# SUR LE TRAITEMENT DES VINS AUX ÉCHANGEURS D'IONS

Tz. GANEVA et V. LITCHEV
Centre de Recherches Scientifiques et de Projection de l'Industrie Vinicole
134, Boulevard du 9 Septembre
Sofia - 18 (Bulgarie)

Parmi la grande diversité des moyens dont on dispose pour le traitement et la stabilisation du vin, on peut mentionner aussi la possibilité d'emploi des échangeurs d'ions synthétiques. Mais cet emploi dans l'œnologie moderne est un problème discuté. Au premier plan de cette discussion surgissent les appréhensions se rapportant à des modifications dans la composition du vin et dans ses qualités gustatives et aromatiques.

Comme on le sait, l'application des échangeurs d'ions a été à l'ordre du jour déjà lors de la session de l'Office international du Vin en 1960 à Budapest. Elle a été l'objet de controverses au cours du XII[e] Congrès international en 1968 à Bucarest. Sur certains aspects de l'échange ionique, on a parlé aussi au XIII[e] Congrès international à Mendoza, en 1971. Il ressort clairement de ces discussions que l'unanimité des experts n'est pas faite sur ce sujet. Les résultats obtenus, leur interprétation et les conclusions qui en sont tirées, sont très contradictoires. Par suite peu nombreux sont les pays vinicoles où l'emploi des résines échangeuses d'ions est officiellement autorisé.

Le présent article a pour but d'informer les milieux œnologiques sur les résultats de nos recherches dans ce domaine. Le but essentiel de ces études était de donner une réponse aux questions posées par la technologie de l'échange cationique, se rapportant aux changements dans la composition chimique et les qualités gustatives.

Les résultats des travaux expérimentaux que nous avons menés ont été exposés dans toute une série d'articles (LITCHEV et **al.**, 1961 et 1964 ; GORANOV et **al.**, 1965 ; GANEVA et **al.**, 1967). Ces études furent concentrées sur les points suivants :

— Choix et caractéristiques des échangeurs d'ions, forme, moyens et régime de charge ou régénération, ainsi qu'établissement des conditions optimales lors du traitement des vins.

— Changement dans la composition des vins traités, leur stabilité et leurs qualités organoleptiques.

— Modification du potentiel d'oxydo-réduction et du pH du vin.

## CARACTERISTIQUES TECHNOLOGIQUES DES ECHANGEURS CATIONIQUES UTILISES

Afin d'établir les caractéristiques et l'aptitude technologique des échangeurs d'ions, en vue de la stabilisation physico-chimique du vin, on a étudié un certain nombre de résines échangeuses cationiques d'origine différente et douées de qualités différentes d'échange et d'absorption. Dans le tableau I sont résumées les données concernant 15 échangeurs d'ions.

Les échangeurs, dont la pratique dispose en ce moment, sont surtout des produits de synthèse à base de polystyrol ou de phénol-formaldéhyde. Les échangeurs mentionnés diffèrent par la grosseur et la forme des grains, suivant leur poids spécifique apparent, suivant l'intervalle des pH d'utilisation et les limites de température, ainsi que suivant la capacité d'échange.

Lorsqu'on étudie les qualités technologiques des échangeurs, on conçoit facilement qu'une des conditions essentielles pour l'efficacité de l'échange cationique soit la forme sous laquelle se présente la résine, c'est-à-dire son chargement. Cela a été prouvé par beaucoup d'essais de traitements du vin par des échangeurs régénérés sous différentes formes : en cycle hydrogène, par une solution de HCl ; en cycle sodique, par une solution de ClNa à 10 p. 100 ; en cycle magnésien par une solution de $Cl_2Mg$ à 10 p. 100 et en cycle mixte dans les rapports respectifs : 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 de $Na^+$ et de $H^+$ avec les mêmes solutions. Les essais ont montré que les résines échangeuses passées sous forme potassique ne conviennent pas au traitement des vins. Séparément chacune des formes hydrogène, sodique ou magnésienne pourrait être appliquée avec succès dans la stabilisation du vin, sous condition d'en savoir préalablement la composition et que le but à atteindre soit bien défini. Le

## TABLEAU I

## Caractéristiques des échangeurs d'ions employés en œnologie.

| | KASTELL C-300 | DUOLITE C-20 | DUOLITE C-25 | DUOLITE C-27 | DUOLITE Cs-101 | ESPATITE KU-1 | ESPATITE KU-2 | S D V 3-T | VARION KS | VARION KB | CATEX S | WOFATIT KPS-200 | WOFATIT P | WOFATIT F | WOFATIT CP 300 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Provenance | ITALIE | U. S. A. | | | | U. R. S. S. | | | HONGRIE | | TCHECOS-LOVAQUIE | ALLEMAGNE | | | |
| Qualités chimiques | acide fort | acide fort | acide fort | acide fort | acide fort | acide fort | acide fort | acide fort | acide fort | acide fort | acide fort | acide fort | acide fort | acide fort | acide faible |
| Composition chimique | polystyrol | polystyrol | polystyrol | polystyrol | acryl-divinyl benzène | phénol-formal-déhyde | styrolène | styrolène poly-mérisé | styrol-sulfone | styrol-sulfone | — | styrol-sulfone | phénol-formal-déhyde | phénol-formal-déhyde | — |
| Groupes actifs | $SO_3H$ | $SO_3H$ | $SO_3H$ | $SO_3H$ | HOH | $SO_3H$-OH | $SO_3H$ | $SO_3H$ | $SO_3H$ | $SO_3H$ | — | $SO_3H$ | $SO_3H$-OH | $SO_3H$-OH | — |
| Forme et aspect des grains | ronds rouge brun | ronds brun transp. | ronds jaune brun | ronds jaune clair | ronds blanc lait | forme irrég. brun noir | ronds jaune brun | ronds brun clair | ronds brun clair | ronds brun | ronds brun | ronds brun clair | forme irrég. rouge brun | forme irrég. noir rouge | ronds jaune clair |
| Poids spécifique (apparent) * | 850 | 800 | 790 | 820 | 680 | 600 | 750 | 600 | 800 | 800 | — | 750 | 600 | 730 | 820 |
| Capacité d'échange utile g. I CaO ** | — | 30-45 | 25-36 | 30-45 | 55 | — | — | — | 39-50 | 22-28 | — | — | — | — | — |
| Capacité d'échange total — méq/cm³ échangeur humide | — | 2,2 | 1,7 | 2,1 | 3,5 | — | — | — | 4,5 - 5,6 g CaO pour 100 ml échangeur | 2,8 - 3,4 g CaO pour 100 g échangeur | — | 4,5 - 5,0 g CaO pour 100 ml échangeur | 0,9 - 0,1 g CaO pour 100 ml échangeur | 1,8 - 2,0 g CaO pour 100 ml échangeur | 4,0 - 4,5 g CaO pour 100 ml échangeur |
| Capacité d'échange total — méq/g échangeur sec | — | 5,1 | 5,1 | 5,0 | 10,2 | 4,8 | 5,0 | 4,2 | | | | | | | |
| Temp. max., ° C | — | 150 | 120 | 150 | 100 | 100 | 160 | — | 115 | 115 | — | 115 | 97 | 50 | 30 |
| pH - limites | 0-14 | 0-14 | 0-14 | 0-14 | 0-14 | — | — | — | 0-14 | 0-14 | — | — | — | — | — |
| Capacité d'échange en g/l acide tartrique | 325 | 300 | 250 | 280 | 75 | 117 | — | — | 335 | 305 | — | 275 | 90 | 135 | — |
| Stabilité chimique | très bonne | très bonne | bonne | très bonne | — | insuf-fisante | très bonne | très bonne | bonne | très bonne | très bonne | très bonne | — | — | — |

* Pour l'état dans lequel la résine est délivrée.
** Dépend des moyens de régénération.

chargement des résines cationiques sous forme mixte (dans leurs différents rapports) augmente les possibilités d'action des différents échangeurs. De cette manière on met à la disposition de la pratique œnologique un moyen de traiter efficacement chaque vin suivant le but visé.

Ces essais ont confirmé l'opinion que la régénération est réellement un des facteurs essentiels de ce traitement. Il est très probable que la position négative de certains auteurs vient du fait qu'il n'est pas attaché assez d'importance à la forme du chargement de l'échangeur.

Un autre point essentiel dans l'étude de l'aptitude technologique des échangeurs cationiques est l'établissement de conditions optimales pour le traitement des vins. Dans ce but on a mené des essais avec les vins blancs de Bulgarie Dimiat et Misket et avec les vins rouges Pamid et Gamza. On a étudié les différents rapports entre le diamètre et la hauteur de la couche de l'échangeur d'ions ainsi qu'entre le volume de l'échangeur étudié et du vin traité. Ces études ont montré que le rapport optimal entre le diamètre et la hauteur de la couche de l'échangeur peut varier de 1 : 2,7 à 1 : 3,0. Le traitement fut mené d'après le principe dynamique d'échange ionique, à une vitesse de passage du vin à traiter d'environ 32 à 35 volumes à l'heure. De plus, le rapport volumétrique entre le vin et l'échangeur cationique doit être défini individuellement pour chaque échangeur et chaque vin, afin de pouvoir rationnellement profiter de la capacité d'échange suivant le but recherché du traitement et la composition du vin.

Dans nos études avec les échangeurs d'ions mentionnés, nous avons appliqué des rapports volumétriques d'échange entre l'échangeur et le vin à traiter de 1 : 100 à 1 : 250. On a établi que la composition du vin elle-même implique des exigences données envers la nature de l'échangeur et surtout par rapport à la forme de chargement et du traitement des vins. Donc, pour le bon succès de l'opération, il est nécessaire de définir strictement chacune des conditions mentionnées. Dans le cas contraire, la pratique ne pourrait pas donner des résultats favorables.

Parmi les échangeurs d'ions étudiés des résultats assez positifs ont été obtenus avec ceux de la catégorie des Kastell, Duolite, Katex et SDV. Cependant il est confirmé que les expériences concernant les qualités et l'aptitude des échangeurs sont insuffisantes, tous les échangeurs de commerce ne donnant pas pleine satisfaction. Les exigences œnologiques doivent être concrétisées surtout par rapport au pouvoir sélectif des résines. Les échangeurs d'ions doivent être doués d'une haute capacité d'échange, pouvoir être rapidement régénérés, résister aux acides et aux

actions mécaniques, ne pas se dissoudre dans les solutions alcooliques et ne pas donner au vin de goût et d'odeur étrangers.

Le nombre des résines convenant à des fins œnologiques montre que le choix n'est pas grand. D'après nous, les échangeurs cationiques avec des groupes actifs sulfoniques pourraient être employés avec succès dans le traitement des vins, sous condition que la technologie de leur fabrication tienne compte des exigences mentionnées. En conséquence l'industrie chimique doit porter son attention sur la production de résines échangeuses spécialement destinées à des fins œnologiques.

## MODIFICATIONS DE LA COMPOSITION DES VINS TRAITES LEUR STABILITE ET LEURS QUALITES ORGANOLEPTIQUES

Le second but de l'étude était de prendre attitude envers les changements apportés par les échangeurs dans la composition du vin durant le traitement proprement dit, immédiatement après, et lors de la conservation prolongée du vin.

Les résultats de l'étude sont indiqués dans le tableau II. Ils montrent que les différents échangeurs apportent dans la composition des vins traités des changements de nature et de degré différents, manifestant chacun d'eux une certaine spécificité vis-à-vis des différents composants du vin.

Certains indices sont peu modifiés, comme par exemple les sucres, l'acidité titrable et l'acide tartrique total. La diminution très faible de la teneur en alcool, parfois observée, pourrait être due au mode de traitement. Ces résultats témoignent que les modifications à la suite d'un traitement aux échangeurs cationiques, se rapportent surtout à la composition minérale, aux substances azotées et à l'état des acides organiques, c'est-à-dire précisément aux constituants dont on cherche à corriger les teneurs en vue d'obtenir une stabilité durable du vin. Ces changements sont étudiés ci-dessous.

### A. **Modification de la composition minérale.**

Les essais ont bien entendu confirmé que dans l'échange cationique ce sont les composés minéraux qui sont le plus fortement affectés. Le degré de ces changements est conforme aux qualités spécifiques des échangeurs employés et à la forme de leur régénération.

## TABLEAU II

### Modification de la composition du vin Misket traité par différents échangeurs d'ions

| | Vin non traité | Kastell C-300 | Varion KB | WOFATIT KPS-200 | DUOLITE C-20 | DUOLITE C-25 | DUOLITE C-27 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Densité | 0,9900 | 0.9899 | 0,9897 | 0,9894 | 0,9894 | 0,9895 | 0,9894 |
| Alcool | 12° 7 | — | — | 12° 4 | — | 12° 5 | — |
| Acidité titrable g/l | 3,90 | 4,73 | 4,88 | 5,18 | 5,10 | 4,88 | 5,18 |
| pH | 3,26 | 2,78 | 2,67 | 2,45 | 2,66 | 2,66 | 2,54 |
| K mg/l | 529 | 384 | 243 | 184 | 217 | 255 | 197 |
| Ca mg/l | 44,3 | 22,1 | 15,6 | 19,7 | 15,8 | 14,8 | 17,2 |
| Mg mg/l | 99,0 | 2,5 | 14,8 | traces | 5,4 | 3,9 | traces |
| Fer mg/l | 2,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cu mg/l | 0,40 | 0,40 | 0,23 | 0,38 | 0,26 | — | 0,39 |
| Cendres g/l | 1,60 | 1,07 | 0,84 | 0,70 | 0,85 | 0,94 | 0,74 |
| Alcalinité des cendres méq/l | 13,0 | 3,4 | 2,8 | 2,4 | 2,6 | 3,0 | 2,0 |
| Azote total mg/l | 307 | 273 | 249 | 252 | 256 | 260 | 249 |
| Azote protéique mg/l | 126 | 61 | 53 | 54 | 52 | 56 | 45 |
| Colloïdes g/l | 1,15 | 0,13 | traces | 0,44 | 0,27 | 0,36 | 0 |
| Extrait sec g/l | 16,51 | 15,61 | 15,51 | 15,01 | 15,01 | 15,51 | 15,41 |
| Note de dégustation/10 | 7,35 | 8,85 | 7,95 | 8,02 | 0,17 | 8,10 | 8,00 |

Les vins blancs et rouges traités ont une teneur en calcium réduite dans les limites de 30 à 60 p. 100. Pour la forme magnésienne cette diminution n'est que de l'ordre de 10 à 15 p. 100, à cause d'un échange moins significatif entre les ions magnésium et calcium.

Dans le tableau II on étudie la modification de la composition minérale du vin en fonction de la forme de régénération de la résine. Lors de l'emploi d'un échangeur sous forme $H^+$, le bitartrate de potassium passe sous forme d'acide tartrique libre, ce qui accroît considérablement l'acidité titrable. En cas d'une régénération sous forme sodique et, partiellement, sous forme mixte, cette acidité est combinée au tartrate ou au bitartrate de sodium qui, contrairement aux sels de potassium, sont très solubles. De cette manière, dans les cas de régénération sous forme mixte $H^+$ et $Na^+$, on arrive à une bonne prévention de la formation de dépôts cristallins.

On observe aussi, avec les différentes résines sous les trois formes de régénération, une réduction marquée dans les teneurs en magnésium, en calcium et en métaux lourds. Le calcium est réduit de 60 à 80 p. 100 dans le cas d'emploi des résines en cycle hydrogène, tandis que sous forme sodique la teneur résiduelle en calcium est réduite à des traces. La même chose est observée pour le cation magnésium, certaines résines lui manifestent une préférence sélective, comme par exemple Wofatit KPS-200, Duolite C-27 et Kastell C-300 et l'échangent presque complètement. En employant une résine passée sous forme magnésium, la réduction du calcium peut atteindre 40 à 50 p. 100 Dans ces cas, la diminution du taux de calcium présente une certaine garantie de la stabilité du vin traité en ce qui concerne l'apparition des dépôts cristallisés, dus aux sels calciques de l'acide tartrique et des autres acides.

Les changements dans la teneur en fer dépendent de la teneur initiale du vin, de l'état ionisé ou complexé du métal et de la nature de l'échangeur employé. Sa réduction dans le vin traité varie de 20 p. 100 à, dans certains cas, presque 100 p. 100.

La teneur en cuivre est aussi l'objet d'un échange. Sa diminution est moindre que pour le fer, grâce sans doute à la plus haute stabilité des complexes cuivriques.

La diminution de la teneur en métaux lourds en général assure donc la stabilité vis-à-vis des casses ferrique et cuivrique, ce qui a été nettement prouvé par nos observations prolongées sur la stabilité des vins traités.

Conformément à l'échange réalisé, on assiste également à des diminutions dans les teneurs en cendres et en alcalinité des cendres des vins traités.

Ces résultats indiquent bien les grandes possibilités que présentent les échangeurs cationiques, dans la maîtrise de la composition minérale du vin dans le sens et les limites désirés par l'œnologue et confirment l'appréciation de plusieurs autres sur les avantages de ce procédé par comparaison avec les autres moyens employés dans la pratique vinicole pour une régulation dirigée de la composition minérale des vins.

### B. **Evolution de l'acidité des vins.**

Un des aspects de l'échange cationique directement lié aux modifications dans la composition minérale, concerne l'évolution de l'acidité titrable et de l'acidité réelle des vins traités.

On connaît bien l'immense importance de l'acidité des vins dans leur harmonie organoleptique, ainsi que pour leur stabilité.

Le problème de l'augmentation ou de l'abaissement de l'acidité des vins est toujours résolu de façon peu rationnelle dans la pratique vinicole. Les échangeurs d'ions constituent un moyen peu coûteux et très pratique de régulation de l'acidité des vins. Leur emploi aurait surtout un grand intérêt dans le traitement des vins des pays méridionaux, marqués généralement par une faible acidité.

En faisant passer l'échangeur sous forme $H^+$ on obtient une augmentation de l'acidité titrable des vins de 25 p. 100 en moyenne (Tableau II). Une augmentation plus considérable de l'acidité titrable s'obtient à l'aide d'échangeurs ayant une capacité d'échange plus importante et ayant une aptitude plus marquée pour l'échange du potassium. Tels sont par exemple : Wofatit KPS-200, Duolite C-27, Duolite C-20, etc.

L'augmentation de l'acidité rend le vin plus frais, plus agréable à boire, ce que traduisent bien les meilleures notes obtenues à la dégustation (Tableau III). Le traitement est surtout favorable pour la stabilisation des vins demi-doux, qui sont améliorés en ce qui concerne leur harmonie organoleptique et l'augmentation de leur stabilité.

En tenant compte également du rôle de l'acidité des vins comme facteur de stabilisation, on doit souligner que la régulation de l'acidité titrable est un facteur essentiel, surtout lorsqu'il s'agit de traitement des

vins de basse acidité. Par une sélection judicieuse des résines et du régime de traitement, on parvient à modifier l'acidité des vins dans les limites voulues.

**TABLEAU III**

**Modification de la composition minérale du vin suivant la forme de régénération de la résine**

| | Vin non traité | Forme H+ | Forme H+ + Na+ 1 : 1 | Forme Na+ | Forme Mg++ |
|---|---|---|---|---|---|
| Densité | 0,9939 | 0,9931 | 0,9940 | 0,9942 | 0,9942 |
| Alcool | 11° 1 | 11° 0 | 10° 9 | 10° 9 | 10° 9 |
| Sucres g/l | 6,7 | 6,5 | 6,8 | 6,9 | — |
| Acidité titrable g/l | 5,00 | 5,85 | 4,65 | 4,35 | 5,20 |
| pH | 3,1 | 2,4 | 3,1 | 3,2 | 3,0 |
| K mg/l | 595 | 266 | 197 | 186 | 520 |
| Na mg/l | 32 | 108 | 382 | 600 | 30 |
| Ca mg/l | 76,0 | 12,0 | traces | 14,0 | 35,0 |
| Mg mg/l | 51,0 | — | 2,8 | traces | 75 |
| Fe mg/l | 2,0 | traces | traces | traces | traces |
| Cu mg/l | 1,74 | 0,95 | 0,80 | 0,40 | 1,00 |
| Cendres mg/l | 1,77 | 0,68 | 1,60 | 1,68 | 1,75 |
| Alcalinité des cendres méq/l | 17,00 | 2,6 | 9,5 | 16,2 | 16,4 |
| Azote mg/l | 595 | 266 | 187 | 187 | 500 |
| Extrait total g/l | 21,2 | 18,0 | 20,5 | 20,0 | 21,0 |

Quand le vin destiné à être stabilisé ne permet pas une augmentation de l'acidité titrable, ou même si cette dernière doit être diminuée, le vin peut être traité par un échangeur passé sous forme sodique ou sous forme mixte. Un traitement de ce dernier genre ne modifie presque pas l'acidité titrable, grâce à l'échange modéré de l'hydrogène des acides libres du vin par le sodium de l'échangeur. En même temps se déroule aussi une substitution effective des cations calcium du vin par les cations sodium ou hydrogène de l'échangeur, ce qui le rend stable par rapport à l'apparition de tartrate de calcium sans modifier son acidité.

### C. Evolution des substances azotées du vin.

Un des éléments de l'appréciation d'une technologie ou d'un moyen de stabilisation donné est leur effet sur les substances azotées du vin.

Nos études ont montré (Tableaux II et III) que les échangeurs cationiques étudiés modifient sensiblement la teneur en substances azotées du vin, dans les conditions habituelles d'utilisation de la capacité d'échange de la résine, c'est-à-dire avec le rapport normal volume du vin - volume de résine.

Ainsi, pour la forme $H^+$ de régénération de la résine Kastell C-300 et un rapport résine - vin de 1 : 40, la diminution de l'azote total est de 70 p. 100.

Il est évident que le traitement des vins par échangeur sous forme $H^+$, utilisé dans le but de réduire la teneur en substances azotées, nécessite d'établir préalablement le rapport le plus rationnel entre l'échangeur d'ions et le vin. Dans le cas contraire la stabilisation protéique peut ne pas être suffisante. On doit mentionner, en outre, que les différents échangeurs manifestent une aptitude d'échange différente vis-à-vis des substances azotées. Ainsi certaines résines, reconnues comme de médiocres échangeurs des cations métalliques (Espatite KP-I), montrent une bonne aptitude pour l'absorption et l'échange des substances azotées. En un cycle complet de travail, l'Espatite KU-I enlève environ 25 p. 100 des substances azotées du vin, soit presqu'autant que Duolite C-20, Wofatit KPS-200, Varion KB, qui sont par contre de très bons échangeurs des cations métalliques. A l'inverse la résine Kastell C-300, remarquable par sa grande force d'échange cationique, n'enlève que 12 p. 100 des substances azotées.

Ces faits montrent encore une fois les vastes possibilités qu'offre le traitement par les résines cationiques en vue de régler la composition du vin.

Les aminoacides libres sont aussi l'objet de certaines fixations pendant ce traitement, ce qui fut établi pendant les essais avec les résines Kastell C-300, Catex S, Espatite KU-2 et Wofatit P, comparées à l'action de la bentonite. Les données du Tableau IV montrent certaines diminutions individuelles d'acides aminés, dues à la nature de l'échangeur employé et à la forme de sa régénération ; elles sont en rapport avec la nature chimique des aminoacides.

Ce sont surtout les aminoacides à caractère basique, la lysine et l'histidine, qui diminuent le plus. L'acide glutamique et l'acide aspartique subissent aussi une diminution considérable. Les moins touchés sont la thréonine, le glycocolle et la proline (seulement 2 à 3 p. 100). Ces diminutions sont de l'ordre de celles enregistrées avec la bentonite.

## TABLEAU IV

**Modification de la composition du vin en acides aminés par traitement avec différents échangeurs de cations**
(Teneurs en mg par litre)

| | Vin non traité | Bento-nite 0.5 g/l | Kastell C-300-H+ | Catex S-H+ | Wofa-tite P-H+ | Espa-tite KU-2-H+ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Leucine + isoleucine | 56,0 | 44,9 | 55,8 | 53,6 | 48,0 | 39,3 |
| Phénylalanine | 55,0 | 54,2 | 54,5 | 54,0 | 46,1 | 46,5 |
| Méthionine + valine | 26,8 | 24,2 | 25,5 | 26,6 | 21,5 | 23,6 |
| Tyrosine | 50,0 | 42,8 | 49,8 | 25,1 | 28,6 | 44,5 |
| Proline | 139 | 139 | 139 | 135 | 138 | 135 |
| Thréonine | 32,2 | 30,4 | 32,0 | 31,3 | 32,2 | 32,1 |
| Alanine | 45,0 | 43,6 | 25,1 | 35,8 | 35,8 | 35,8 |
| Glycocolle | 68,0 | 67,0 | 64,5 | 62,6 | 66,6 | 66,2 |
| Acide glutamique | 50,0 | 46,6 | 40,4 | 17,9 | 17,8 | 23,2 |
| Acide aspartique | 51,8 | 46,0 | 35,7 | 26,8 | 40,8 | 23,2 |
| Histidine | 46,4 | 43,0 | 21,5 | 17,9 | 28,6 | 43,0 |
| Lysine | 25,0 | 18,9 | 14,3 | 10,7 | 12,5 | 21,5 |
| Cystine | 25,0 | 24,9 | 24,9 | 17,9 | 21,5 | 25,0 |

### D. **Evolution des colloïdes du vin**

Le problème de l'évolution des colloïdes pendant le traitement du vin aux échangeurs d'ions n'avait pas été encore suffisamment étudié. On connaît bien le rôle important que jouent les substances colloïdales dans la stabilisation des vins. Le passage du vin sur des échangeurs cationiques s'accompagne d'une adsorption ionique de colloïdes, sous la dépendance de leur charge électrique, et on constate analytiquement une diminution sensible des colloïdes totaux. Cette diminution est chiffrée dans une des colonnes du Tableau II.

De 1,15 g par litre dans le témoin, la teneur en colloïdes peut être réduite à zéro après le passage sur différents échangeurs. Ce qui est à retenir, c'est que cette diminution suit parallèlement la diminution générale des éléments représentant la composition minérale du vin, c'est-à-dire le fer, le cuivre, le magnésium, le calcium, le potassium, les cendres, leur alcalinité et la diminution du pH du vin. Probablement l'intervention d'une quantité importante d'ions d'hydrogène chargés positivement crée des conditions favorables pour la coagulation des particules colloïdales et leur séparation par adsorption sur la résine cationique.

Sans vouloir arrêter l'attention sur le mécanisme de ces phénomènes, on peut souligner que du point de vue technologique, ils sont liés à l'amélioration de la stabilité physicochimique du vin. Ces essais montrent que le traitement aux échangeurs d'ions, en plus de son effet de stabilisation minérale, est un moyen efficace pour assurer la stabilisation vis-à-vis des troubles dans lesquels les colloïdes du vin sont impliqués.

### E. **Evolution de la teneur en extrait sec des vins.**

Pendant le traitement des vins aux échangeurs de cations on observe une certaine diminution de la teneur en extrait sec, variant dans des limites de 2 à 10 p. 100. C'est précisément à cause de cette diminution que certains auteurs considèrent les échangeurs d'ions comme trop spoliateurs. Nous exposons les conclusions auxquelles nous ont amené nos essais à cet égard.

Le rapport entre l'extrait sec et les qualités organoleptiques d'un vin est considéré par les conceptions classiques de l'œnologie comme une dépendance directe. On estime, que les valeurs les plus élevées de l'extrait conditionnent les meilleures qualités du vin.

Or les résultats de plusieurs essais montrent le contraire : on ne constate pas toujours une diminution des qualités organoleptiques avec la diminution de l'extrait total (Tableau II) ; cela est surtout exprimé dans le cas d'emploi des échangeurs sous forme $H^+$. Pour les formes $Na^+$ et $Na^+ + H^+$, il n'y a qu'une très faible diminution de l'extrait sec.

Ces constatations montrent que l'évolution générale de l'extrait total n'est pas toujours un facteur décisif pour le goût des vins. A la valeur additive « extrait total » participent des indices ayant une influence différente sur la formation des caractères organoleptiques. Dans l'examen des questions liées aux changements de l'extrait et des caractères organoleptiques du vin, il est nécessaire de trouver quels sont les éléments et les substances de l'extrait qui évoluent après un traitement donné et comment ces changements influencent les caractères organoleptiques du vin.

Les substances azotées et les colloïdes du vin subissent aussi une diminution déjà mentionnée plus haut, mais cette diminution est de l'ordre de celles qui accompagnent un traitement par les moyens de stabilisation le plus souvent employés dans la pratique, comme le ferrocyanure de potassium, la bentonite, etc (Tableau V).

## TABLEAU V

**Comparaison des modifications de la composition du vin suivant différentes technologies de traitement**

| | Vin non traité | Echangeur d'ions | Bentonite | Bentonite + ferro-cyanure de potassium |
|---|---|---|---|---|
| Densité | 0,9923 | 0,9910 | 0,9920 | 0,9920 |
| Alcool | 13° 6 | 13° 6 | 13° 6 | 13° 6 |
| Acidité titrable g/l | 6,1 | 7,3 | 5,7 | 5,6 |
| Acides volatils g/l | 0,72 | 0,54 | 0,50 | 0,50 |
| K mg/l | 1144 | 106 | 969 | 925 |
| Ca mg/l | 89 | 8 | 72 | 70 |
| Fe mg/l | 11,0 | 2,2 | 5,6 | 5,0 |
| Cu mg/l | 1,3 | 0,5 | 0,7 | 0,6 |
| Cendres g/l | 2,44 | 0,96 | 2,33 | 2,20 |
| Alcalinité des cendres méq/l | 27,6 | 6,4 | 26,0 | 25,2 |
| Azote total mg/l | 330 | 250 | 320 | 302 |
| Azote protéique mg/l | 134 | 89 | 112 | 112 |
| Tanin g/l | 1,00 | 0,91 | 0,91 | 0,87 |
| Anthocyanes mg/l | 158 | 100 | 110 | 98 |
| Colloïdes g/l | 1,85 | 0,68 | 1,78 | 1,47 |
| Extrait total g/l | 25,7 | 24,1 | 25,1 | 24,6 |
| Couleur | 2,85 | 3,00 | 2,40 | 2,35 |

Nous pensons donc que l'opposition de certains auteurs vis-à-vis du traitement aux échangeurs cationiques, si elle est uniquement basée sur la baisse défavorable de l'extrait, n'est pas suffisamment fondée.

### Modifications dans les phénomènes d'oxydoréduction et les qualités organoleptiques du vin.

Chaque nouveau traitement destiné à la stabilisation des vins peut influer sur l'état d'oxydoréduction du vin. Il doit être étudié à cet effet.

Afin d'enregistrer les changements dans l'état rédox du vin, on a utilisé une pipette à électrodes, spécialement conçue, au moyen de laquelle on suit simultanément les changements de pH, de Eh, de la teneur en oxygène et de la conductibilité spécifique électrique du vin pendant l'échange d'ions. D'après le changement de la conductibilité spécifique il est facile de suivre l'échange d'ions et de noter le début du passage (« le saut ») des cations métalliques.

Grâce à cette méthode on a obtenu aussi une information complète sur l'essentiel des phénomènes d'oxydoréduction et de leurs facteurs. Nous avons pu prouver, que lors de l'emploi d'un échangeur, passé sous forme $H^+$ (Fig. 1), au moment du premier contact du vin avec l'échangeur, quand la démétallisation est au point maximal, la valeur du pH des échantillons traités est la plus basse. Respectivement, le potentiel rédox (Eh) des premières portions du vin traité est le plus élevé. Cette augmentation du potentiel rédox ne témoigne pas d'un déroulement de phénomènes oxydatifs, mais il est dû uniquement à la baisse du pH, par suite de l'échange cationique.

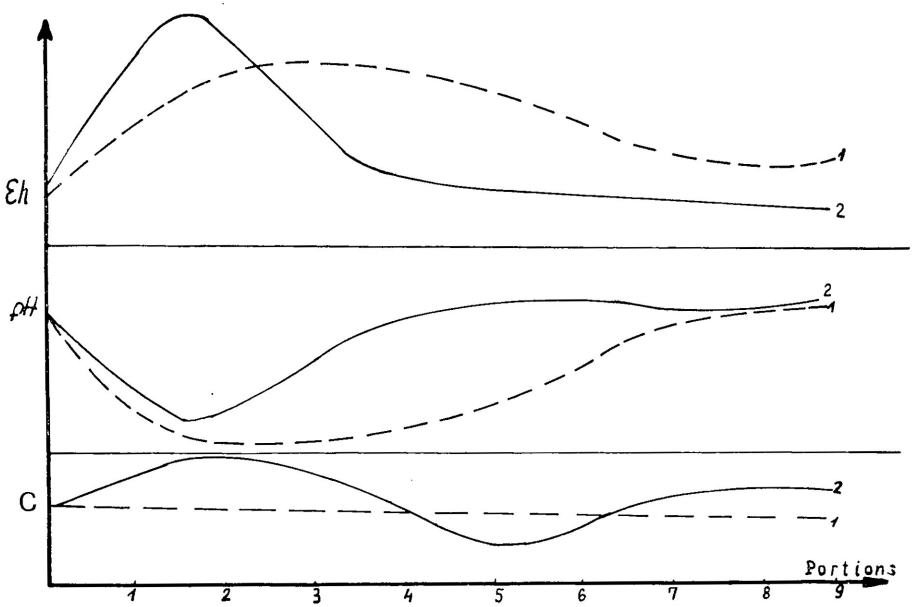



Fig. 1. — Evolution du Eh, du PH et de la conductibilité électrique (C) pendant le traitement des vins aux échangeurs Kastell C 300 (1) et Wofatite P (2).

La courbe montre qu'au cours du traitement, parallèlement à l'épuisement progressif de la capacité de l'échangeur, le pH du vin augmente peu à peu, tandis que les valeurs du potentiel rédox diminuent, se rapprochant de celles du témoin.

En ce qui concerne l'influence de l'oxygène de l'air sur l'évolution du potentiel rédox, on a constaté que les vins traités par les échangeurs d'ions absorbent une quantité minime d'oxygène atmosphérique. L'augmentation de la teneur en oxygène, en moyenne 0,3 mg par litre, est une valeur qui n'a pratiquement pas d'influence sur l'évolution du potentiel rédox des vins traités à l'air. Une augmentation dans ces mêmes limites,

et même plus considérable, serait observée de la même façon après emploi de la bentonite, du ferrocyanure de potassium ou autres moyens de stabilisation.

Dans ce cas les questions liées à l'oxydation des vins doivent être considérées en rapport avec l'influence des échangeurs cationiques expérimentés sur les principaux porteurs d'hydrogène et catalyseurs d'oxydation, comme par exemple le fer et le cuivre. Nous avons mentionné déjà, que suivant l'échangeur employé et la forme de régénération, ces deux cations métalliques sont éliminés du vin à un degré très poussé. Cette évolution dans la teneur en métaux lourds influence l'aptitude du vin à consommer de l'oxygène et de s'oxyder. Nos essais ont démontré que toutes choses égales, le vin non traité consomme de plus grandes quantités d'oxygène, par rapport au vin traité, respectivement 2,2 ml par litre et 0,5 mg par litre, grâce à la teneur réduite en cations de ce dernier vin. Dans les vins traités sont créées des conditions favorables pour une diminution accélérée du potentiel rédox, conformément à la teneur plus basse en hydrogène, ce qui fut prouvé par des essais de conservation des vins traités. Périodiquement on a mesuré le Eh et le pH et déterminé en même temps la teneur en oxygène et en substances aromatiques.

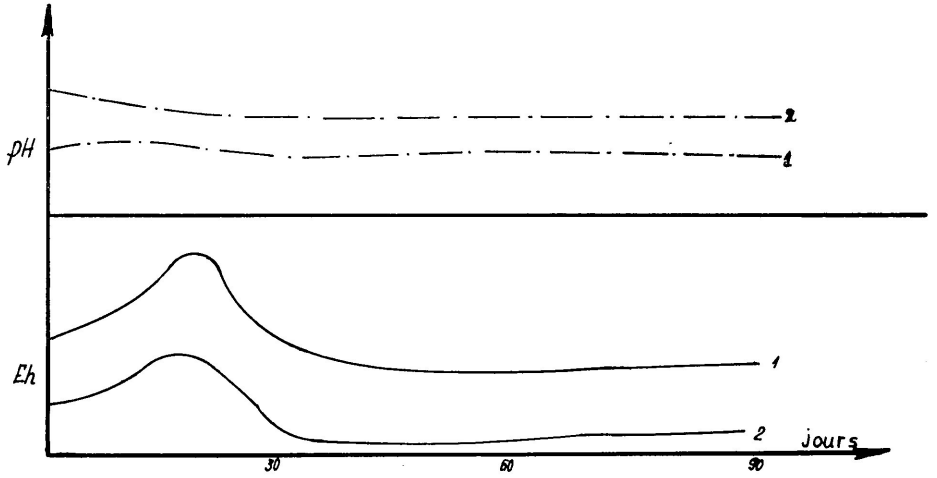



Fig. 2. — Evolution du pH et du Eh pendant la conservation du vin après traitement aux échangeurs d'ions (1) et dans le cas du vin témoin (2).

On voit (Fig. 2) qu'au début, après un traitement du vin rouge Gamza, se manifeste une augmentation du potentiel rédox d'environ 50 mV. Dans les vins blancs la tendance vers une augmentation du potentiel rédox se

manifeste un peu plus tard, l'augmentation dans les échantillons témoins étant d'environ 25 mV, tandis que dans les échantillons d'essai elle est de 60 mV.

Néanmoins, pendant une conservation plus longue, le potentiel rédox des échantillons traités et non traités diminue ainsi que la teneur en oxygène, ce qui est une loi commune de la conservation des vins en bouteilles.

L'essentiel dans ce cas est que le changement du potentiel rédox pendant la conservation des vins traités ne diffère pas beaucoup de celui des vins témoins, ce qui prouve que la stabilisation des vins aux échangeurs cationiques ne perturbe pas les phénomènes ultérieurs de la conservation en bouteille. Aussi pendant le traitement proprement dit, il n'y a pas de danger d'oxydation, qui entraverait la future évolution. Des précautions spéciales ne sont donc pas nécessaires pour prévenir l'oxydation.

## EVOLUTION DE LA COULEUR DES VINS ROUGES

A propos des changements survenus dans l'état du vin après son traitement aux échangeurs cationiques, il faut mentionner aussi l'évolution de la couleur.

Nous avons observé au cours de nos essais (Tableau V), que les vins traités par échangeurs cationiques ont apparemment une couleur rouge plus vive et plus prononcée, qui semble correspondre à une augmentation de couleur. Or les études chromatographiques de la matière colorante montrent que les résines enlèvent certaines matières colorantes du vin, quoique en quantités minimes. L'augmentation de l'intensité de la coloration est due au changement dans l'état des groupes chromophores des matières colorantes rouges à la suite de l'abaissement du pH lorsque l'échangeur est sous forme hydrogène. La forme mixte provoque un changement peu significatif, tandis que l'échangeur passé sous forme sodium n'a pas entraîné de modification.

## CONCLUSIONS

L'étude menée à l'Institut d'Œnologie de Sofia sur le traitement du vin aux échangeurs cationiques représente une contribution au problème de la stabilisation physico-chimique. Les résultats de ces études nous permettent de conclure que l'échange cationique représente un moyen puissant de traitement et de stabilisation des vins.

Nous rejoignons à ce sujet l'opinion de plusieurs auteurs qui, travaillant dans des conditions différentes, sont arrivés aux mêmes conclusions.

A la suite de ces travaux nous sommes persuadés que dans le développement vers une technologie moderne du vin, les échangeurs cationiques trouveront la place qui leur revient. Nous ferons enfin deux remarques d'ordre pratique qui découlent de nos travaux :

— Il est nécessaire de mener des études complémentaires afin de fixer d'une manière concrète les paramètres technologiques de traitement et de formuler les exigences vis-à-vis de la constitution des échangeurs d'ions destinés à des fins œnologiques.

— Parallèlement, il est indispensable de perfectionner la forme de régénération des échangeurs cationiques et les conditions de l'échange. Cela signifie qu'un nouvel appareillage plus perfectionné s'impose pour le traitement du vin.

Un effort est nécessaire à ce sujet pour que l'échange d'ions puisse jouer le rôle attendu d'un relèvement de la technicité dans la production moderne des vins.

Manuscrit reçu le 9 juin 1972.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

GANEVA Z., GORANOV L., LITCHEV V., 1967. Uber die Veränderung des Redoxpotentials der mit Kationenaustauscherharzen behandelten Weine. **Mitteilungen, 17,** 180-184.

GORANOV N., GAVENA Tz., LITCHEV V., 1965 Veränderung des Redoxpotentials der Weine bei Stabilisierung mit Kationenaustauscherharzen. **Mitteilungen, 15,** 135-139.

LITCHEV V., GORANOV N., GANEVA Tz., 1964. Elektrodensonde für Redoxpotentialmessung bei der Weinherstellung. **Mitteilungen, 14,** 140-144.

LITCHEV V., NIKOVA Z., MINKOV P., 1961. Beitrag zur Frage der Behandlung und Stabilisierung der Tafelweine mittels ionenaustauschenden Harzen. **Mitteilungen, 11,** 313-321.