

L'ÉLEVAGE EN BARRIQUE SUR LIES DES VINS ROUGES. INTERET DES OXYDATIONS EN CONDITIONS DE REDUCTION

Nicolas Vivas, Marie Françoise Nonier, Nathalie Vivas de Gaulejac

Tonnellerie Demptos détachée au Centre d'Etudes Structurales et d'Analyses des Molécules Organiques, CESAMO, Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération 33405 Talence

n.vivas@cesamo.u-bordeaux1.fr

Introduction

Les mécanismes d'oxydoréduction au cours de l'élevage des vins sont principalement régis par le rythme des apports d'oxygène. Les oxydations sont soit provoquées par l'oxygène de l'air à la faveur des soutirages, des ouillages ou de diverses opérations, soit lors de micro oxygénation en employant de l'oxygène pur diffusant lentement dans le vin à des doses pré-établies.

On connaît mieux aujourd'hui les différents effets de l'oxygène. On sait par exemple, en rouge, que les transformations provoquées sont indispensables à la stabilisation de la couleur des vins et à l'assouplissement des tanins. Mais à côté de l'action améliorante des oxydations, on ne peut pas négliger des effets indésirables. Dans le contexte international, le marché s'intéresse à des vins fruités, de couleurs fraîches et profondes et de tanins ronds, permettant aux vins d'être consommé précocement. Or, les oxydations provoquent souvent une baisse inéluctable des arômes de fruits et dans le même temps, en fonction de la fréquence et l'intensité des apports d'oxygène, la structure phénolique du vin ainsi que sa couleur peut évoluer prématurément : amaigrissement et sécheresse par précipitation des tanins les plus polymérisés, et évolution de la couleur vers des nuances tuilées par dégradation de la matière colorante. En fait, la problématique des élevages oxydatifs doit prendre en compte à la fois l'adaptation des doses d'oxygène au profil phénolique du vin concerné, ainsi que l'exploitation de substances réductrices permettant de limiter les effets pervers de l'oxygène, comme la destruction de la couleur et la perte des arômes fruités. Si nous devons résumer en peu de mots l'élevage des vins modernes nous choisirions "*les Oxydations en Conditions de Réduction*". On doit cependant reconnaître que ce concept présenté comme novateur n'est que le retour à d'anciennes pratiques qui préconisait des élevages précoces associés à un maintien prolongé sur lies de levure, dont la pratique Bourguignonne en a gardé l'usage.

Les lies de levures encore appelées lies fines, semblent donc jouer un rôle central dans l'élevage des rouges. Dans des travaux plus anciens, nous avons souligné l'intérêt d'une telle pratique, principalement pour ces apports en polysaccharides, participant aux caractères de rondeur et de gras des vins (Vivas *et al.*, 2001a et b). Déjà suspecté il y a quelques années, le rôle des composés azotés dans la régulation des phénomènes oxydatifs nous est apparu de première importance (Vivas *et al.*, 2003 ; Vivas *et al.*, 2004). Nous avons été confortés par les travaux de Lavigne-Cruège *et al.* (2003) ; montrant le rôle du glutathion dans la stabilité des molécules responsables des arômes fruités des vins blancs. D'autre part, dans le secteur de l'agroalimentaire, on connaît bien le rôle réducteur des acides aminés soufrés et des peptides et leur emploi dans la maîtrise des oxydations. Il paraît donc intéressant d'étudier les possibilités de maîtrise des oxydations en agissant non plus par des réducteurs classiques (SO₂, acide ascorbique) mais par des composés azotés pouvant provenir des réactions autolytiques des levures présentent dans les lies fraîches.

1.- Définition de l'oxydation ménagée, de l'oxydation couplée et des oxydations en condition de réduction

1.1.- Oxydation ménagée

L'oxydation ménagée est une caractéristique propre des élevages en barriques. On a simultanément un apport lent et continu d'oxygène, expliqué par la porosité du bois constituant les barriques et par l'apport d'ellagitanins, molécules très réactives participant en l'absence totale d'oxygène à l'élévation du potentiel d'oxydoréduction.

Le caractère poreux des barriques a largement été controversé par le passé. Mais actuellement grâce à la mise au point d'un appareillage spécifique il a été possible de lever définitivement le doute sur ce problème. Nous avons conçu un appareillage comprenant une double chambre. Une première en contact avec l'atmosphère extérieure ; une seconde en circuit fermé contenant de l'azote pur. Entre les deux, une pièce de bois positionnée dans le même sens que des douelles sur une barrique, fixée sur un porte-objet par une colle non poreuse. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par un système de joint torique et elle est contrôlée par la pose à la place de la pièce de bois d'une pièce en acier. Selon ce dispositif, l'oxygène, dosé par une électrode spécifique, qui apparaît au cours du temps dans la chambre contenant de l'azote provient d'un transfert direct de l'air ambiant de la première chambre au travers des fibres du bois. L'ensemble du dispositif fonctionnant à pression atmosphérique. On observe effectivement, sur la figure 1, que de l'oxygène s'accumule au cours du temps, représentant bien la démonstration de la porosité du bois ; mais aussi que les grains grossiers sont moins poreux que les grains serrés. Enfin l'épaisseur du bois agit sur la vitesse du transfert.

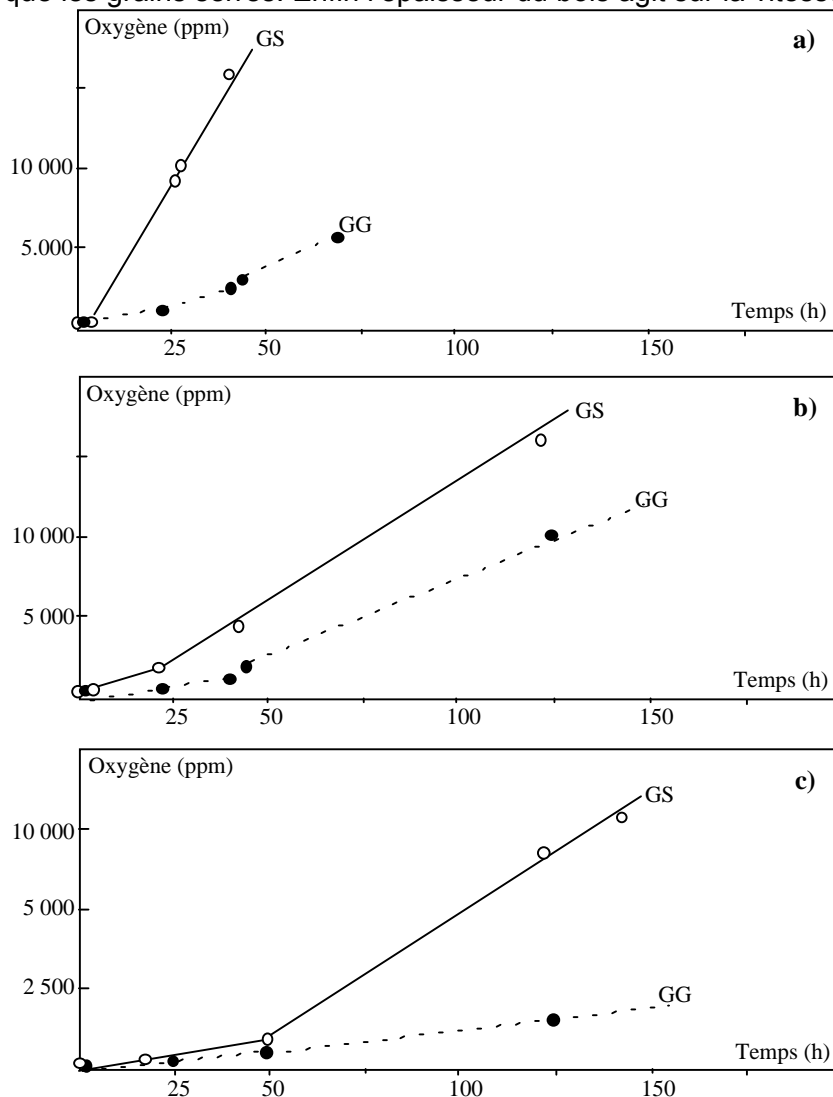


Figure 1 : Incidence du grain du bois et de son épaisseur sur la cinétique de transfert de l'oxygène (GS, grain serré ; GG grain grossier)
 a) 2 mm ; b) 4 mm ; c) 8 mm

Les ellagitanins sont des molécules très hydrosolubles qui passent aisément en solution dans le vin au cours de l'élevage en barriques neuves. La chauffe ne représente pas vraiment un facteur de diminution de leur concentration dans les vins puisque la zone d'imprégnation du vin

(8-12 mm) est supérieure à la zone d'influence de la chauffe (<5 mm). Ces tanins du bois sont, et de beaucoup, plus oxydables et des antiradicaux plus performants que les tanins du raisin. Ces propriétés leur confèrent des effets très particuliers (fig. 2) :

a) Les ellagitanins augmentent seuls le potentiel d'oxydoréduction sans nécessiter d'oxygène dissous (Fig. 2a). Ils rendent ainsi le milieu plus oxydable et favorisent l'ensemble des réactions d'oxydation.

b) Les ellagitanins en captant massivement les radicaux libres protègent les constituants du vin des effets brutaux d'une oxydation radicalaire (fig. 2b)

c) Les ellagitanins ont la capacité de capter l'oxygène pour l'investir dans de très nombreuses réactions. Ils possèdent une vitesse de consommation de l'oxygène très rapide, supérieure à celle des tanins du raisin (fig. 2c).

Ainsi ces diverses propriétés fondamentales conduisent à la dégradation des thiols nauséabonds et réduisent pour une part le caractère réduit des vins (fig. 2d). En outre, ils assurent une évolution favorable de la couleur en laissant une large part aux nuances rouges et mauve-bleu, donnant au vin une coloration plus intense, plus sombre et plus profonde (fig. 2e). Enfin, ils assurent grâce à la formation d'éthanal, consécutive à la consommation de l'oxygène, l'augmentation du degré de condensation des tanins du raisin diminuant leur astringence (fi. 2f).

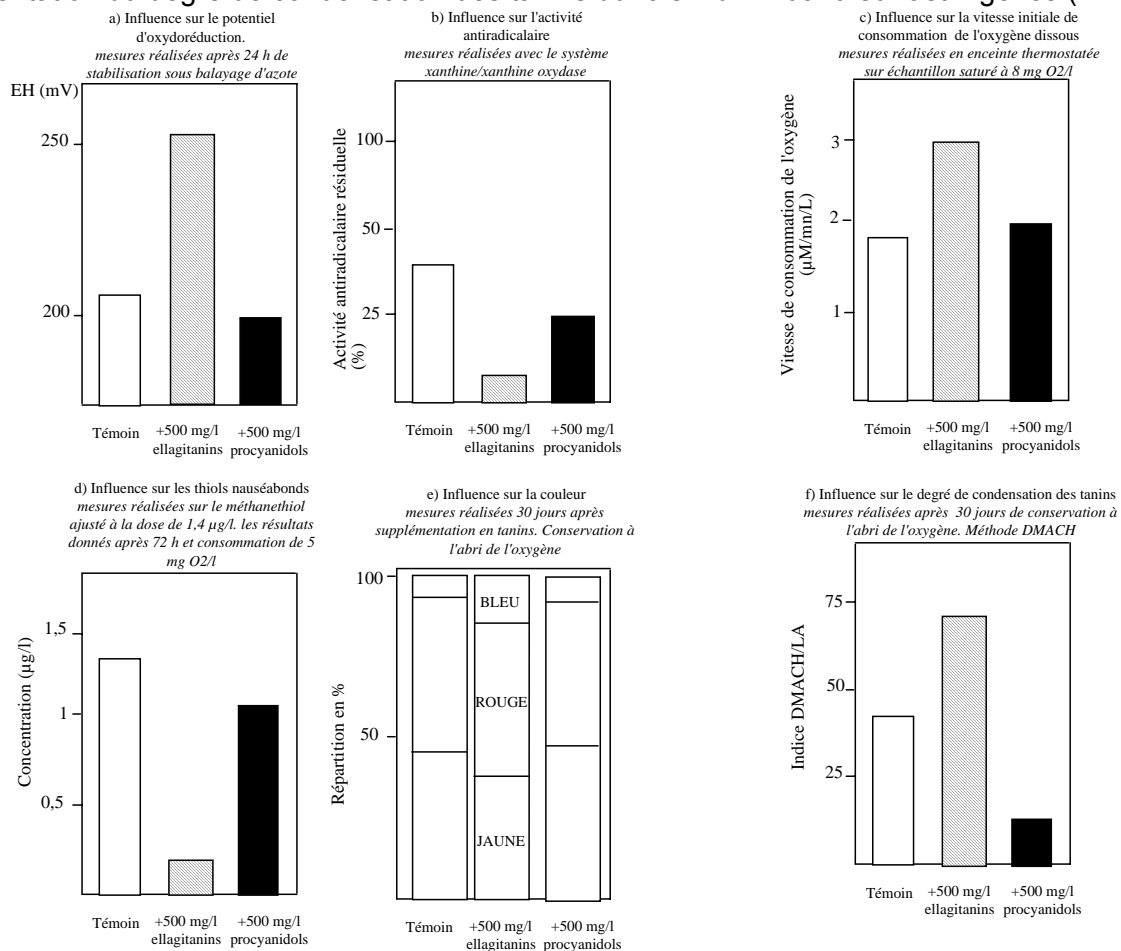


Figure 2 : Quelques propriétés remarquables des ellagitanins. Comparaison avec les proanthocyanidols du raisin. Expériences consuites dans un vin rouge de l'année (Merlot)

Sur le plan des équilibres redox, il est facile de saisir tout l'intérêt d'une oxydation dite ménagée. En particulier, elle permet d'atteindre des potentiels d'oxydoréduction d'équilibre plus élevés qu'en cuve inox ou béton de grande capacité (figure 3), grâce à cela le milieu est

constamment dans un état physico-chimique plutôt oxydatif ; le vin évolue alors sensiblement. Mais l'aspect le plus important est un mécanisme d'amortissement des effets des oxydations brutales. On remarque facilement qu'en condition d'oxydation ménagée, par rapport à un élevage réducteur strict, l'élévation du potentiel d'oxydoréduction à la suite d'un soutirage ou de tout autre apport d'oxygène est beaucoup plus limitée de sorte que la variation de EH entre état initial (syn. état d'équilibre) et état final (sur-oxydé) est plus petit et toujours en faveur de l'élevage en barrique (fig. 3). La richesse phénolique des vins agit en limitant l'élévation du EH et diminue sensiblement la valeur du ΔEH de 20 à 30 %. Sur le terrain nous avons généralement constaté des diminutions importantes de l'arôme variétal des vins, une évolution prématurée de la couleur vers les nuances jaunes et un amaigrissement des tanins lors de forte variation du EH et répété à plusieurs reprises. C'est donc bien dans la régularité des phénomènes oxydatifs que résident la qualité de l'élevage. Dans ce cas, on privilégie les effets favorables des oxydations c'est-à-dire structurantes et stabilisantes en minimisant l'impact négatif des dégradations oxydatives.

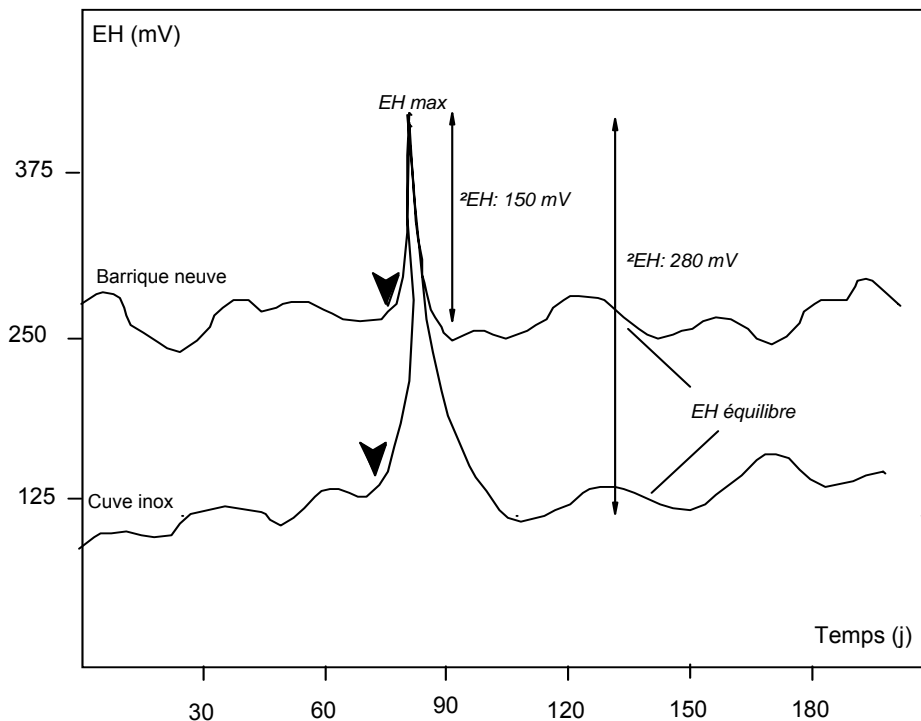


Figure 3.- Incidence du mode de logement des vins en cours d'élevage sur la variation du potentiel d'oxydoréduction (EH). Incidence d'un soutirage avec aération provoquant une quasi saturation en oxygène (flèche).

1.2.- L'oxydation couplée

Dans la réalité des faits, ce n'est pas exactement l'oxygène qui fait évoluer le vin, mais des formes activées qui agissent en cascade. On a d'abord la pénétration de l'oxygène dans le vin qui provoque par élévation du potentiel d'oxydoréduction l'activation des systèmes redox et des réactions d'oxydation. À ce stade des composés phénoliques (couple redox) s'autoxydent en passant de leur forme réduite à leur forme oxydée ; ces formes oxydées sont des quinones qui se polymérisent, en augmentant au moins dans un premier temps la couleur jaune des vins, avant de précipiter. Le résultat est la formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), qui peut peroxyder l'éthanol en éthanal et dans le cas où il se trouve en excès forme après réaction de Fenton un anion superoxyde ($\cdot OH$) qui peut alors oxyder des substances fragiles comme les

arômes de fruits ou les anthocyanes libres. L'ensemble du processus est résumé figure 4. Il convient de préciser que dans ce schéma général toute oxydation violente, toutes les fortes activations des couples redox du vin par élévation du EH ou toute production excessive de peroxyde d'hydrogène par rapport au besoin du vin en oxygène, conduit irrémédiablement à des phénomènes de dégradation.

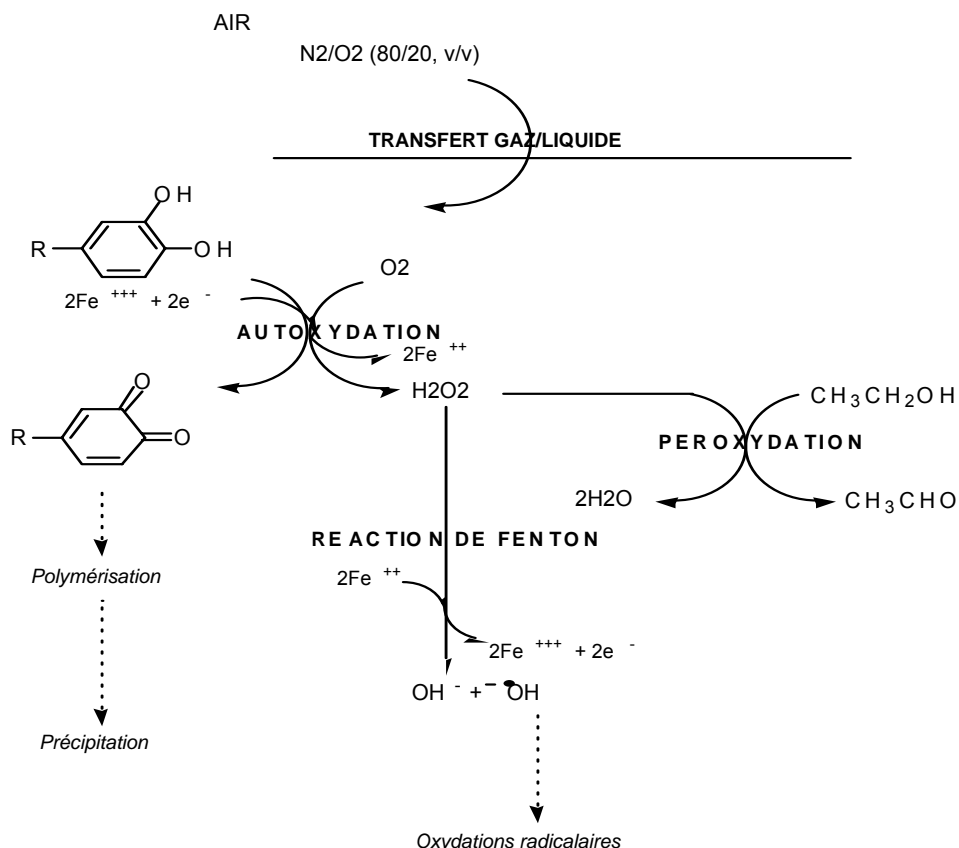


Figure 4.- Schéma simplifié des oxydations couplées dans les vins en présence d'oxygène et de cations métalliques catalyseurs.

L'éthanal produit, joue par la suite un rôle de premier plan dans la polymérisation des tanins et dans la stabilisation de la matière colorante. Sur un plan purement moléculaire, les modifications apportées par un élevage oxydatif se porte sur l'apparition de formes polymérisées des tanins et des anthocyanes intégrant l'éthanal comme pivot de condensation. On appelle cela en chimie des additions nucléophiles. Ces formes ne sont pas présentes dans le raisin ou dans des extraits frais de pellicules et de pépins ; c'est seulement à la faveur de la formation d'éthanal qu'on les retrouve. Principalement pendant la fermentation alcoolique et l'élevage oxydatif des vins. Nous donnons des exemples de ces structures figure 5.

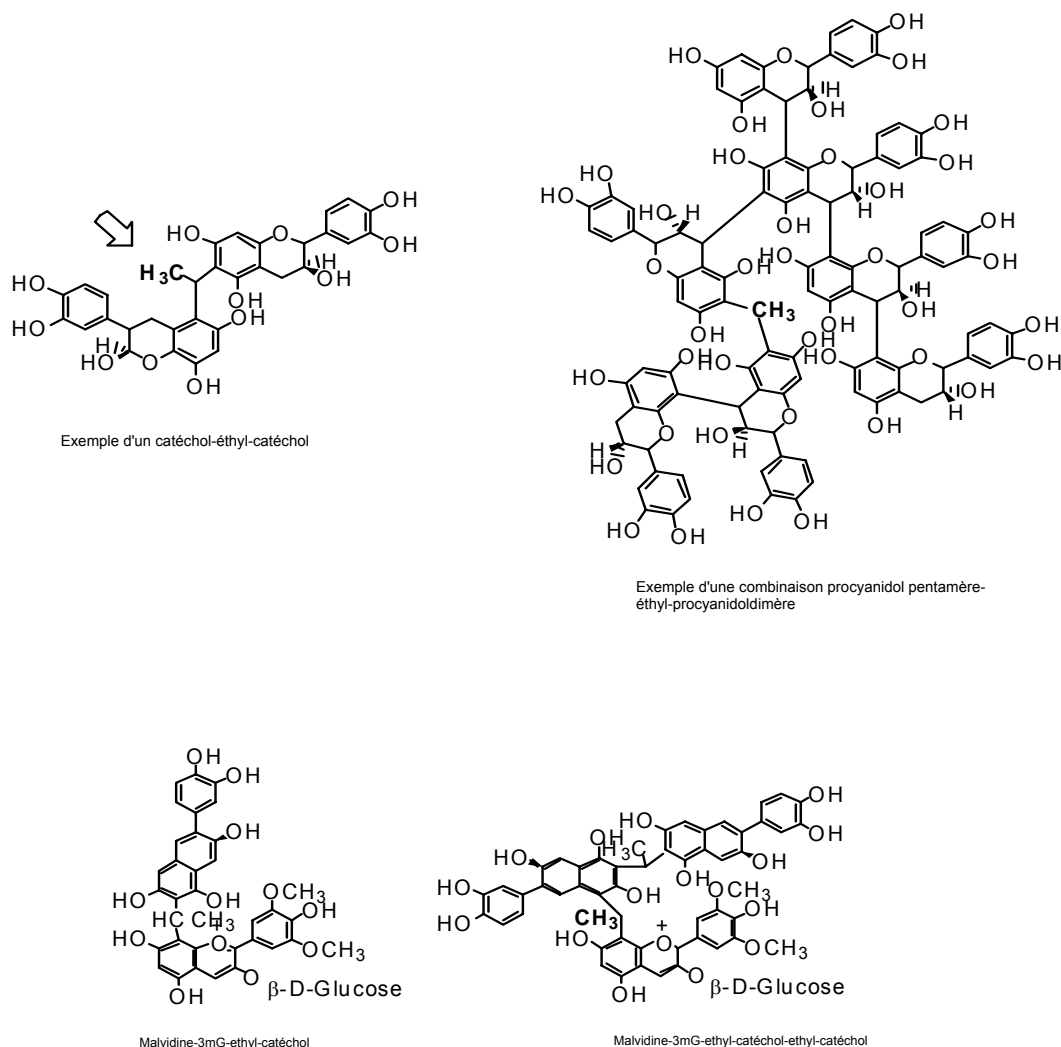


Figure 5.- Structure de combinaisons de polyphénols caractéristiques des vins ayant subi un élevage oxydatif : les adduits ethyl-flavanols, ethyl-proanthocyanidols et ethyl-anthocyanes. Présentation de quelques exemples

Au laboratoire, il est facile de mimer les réactions majeures ayant lieu lors d'un élevage oxydatif en ajoutant de l'éthanal en quantité variable. Afin de préciser le rôle de l'éthanal dans les modifications de la composition et de la structure des composés phénoliques des vins rouges, nous avons analysé une série d'échantillons issus du même lot de vin et supplémentés en éthanal. Nous avons composé 4 échantillons contenant différentes quantités d'éthanal : 0, 50, 100, 150 mg/l. Les analyses sont réalisées après 3 mois de conservation sous azote, à 20°C et à l'obscurité. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1.

	Ethanal ajouté (mg/l)			
	0	50	100	150
Ethanal consommé (mg/l)	0	32	87	128
d*	45	43	36	32
IC'#	0,52	0,71	0,47	0,38

Teinte†	0,66	0,7	0,88	0,87
Anthocyanes totales (mg/l)	248	94	26	28
Tanins totaux (LA) (g/l)	3,1	2,8	1,9	2
Indices (%) :				
Combinaisons TA	37	78	92	95
% de polyphénols non dialysables	14	26	36	34
* polyphénols totaux (D.O. 280 nm)				
# Intensité colorante (Σ 420, 520, 620 nm)				
† 420/520				

Tableau 1- Influence d'une supplémentation en éthanal sur les composés phénoliques des vins rouges. (Analyses réalisées après 3 mois)

La teneur en anthocyanes totales, dosées par décoloration au SO₂, diminue proportionnellement à la quantité d'éthanal ajouté. Au-delà de 100 mg/l d'éthanal, la teneur en anthocyanes atteint une valeur limite de l'ordre de 30 mg/l. Parallèlement à ce phénomène, on observe une augmentation du taux de combinaison tanins-anthocyanes, estimé par l'indice de pvpp ; le vin passe d'une couleur rouge claire à une couleur bleue/mauve sombre. À partir de 100 mg/l d'éthanal, la totalité des anthocyanes est engagée dans des structures complexes, plus stables. Les supplémentations en éthanal provoquent également une diminution importante du résultat du dosage des tanins, partiellement en relation avec la précipitation d'une partie des composés phénoliques. La diminution du taux de phénols totaux traduit bien ceci. La précipitation des tanins est provoquée par une augmentation de leur degré de condensation. Lorsque l'indice de polyphénols non dialysable atteint une valeur voisine de 35 une partie conséquente de tanins devient insoluble en milieu hydroalcoolique à 12% vol. d'éthanol. L'augmentation du degré de polymérisation des tanins du vin et la baisse de leur astringence est une voie normale d'un élevage oxydatif. On observe d'ailleurs sur des vins après élevage, pour une charge en polysaccharides comparables, que les vins ayant un taux de tanins polymérisés élevés sont aussi ceux qui sont les mieux jugés en dégustation (Fig. 6).

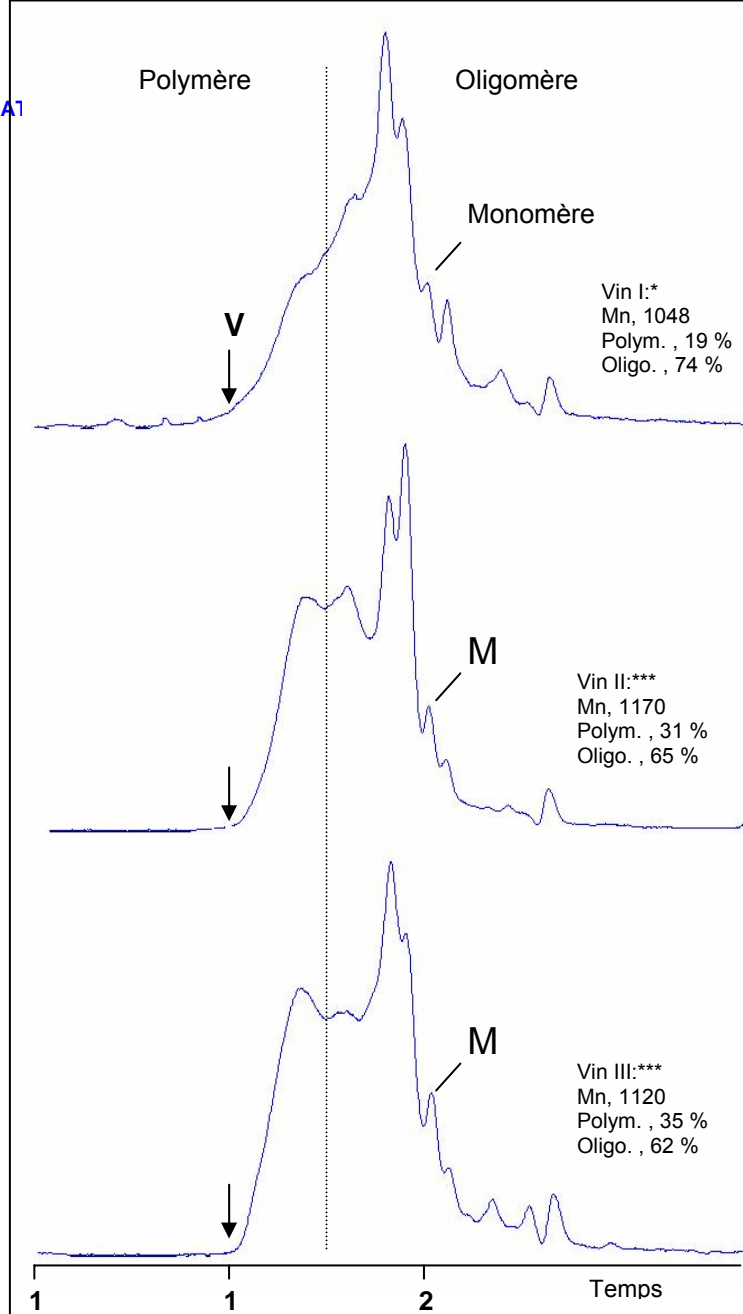


Figure 6 : Chromatogrammes d'exclusion stérique des proanthocyanidols totaux de différents vins rouges sous formes peracétylées (Mn masse moléculaire moyenne Da, Vo volume mort de la colonne). Les étoiles indiquent la qualité du vin jugé par dégustation (* faible, ** moyen, *** excellent)

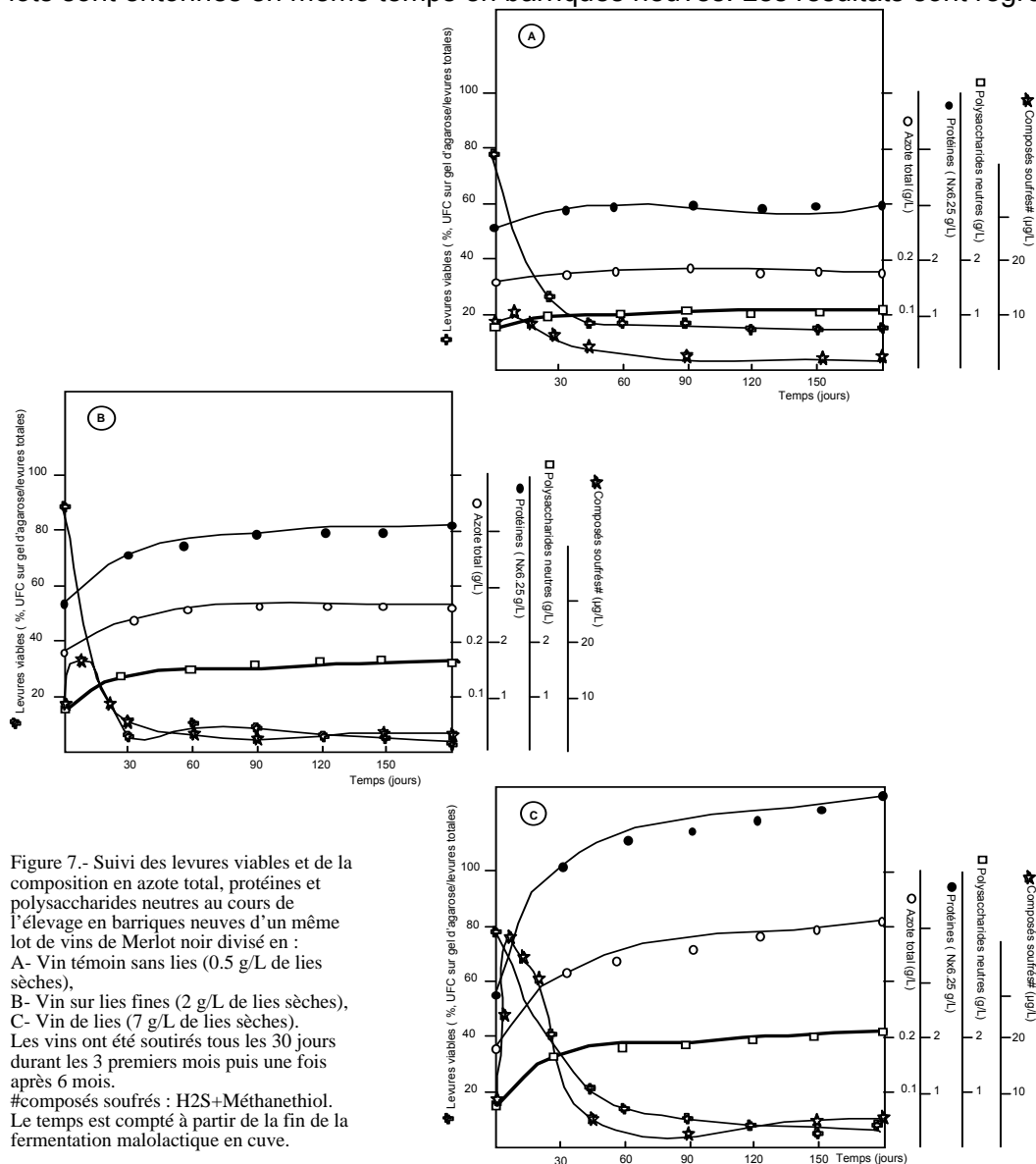
1.2.- Les oxydations en condition de réduction

On l'aura bien compris à la lecture des données présentées plus haut, la qualité d'une oxydation se conçoit en favorisant les mécanismes de stabilisation, permis par la production d'éthanal et en limitant le plus possible les phénomènes de dégradation. Ces derniers s'observent pour deux cas : Le premier correspond à des oxygénations brutales participant à l'élévation du potentiel d'oxydoréduction (ΔE_H important) et à l'activation des systèmes redox, l'oxydation est alors rapide et produit ces effets néfastes ; le second correspond à un apport d'oxygène trop important au regard de la richesse phénolique du vin et sa sensibilité à l'oxygène, l'excès de peroxyde d'hydrogène est alors transformé en radicaux libres et agit sur les substances les plus fragiles du vin. Donc dans le cadre de la préservation du fruité des vins et de la fraîcheur de leur couleur, il convient de favoriser, autant qu'il est possible, des

oxydations douces dont on compense les effets par un état de réduction proportionnel. La définition et la maîtrise technologiques de cet état font l'objet des chapitres suivants.

2.- Intérêts et apports de l'élevage sur lie des vins rouges

Nous avons conduit une expérimentation, permettant de suivre, dans le cas d'un élevage sur lies, l'évolution au cours du temps d'un certain nombre de composés. Il s'agit des polysaccharides neutres et des protéines issus des réactions d'autolyse des levures contenues dans les lies ; les composés soufrés issus des activités réductases des levures et responsables des odeurs de réduction. Nous avons comparé l'influence de différentes proportions de lies : un témoin sans lie contenant en fait 0.5 g/L de lies sèches, un vin sur lies fines contenant 2 g/L de lies sèches enfin un vin dit de lies élevées sur une forte proportion de lies (7 g/L). Les différents lots sont entonnés en même temps en barriques neuves. Les résultats sont regroupés figure 7.



Globalement, l'essentiel du processus d'autolyse se produit durant les 3 premiers mois, par la suite le phénomène est ralenti. Plus la proportion de lies est élevée et plus on retrouve de

colloïdes levuriens dans le vin (polysaccharides neutres et protéines). Un phénomène est intéressant à noter, il est en relation avec l'évolution des composés soufrés qui se forment au début de l'élevage lorsque les lies comportent encore des levures viables. La barrique neuve et la solubilisation des ellagitanins permettent ensuite la disparition de ces molécules et des défauts de réductions dont elles sont la cause, expliquant alors la chute brutale de leurs teneurs ; confirmant nos observations au laboratoire.

Les lies fines constituées essentiellement par des levures mortes, apportent aux vins des composés azotés présentant, au moins au laboratoire, un fort pouvoir réducteur. Elles agissent donc comme protecteur "antioxydant" à l'égard des effets négatifs des oxydations, sur des composés fragiles par exemple les arômes fruités des vins et la couleur sous la forme d'anthocyanes libres. L'apport en composés azotés se fait principalement à partir de lies jeunes, en début de phase autolytique. La réaction peut être favorisée par brassage régulier ou par ajout d'enzymes spécifiques à fortes doses. En effet, la plupart des préparations commerciales employées sont inhibées par les proanthocyanidols des vins ; alors des doses entre 5 et 7 g/hL permettent de compenser cela et d'assurer des transformations perceptibles et mesurables. Nos premiers résultats ont permis d'observer un ralentissement sensible de l'évolution de la couleur en condition oxydative, qui reste plus rouge avec une teinte plus faible qu'un témoin sans autolysat (Tableau 2). Sans en expliquer les effets nous avons noté une chute du potentiel d'oxydoréduction et de la vitesse instantanée de consommation de l'oxygène dissous (Tableau 3). Lors de dégustations comparatives, il a été confirmé que les vins conservaient toujours plus de caractère fruités. Une des explications mis en avant concerne l'effet des lies entrant en concurrence avec les substances oxydables des vins pour la consommation de l'oxygène (Fornairon *et al.*, 1999). Cependant les expériences conduites avec des fractions protéiques issues d'autolysats donnent des résultats assez comparables au maintien prolongé sur lies fines de levures (Vivas *et al.*, 2004). Il est donc très probable que, dans les autolysats, on retrouve des substances fortement réductrices. C'est actuellement vers ces considérations que notre équipe travaille. Il s'agit de préciser le rôle exact de ces substances sur des réactions d'oxydation de polyphénols et de déterminer la nature des formes les plus actives.

	Vin témoin		Vin + 10% autolysats		
	t0	t2mois		t2mois	
		O2	N2	O2	N2
Proanthocyanidols	3.4	3.2	3.5	2.8	3.1
Anthocyanidines	0.58	0.34	0.56	0.49	0.57
Intensité colorante ¹	0.69	0.72	0.71	0.89	0.73
Teinte ²	0.65	0.84	0.67	0.64	0.62
Protéines	1.8	1.6	1.9	2.5	2.7
Polysaccharides neutres	0.75	0.72	0.77	0.82	0.84
Indice DMACH ³	65	73	68	47	60
Pouvoir tannant (NTU/ml) ⁴	129	156	114	58	62

¹ d420+d520+d620, ² d420/d520, ³ Indice de polymérisation des tanins, ⁴ Indice d'astringence des tanins

Tableau 2 : Incidence de la supplémentation en autolysats de levures sur la composition et la qualité d'un vin rouge conservé en condition oxydative (O2) ou sous gaz inerte (N2). (Sauf indication contraire les résultats sont en g/l)

	Protéines solubles (g/l)	Vi (μ mole O ₂ /l/mn)	EH (mV)		
			Avant aération	après aération	après 10 jours
Témoin	2.4 \pm 0.2	32 \pm 7.4	125 \pm 20	360 \pm 27	185 \pm 38
Après conservation sur lies	13.6 \pm 2.3	36 \pm 6.8	48 \pm 16	174 \pm 32	97 \pm 23

Tableau 3 : Incidence de la conservation préalable d'un vin sur lies fraîches de levures sur sa teneur en protéines solubles, sa vitesse initiale de consommation de l'oxygène dissous (Vi) et le potentiel d'oxydoréduction (EH)

3.- Interprétation du mode d'action des colloïdes solubles issus de l'autolyse des levures

Les lies de levures cèdent au vin, en cours d'élevage, un certain nombre de matériaux cellulaires plus ou moins dégradés par voie enzymatique. Principalement on retrouve parmi les composés qui nous intéressent, des polysaccharides neutres solubles, des acides aminés, des peptides et des protéines stables. Les produits commerciaux issus de processus d'hydrolyses enzymatiques ou chimiques de levures produits en fermenteurs industriels, ont des compositions variables, mais présentent tous, l'ensemble de ces constituants.

3.1.- Les colloïdes glucidiques

Nous l'avons clairement montré figure 7 que le maintien sur lies de levure enrichit de façon importante en polysaccharides neutres les vins. Ces polymères par leur action d'enrobage sur les tanins diminuent la sensation de leur astringence. Dans un travail précédant nous en avons présenté les effets sur différents groupes de tanins du raisin et du vin (Vivas *et al.*, 2004).

Sur une protéine standard la BSA, nous pouvons suivre par néphélométrie la formation d'association tanins-protéines au cours du temps par apparition d'un trouble plus ou moins importante fonction de la réactivité du polyphénol testé. Sur ce principe, nous avons réalisé une courbe pour un extrait de procyanidols de pépins puis dans les mêmes conditions une courbe après supplémentation en polysaccharides totaux de levure, produits au laboratoire. Les résultats sont rassemblés figure 8. Des conclusions similaires ont été tirées d'un travail réalisé en Bourgogne sur des pinots noirs (Feuillat *et al.*, 2001). Enfin d'une portée plus générale, des résultats du même type sont obtenus sur d'autres polysaccharides végétaux par Mateus *et al.* (2004).

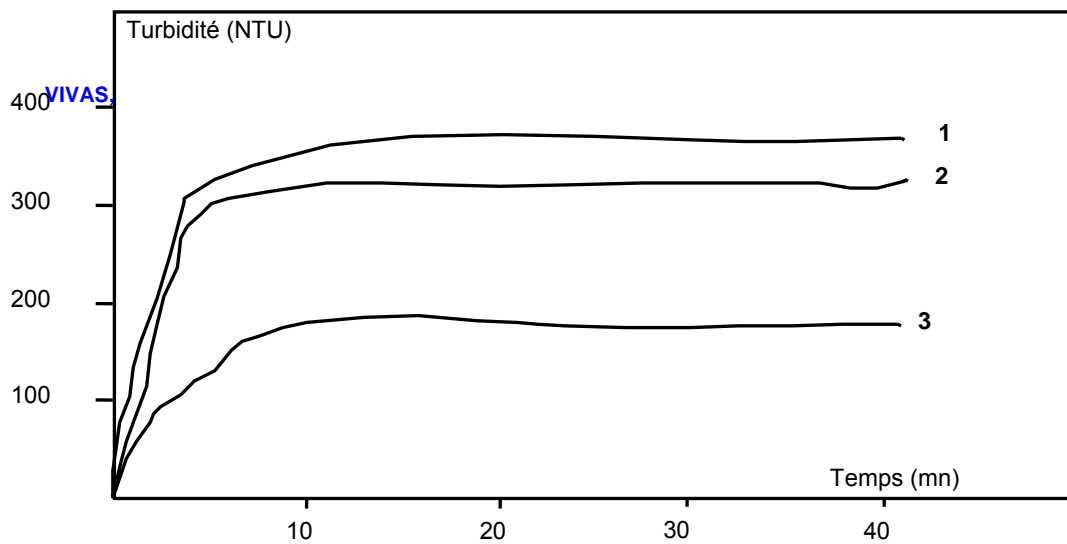


Figure 8 : Incidence de l'ajout de polysaccharides levuriens sur le développement du trouble d'une solution hydroalcoolique de procyanidols de pépins. Polysacch. de levure correspondent aux macromolécules précipitables à l'éthanol (1/9 v/v) produites dans un milieu synthétique de fermentation de *saccharomyces cerevisiae* (EG8C)

- 1- témoin (procyanidols de pépins 0,1 g/L et 0,08 g/L de BSA en solution hydroalcoolique à 12% vol.)
- 2- solution témoin contenant 150 mg/L de polysaccharides de levures
- 3- solution témoin contenant 1 g/L de polysaccharides de levures

3.2.- Les composés azotés

Lors d'un élevage sur lies traditionnelles il est possible de noter une augmentation progressive de la teneur en composés azotés totaux des vins (Figure 7). On retrouve principalement des acides aminés dont la cystéine, l'homocystéine représentant plusieurs dizaines de milligrammes par litre (Lavigne-Cruège *et al.*, 2000), un tripeptide abondant dans la levure le glutathion représentant plus ou moins une dizaine de milligrammes par litre (Lavigne-Cruège *et al.*, 2003), des peptides pouvant représenter jusqu'à plusieurs centaines de milligrammes par litre (Alexandre *et al.*, 2003) et des protéines pouvant atteindre le gramme par litre. On observe sur un vin supplémenté en autolysat levurien préparé au laboratoire, que l'enrichissement en azote total a permis de réguler les phénomènes oxydatifs (Tableau 4). En présence d'oxygène, par rapport au témoin, le vin contenant 10% d'autolysat a perdu beaucoup moins d'anthocyanes, la teinte n'a pas sensiblement varié et donc la couleur est restée rouge franche, l'astringence a diminué dans une large proportion probablement par apport de polysaccharides mais aussi sous l'effet des peptides conférant au vin de la sucrété et de la rondeur. Mais ce dernier aspect n'est que très récemment abordé dans un cadre œnologique. On sait par ailleurs, que dans le secteur alimentaire, certains peptides affectent significativement la perception gustative d'un produit. Leur rôle dans les vins n'est donc pas à exclure.

	Vin témoin			Vin + 10% autolysats	
	t0	t2mois		t2mois	
		O2	N2	O2	N2
Proanthocyanidols	3.4	3.2	3.5	2.8	3.1
Anthocyanidines	0.58	0.34	0.56	0.49	0.57
Intensité colorante ¹	0.69	0.72	0.71	0.89	0.73
Teinte ²	0.65	0.84	0.67	0.64	0.62
Protéines	1.8	1.6	1.9	2.5	2.7
Polysaccharides neutres	0.75	0.72	0.77	0.82	0.84
Indice DMACH ³	65	73	68	47	60
Pouvoir tannant (NTU/ml) ⁴	129	156	114	58	62

¹ d420+d520+d620

² d420/d520

³ Indice de polymérisation des tanins

⁴ Indice d'astringence des tanins

Tableau 4 : Incidence de la supplémentation en autolysats de levures sur la composition et la qualité d'un vin rouge conservé en condition oxydative (O2) ou sous gaz inerte (N2). (Sauf indication contraire les résultats sont en g/l)

Les acides aminés et particulièrement la cystéine et l'homocystéine jouent un rôle d'antioxydant très compétitif, puisque leur effet n'est pas subordonné à la valeur du pH et ils ne sont que très peu engagés dans des combinaisons. Le glutathion participe aussi comme régulateur des phénomènes oxydatifs. Au laboratoire, nous avons conduit une série d'expérience pour suivre l'influence du glutathion sur les composés phénoliques des vins rouges. Dans un premier temps, sur un échantillon de procyanidols de pépins, nous avons suivi au cours d'une oxydation l'évolution des formes oligomères et polymères (Figure 9).

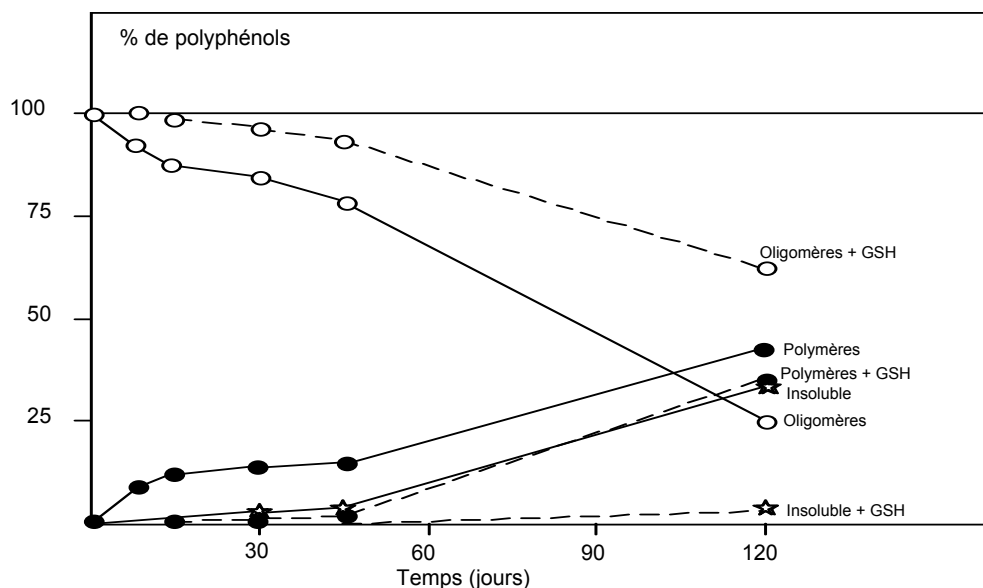


Figure 9 – Suivi au cours du temps de l'évolution des formes oligomères, polymères et de l'insoluble, d'un extrait de procyanidols, de pépins. Incidence de l'ajout de glutathion à la dose de 150 mg/L. L'expérience est conduite en solution hydroalcoolique modèle, en présence de Cuivre (1 mg/L) et aération hebdomadaire (+ 5mg/L). L'estimation de la proportion d'oligomères et de polymères est réalisée par chromatographie de tamisage moléculaire

On constate que le glutathion à forte dose ralentit nettement les réactions de polymérisation oxydatives et limite la formation de dépôts de tanins insolubles. Ensuite, dans un vin rouge léger, c'est-à-dire sensible à l'oxygène, après 3 mois de conservation sous air nous observons en présence de glutathion à des doses proches de celles des vins (20 mg/L) : d'une part une faible progression de la couleur jaune et d'autre part de la couleur bleue par rapport au témoin. Cela traduit un ralentissement des dégradations oxydatives, mais aussi une plus lente formation des combinaisons tanins/anthocyanes par l'intermédiaire de l'éthanal, absorbant dans le bleu à 620 nm (Tableau 5). Enfin, dans une dernière expérience nous avons comparé les courbes de titrage potentiométrique d'un vin élevé en barriques avec et sans lies ; un échantillon de la modalité sans lies est additionné de 100 mg/L de glutathion avant titrage. Les résultats sont

rassemblés figure 10 ; ils montrent une diminution de l'oxydabilité du vin qui demande, après élevage sur lies ou ajout de glutathion, de plus d'oxydant pour obtenir une courbe complète de titrage. Il semble donc bien que le glutathion agisse en ralentissant les réactions d'oxydation et préservant les vins des risques d'oxydation brutale.

	Témoïn			Avec glutathion		
	0	30	60 jours	0	30	60 jours
D.O. 420 nm	0.251	0.316	0.388	0.251	0.260	0.274
D.O. 520 nm	0.315	0.367	0.372	0.315	0.328	0.352
D.O. 620 nm	0.093	0.142	0.182	0.093	0.101	0.126
Teinte 420/520	0.79	0.86	1.04	0.79	0.79	0.77
Intensité colorante†	0.659	0.825	0.942	0.659	0.689	0.752
% D.O. 620 nm	14.1	17.2	19.0	14.1	14.6	16.7

† D.O. 420 + D.O. 520 + D.O. 620 nm

Tableau 5 : Influence de l'ajout de glutathion (20 mg/L) sur l'évolution de la couleur d'un vin rouge léger (conservation à l'obscurité en présence d'air à 20°C, 30 mg/L de SO₂ libre et 150 mg/L de NaF)

Conclusions

En œnologie, l'oxygène est présent à toutes les étapes de la vie du vin. Les réactions oxydatives consécutives à une aération provoquent des modifications de la structure des composés phénoliques, des influences sur la couleur et la stabilité des vins sont observées. Les ellagitanins qui se solubilisent dans les vins rouges, lors de l'élevage en barriques, participent aussi aux réactions d'oxydoréductions. Ces molécules rajoutées au vin provoquent une augmentation de la consommation de l'oxygène dissous, de la production des hydroperoxydes et de l'éthanal. Les lies par leur apport en composés azotés, lors du processus autolytique, participent à l'évolution oxydative des vins en jouant un rôle de réducteur, limitant l'impact de l'oxygène. Globalement, les vins élevés en conditions, oxydatives mais sous réduction, par l'apport abondant de lies ou de produits à bases de dérivés de levures, sont jugées plus aromatiques, plus équilibrés, plus ronds et gras, mais aussi plus fruité ; ce qui représente bien actuellement un critère de base dans l'appréciation de la valeur marchande des vins sur le marché international.

Références Bibliographiques

Alexandre H., Guilloux-Benatier M., Chassagne D., Charpentier C., Feuillat M. 2003. Les peptides du vin : Origine et impact. *In Œnologie 2003, Lonvaud-Funel A., de Revel G., Darriet Ph. (Eds.), Editions Tec&Doc, Paris, 512-514.*

Feuillat M., Escot S., Charpentier C. 2001. Elevage des vins rouges sur lies fine. Intérêt des interactions entre polysaccharides de levures et polyphénols du vin. *Revue Œnologue, 98, 17-18.*

Fornairon C., Mazauric J.P., Salmon J.M., Moutounet M. 1999. Observations sur la consommation de l'oxygène pendant l'élevage des vins sur lies. *J. Int. Sci. Vigne Vin (33)4: 79-86.*

Lavigne-Cruège V., Cutzanch I., Dubourdiou D. 2000. Interprétation chimique du vieillissement aromatique défectueux des vins blancs. Incidence des modalités d'élevage. In *Œnologie 99, Lonvaud-Funel A. (Ed.), Editions Tec&Doc, Paris, 433-438.*

Lavigne-Cruège V., Pons A., Choné X., Dubourdiou D. 2003. Rôle du glutathion sur l'évolution aromatique des vins blancs secs. In *Œnologie 2003, Lonvaud-Funel A., de Revel G., Darriet Ph. (Eds.), Editions Tec&Doc, Paris, 385-387.*

Mateus N., Carvalho E., Luis C., Freitas de V. 2004. Influence of the tannin structure on the disruption effect of carbohydrates on protein-tannin aggregates. *Analytica Chimica Acta, 513, 135-140.*

Vivas N., Vivas de Gaulejac N., Nonier M.F. Nedjma M. 2001a. Les phénomènes colloïdaux et l'intérêt des lies dans l'élevage des vins rouges : Une nouvelle approche technologique et méthodologique. 1^o partie- Méthodes traditionnelles d'élevage sur lie destinés aux vins en fûts. *Revue Fr. œnologie, 189, 33-38.*

Vivas N., Vivas de Gaulejac N., Nonier M.F. Nedjma M. 2001b. Les phénomènes colloïdaux et l'intérêt des lies dans l'élevage des vins rouges : Une nouvelle approche technologique et méthodologique. 2^o partie- Méthodes destinés aux élevages en cuves de grandes capacité. *Revue Fr. œnologie, 190, 32-35*

Vivas N., Vivas de Gaulejac N., Nonier M.F. 2003. Intégration des notions de charge macromoléculaire et de structure colloïdale dans la conduite de l'élevage des vins rouges : incidence sur l'aptitude à l'oxydation et les caractères gustatifs des tanins. 1^{ère} partie- Observations préliminaires, définition et évaluation de l'état colloïdal des vins rouges, *Revue Fr. d'œnologie, 203, 16-21.*

Vivas N., Vivas de Gaulejac N., Nonier M.F. 2004. Intégration des notions de charge macromoléculaire et de structure colloïdale dans la conduite de l'élevage des vins rouges : incidence sur l'aptitude à l'oxydation et les caractères gustatifs des tanins. 2^{ème} partie- Interprétation et perspective technologique, *Revue Fr. d'œnologie, 207, 29-34.*