'intensité représente la somme des absorptions, sous 1 mm d'épaisseur, à 420 nm et 520 nm (D 420 + D 520) ; la teinte est donnée par le rapport D 420/D 520. Les anthocyanes sont dosées à l'aide de la méthode comportant leur décoloration par le bisulfite de sodium (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1965). L'estimation globale des composés phénoliques totaux est faite par la détermination de l'indice de permanganate et le dosage des tanins condensés à l'aide de la réaction des leucoanthocyanes, c'est-à-dire leur transformation en anthocyanes colorées par chauffage en milieu acide (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1966). Le rapport V/LA est une expression du degré de polymérisation des tanins ; en première approximation, ce rapport diminue lorsque la polymérisation augmente.

Les résultats obtenus au cours de l'expérimentation précédente ont été comparés à ceux provenant de l'analyse d'un même vin du Médoc, de la récolte 1969, conservé huit mois en cuves en ciment de grande capacité et dans un fût de bois de 225 litres.

Enfin, nous avons étudié l'extraction du bois par une solution synthétique ayant une composition voisine de celle du vin. On a utilisé une solution hydroalcoolique de 10° d'alcool et contenant 5 g par litre d'acide tartrique ; le pH est ajusté à 3 à l'aide d'une liqueur de soude concentrée. Cette solution est placée au mois de novembre 1966 dans un fût neuf de 55 litres en bois de chêne ; les phénomènes de dissolution des constituants du bois sont certainement plus importants, par rapport à une barrique bordelaise de 225 litres, car dans ce récipient de petite capacité la surface est proportionnellement plus importante par rapport au volume. Au mois d'avril 1968, cette solution a été conditionnée en bouteilles.

EXAMENS ORGANOLEPTIQUES

1. **Vin conservé dans un fût de bois neuf.**

Au cours de toute l'expérience, ce vin a toujours l'odeur la plus fine et en même temps la plus riche, la plus complexe et la plus évoluée ;

en janvier 1969, quelques mois après la mise en bouteilles, on trouve nettement dans le bouquet, évoquant déjà un vin vieux, la note vanillée du bois, fondue dans l'ensemble des odeurs.

Au goût c'est également le vin le plus complexe. En décembre 1967, après un an de contact avec le bois, le goût boisé domine d'une façon excessive. Mais, par la suite, ce vin prend une bonne rondeur, le goût du bois se fond dans l'ensemble des saveurs, il est plus corsé que les autres, sans que l'astringence des tanins domine.

2. **Vin conservé dans un fût de bois usagé.**

Les odeurs rappellent celles du vin précédent, mais elles sont beaucoup moins accentuées, elles sont moins fines sans être franchement mauvaises ; elles communiquent au vin un caractère un peu grossier.

La différence avec le vin précédent est beaucoup plus importante au goût. Dès le mois de décembre 1967, on relève certains goûts étrangers et une maigreur qui s'accentuent au cours de la conservation. En janvier 1970, on note une sécheresse et une dureté finale qui le déprécient nettement.

3. **Vin conservé dans un fût en acier inoxydable.**

Ce vin est caractérisé par une évolution plus lente que celle des précédents ; il est beaucoup plus long à acquérir le caractère d'un vin vieux ; en même temps sa couleur est plus légère.

Après une année de conservation, en décembre 1967, il a une odeur moins complexe que les précédents mais plus fruitée. Par la suite, on note une intensité d'odeur toujours plus faible, en même temps que plus pauvre en nuances. Au goût par contre, il a toujours été, surtout par rapport au second mais aussi par rapport au premier, plus frais, plus charnu, plus rond, plus souple, sans pour autant avoir une complexité de saveurs aussi grande que le premier vin.

4. **Discussion.**

Les dégustateurs s'accordent pour reconnaître que le deuxième vin, conservé en fût usagé, est le moins bon, essentiellement à cause de sa maigreur et de sa dureté finale, provoquées par une acidité trop élevée. Il est possible que la qualité propre du fût ait été particulièrement mauvaise ; il n'en reste pas moins vrai que cet essai a été réalisé dans les conditions habituelles d'un chai de conservation et que par conséquent

la même éventualité ne doit pas être exclue des conditions de la pratique ; on connaît bien d'ailleurs les différences appréciables dans le comportement individuel des vins de différentes barriques d'un même lot.

Le premier vin, conservé dans un fût neuf, est généralement jugé le meilleur grâce à sa plus grande puissance et à sa plus grande complexité d'odeurs et de saveurs, liées à une harmonie entre les éléments du vin et ceux apportés par le bois. Il présente tout à fait les caractéristiques des vins rouges fins de Bordeaux.

Cependant certains professionnels peuvent préférer le troisième vin, bien qu'il ait moins d'arôme et de goût, parce que, étant plus souple et plus frais, il correspond à l'évolution actuelle du goût des consommateurs.

Bien sûr, on ne peut pas tirer une conclusion générale de cet essai, ayant porté sur un type de vin déterminé. Par rapport à la conservation dans un matériau neutre et à l'abri de l'air, la conservation en fûts de bois améliore probablement d'autant plus le vin qu'il est déjà lui-même d'une plus grande qualité ; ainsi le caractère boisé se fond parfaitement dans les odeurs et les saveurs propres du vin. Une solution hydro-alcoolique maintenue dix-huit mois dans un fût neuf, présente une intensité d'odeurs et de goûts très prononcée. Si la qualité du vin est insuffisante, on conçoit que le caractère du bois risque dominer d'une façon excessive, sans apporter d'améliorations gustatives, susceptibles de compenser la diminution de la souplesse dûe à une certaine oxydation et à l'augmentation des composés phénoliques et de l'acidité. Le cas particulier décrit dans ce travail se situe approximativement entre ces deux extrêmes, en ce sens que la conservation dans un fût de bois neuf d'une part, dans un fût métallique d'autre part, conduit à deux vins différents, ayant chacun leurs caractères propres, sans pouvoir affirmer de façon certaine la supériorité de l'un par rapport à l'autre.

COMPOSITION CHIMIQUE

Les résultats des analyses chimiques effectuées entre novembre 1966 et avril 1970 sont rassemblés dans le tableau I. Des variations faibles et non interprétables du degré alcoolique ne sont pas mentionnées.

On note d'abord l'acidité totale nettement plus élevée du vin conservé dans un fût de bois usagé, soit une augmentation de 0,6 g par litre (exprimée en acide sulfurique) par rapport au vin conservé dans un fût métalli-

que ; également le pH est sensiblement plus faible. La teneur plus élevée en sulfates rend compte de ce phénomène ; elle est liée elle-même à une diffusion d'acide sulfurique imprégnant le bois et provenant de la combustion répétée de mèches soufrées pour assurer la conservation. Une telle acidification, dépendant de la qualité propre de chacun des fûts, s'observe certainement moins facilement dans la pratique, car le vin change de fûts lors de chaque soutirage.

L'acidité volatile et l'acétate d'éthyle sont sensiblement plus élevés dans les deux vins conservés en fûts de bois, traduisant une altération partielle, malgré les soins apportés ; cette circonstance intervient dans la dureté plus importante de ces vins, par rapport au vin conservé dans un fût métallique.

L'évolution de la couleur est assez caractéristique et justifiera un développement spécial. En effet la diminution de la teneur en anthocyanes au cours du vieillissement est la plus lente dans le troisième lot (fût métallique) ; cependant il a régulièrement l'intensité colorante la plus faible.

En ce qui concerne les composés phénoliques totaux, ils augmentent au contact du bois neuf, pendant dix-huit mois, d'une quantité correspondant à un indice de permanganate de cinq unités. La solution hydroalcoolique placée dans un fût neuf, donne également un indice de permanganate de 5. Cependant cet indice diminue ensuite au cours de la conservation en bouteilles et finalement il est assez voisin, en janvier 1970, dans les trois vins considérés. Mais, d'après les résultats du tableau I, l'augmentation des composés phénoliques totaux, au contact du bois, n'est pas liée à une élévation du taux de tanins condensés, constituants normaux du raisin et du vin. On confirme, à partir de la solution hydroalcoolique maintenue dans un fût de bois, l'absence des réactions caractéristiques des tanins condensés, c'est-à-dire la formation d'une coloration rouge par chauffage en milieu acide et par action de la vanilline chlorhydrique (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1966). Cependant, une réaction positive avec le réactif de FOLIN confirme la nature phénolique des substances extraites du bois qui possèdent en solution une coloration jaune pâle. Il s'agit vraisemblablement de dérivés des tanins hydrolysables, hypothèse confirmée par l'identification, à l'aide de la chromatographie sur papier, de différents acides benzoïques.

TABLEAU I

Influence du mode de logement sur la composition chimique du vin .

Dates	pH	Acidité totale (g/l) (H_2SO_4)	Acidité volatile (g/l) (H_2SO_4)	Acétate d'éthyle (mg/l)	Sulfates (g/l)	Indice de permanganate	Tanins (g/l)	V/LA	Anthocyanes	Intensité	Teinte
I. — Vin conservé dans un fût de bois neuf											
XI.66						44	2,9		0,82	1,18	0,55
VI.68						50	3,0		0,21	0,85	0,64
I.69	3,35	3,63	0,62	121			2,8		0,20	0,68	0 70
VI.69					0,86	42	2,8	1,6	0,17	0,84	0 73
I.70						43	2,7	1,5	0,14	0,67	0,76
IV.70										0,68	0,75
II. — Vin conservé dans un fût de bois usagé											
XI.66						44	2,9		0,82	1,18	0,55
VI.68						45	3,1		0,22	0,69	0,62
I.69	3,15	4,02	0,56	121			2,8		0,19	0,73	0,69
VI.69					1,26	40	2,9	1,9	0,16	0,77	0,68
I.70						41	2,8	1,2	0,12	0,64	0,72
IV.70										0,62	0,72
III. — Vin conservé dans un fût en acier inoxydable											
XI.66						44	2,9		0,82	1,18	0,55
VI.68						43	3,0		0,32	0,53	0,76
I.69	3,35	3,43	0,46	88			2,8		0,20	0,55	0,81
VI.69					0,92	40	2,9	1,5	0,18	0,65	0,74
I.70						39	2,7	1,9	0,17	0,52	0,87
IV.70										0,48	0 87

ETUDE DE LA COULEUR

Cette expérience apporte, pour l'étude de la couleur des vins rouges, un résultat tout à fait particulier.

D'une façon générale, mais non systématique, l'intensité de la couleur des vins rouges est en relation directe avec la concentration des pigments colorés, en l'occurence les anthocyanes et les tanins ; le rôle des tanins est prépondérant dans les vins vieux. On sait cependant que certains facteurs physicochimiques interviennent sur la couleur, en particulier l'acidité en modifiant l'équilibre entre la forme colorée et la forme incolore des anthocyanes ; également l'acide sulfureux libre décolore les anthocyanes. En ce qui concerne l'état d'oxydoréduction, son intervention est très probable mais elle n'a jamais été élucidée de façon précise ; on peut envisager une réaction portant soit sur les anthocyanes dont on connaît la possibilité de réduction en dérivés incolores, soit sur les tanins susceptibles de subir une condensation oxydative, ayant pour conséquence une augmentation de la couleur jaune-brun ; le fer doit intervenir dans ces phénomènes, soit comme catalyseur de l'oxydation, soit par la formation de complexes colorés entre sa forme oxydée et les composés phénoliques.

Parmi les trois vins étudiés dans ce travail (tableau I), l'un d'eux a une acidité nettement plus élevée (vin II, conservé dans un fût de bois usagé), par conséquent sa couleur n'est pas comparable avec rigueur à celle des deux autres ; aussi nous ne chercherons pas à discuter la couleur de ce vin, bien que la différence de pH ne permette pas d'expliquer à elle seule les différences observées avec le vin III.

Par contre les vins I et III peuvent être comparés utilement puisqu'ils ont des acidités totales voisines et les mêmes pH. Le premier (conservé dans un fût de bois neuf) a toujours eu, au cours de la conservation, une teneur en anthocyanes légèrement plus faible par rapport à celle du troisième (conservé dans un fût métallique) ; cependant l'intensité de la coloration de ce dernier est régulièrement la moins élevée. D'autre part, les teneurs en tanins condensés sont très voisines ; même les composés phénoliques totaux, exprimés par l'indice de permanganate, sont peu différents.

La couleur plus intense du vin conservé dans un fût de bois neuf pourrait provenir de la coloration propre des constituants extraits du bois ; cependant, la couleur de la solution hydroalcoolique conservée dans un

fût neuf correspond à une intensité colorante de 0,03, très insuffisante pour expliquer la différence entre les intensités colorantes de ces deux vins (0,67 et 0,52, en janvier 1970). Par conséquent, la présence dans ces deux vins des mêmes pigments provenant du raisin, aux mêmes concentrations mais sous des états physicochimiques différents, constitue la seule interprétation possible de cette différence de coloration. L'hypothèse la plus vraisemblable est une oxydation plus rapide à travers le bois qu'à travers le métal ; il en résulte une augmentation de la couleur, freinant la diminution provoquée par la destruction des anthocyanes, phénomène prépondérant au cours de la conservation. Mais cette transformation peut porter soit sur les anthocyanes réduites pendant la fermentation en dérivés incolores, soit sur les tanins ; dans le premier cas l'intervention de l'oxydation porte plus sur l'absorption à 520 nm, dans le second sur l'absorption à 420 nm. Les valeurs des absorptions des vins I et III (tableau II) indiquent une différence relativement faible à 420 nm, correspondant approximativement à l'absorption propre de la solution hydroalcoolique ayant séjourné dans un fût de bois neuf (0,024) ; par contre les absorptions à 520 nm, dûes principalement aux anthocyanes, sont beaucoup plus différentes. Comme par ailleurs les teneurs en anthocyanes sont du même ordre, on peut conclure de cette expérience la possibilité d'une variation de la proportion des molécules d'anthocyanes sous forme colorée, à pH égal et indépendamment de la présence éventuelle d'acide sulfureux libre ; ce phénomène n'avait jamais été démontré de façon rigoureuse.

TABLEAU II

Densités optiques à 420 et 520 nm en fonction de l'aération des échantillons

	Ouverture de la bouteille	Maintenu à l'air				
		1 jour	3 jours	5 jours	10 jours	17 jours
I. — Vin conservé dans un fût de bois neuf.						
D.O. 420	0,292	0,310	0,337	0,345	0,355	0,350
D.O. 520	0,382	0,405	0,435	0,435	0,435	0,427
II. — Vin conservé dans un fût de bois usagé.						
D.O. 420	0,270	0,270	0,295	0,315	0,325	0,375
D.O. 520	0,375	0,355	0,380	0,405	0,400	0,420
III. — Vin conservé dans un fût en acier inoxydable.						
D.O. 420	0,240	0,242	0,282	0,287	0,315	0,310
D.O. 520	0,275	0,242	0,345	0,352	0,382	0,375

Nous avons fait appel à l'oxydoréduction pour interpréter ce phénomène, mais cette hypothèse nécessite une confirmation ; en particulier, si on maintient ces vins à l'air pendant plusieurs jours (tableau II), l'intensité de la couleur du vin III augmente plus vite que celle du vin I, sans cependant arriver à la même valeur, avant l'altération biologique des vins qui oblige à interrompre l'expérience.

L'absence dans certains cas, d'un parallélisme entre la teneur en pigments (anthocyanes et tanins) et l'intensité de la couleur est confirmée par une observation faite sur un vin d'une Cave coopérative du Médoc de la récolte de 1969. Au mois de novembre, après les vinifications, un lot homogène et relativement important a été réparti dans trois cuves en ciment de grande capacité (300 hl), d'autre part dans un fût usagé de 225 litres, en bois de chêne, destiné à la simplification de l'échantillonnage.

Les analyses, rapportées sur le tableau III, ont été faites au mois de mai 1970. Le vin conservé dans une barrique possède une intensité colorante plus élevée que celle des vins conservés en cuves, malgré une teneur en anthocyanes plus faible et une teneur en tanins du même ordre. Dans ce cas également, il est assez naturel d'interpréter ce phénomène par l'intervention des mécanismes d'oxydoréduction.

Tableau III

Influence du mode de logement sur les composés phénoliques d'un vin du Médoc 1969. Analyses effectuées au mois de mai 1970.

Mode de conservation	Teinte	Intensité colorante	Anthocyanes (g/l)	Tanins (g/l)
cuve 72	0,72	0,41	0,18	3,0
cuve 73	0,73	0,40	0,18	3,2
cuve 74	0,70	0,39	0,18	3,2
Barrique	0,70	0,50	0,16	3,1

CONCLUSION

1° La conservation du vin rouge en fûts de bois neuf apporte une amélioration organoleptique, en augmentant la diversité et l'intensité des odeurs et des saveurs. Cette amélioration est probablement d'autant plus importante que la qualité intrinsèque du vin est elle-même plus grande, réalisant ainsi une harmonie entre les caractères particuliers du bois et ceux du vin, sans que les premiers dominent exagérément.

2° La conservation en fûts de bois usagé peut apporter un certain caractère boisé qui contribue à la qualité. Mais il s'en suit une acidification par l'acide sulfurique, provenant de l'oxydation de SO_2 ; cette acidi-

fication peut être importante et conduire alors à une maigreur et à une dureté finale qui font perdre tout le bénéfice acquis par ailleurs.

3° La conservation en récipients métalliques, qui n'apporte rien au vin et qui le maintient au maximum à l'abri de l'air, conduit à un vin moins riche à l'odeur et au goût, mais plus souple, plus gras, plus rond par rapport à la conservation en récipients de bois ; les acidités totale et volatile et le taux d'acétate d'éthyle sont moins élevés. Ce mode de conservation peut être préféré dans certains cas ; il correspond en effet à une certaine évolution actuelle du goût des consommateurs.

4° Le vin conservé en récipients métalliques possède une intensité colorante inférieure à celle des autres, bien que sa teneur en tanin soit la même et son taux d'anthocyanes légèrement supérieur. La discussion des résultats analytiques permet de montrer pour la première fois que, à pH égal et en l'absence d'acide sulfureux libre, la proportion de molécules d'anthocyanes sous une forme colorée rouge peut varier ; l'intervention des phénomènes d'oxydoréduction est proposée pour expliquer cette transformation.

5° Au cours de la conservation et du vieillissement du vin trois phénomènes agissent sur l'intensité de la couleur :

a) un équilibre entre une forme colorée et une forme incolore des anthocyanes (indépendamment du pH) ;

b) une diminution de la teneur en anthocyanes ;

c) une modification de la couleur des tanins qui virent du jaune-doré au brun-rouge. Il n'est pas impossible que cette transformation soit intimement liée à la diminution du taux des anthocyanes.

En fonction de l'importance respective de ces trois phénomènes, on explique une observation de la pratique : dans les semaines ou les mois qui suivent la vinification, la couleur de certains vins augmente, alors qu'elle diminue dans d'autres cas. Ces variations de la couleur des vins rouges sont quelques fois très importantes ; on n'avait pas cherché jusqu'à ce jour à les expliquer.

BIBLIOGRAPHIE

RIBÉREAU-GAYON P. et STONESTREET E., 1965. **Bull. Soc. chim.,** 2649.

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

SUDRAUD P., 1958. **Ann. Technol. agric., 7,** 203.