

TRAITÉ D'ŒNOLOGIE

TOME 2

- Chimie du vin
- Stabilisation
et traitements

7^e édition

LA VIGNE

DUNOD

Tout le catalogue sur
www.dunod.com



ÉDITEUR DE SAVOIRS

Photo de couverture : © BigWest1 – istockphoto.com

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 1998, 2004, 2012, 2017

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-076561-4

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	XV
Préface de la cinquième édition	XVII
Préface de la quatrième édition	XIX
Remarques concernant l'expression de certains paramètres de la constitution des moûts et des vins	XXIII

A

Chimie du vin

1 • Les acides organiques du vin	3
1.1 Introduction	3
1.2 Les principaux acides organiques	3
1.2.1 La configuration stérique des acides organiques	3
1.2.2 Les acides organiques du raisin	3
1.2.3 Les acides organiques de fermentation	6
1.3 Les différentes formes d'acidité	8
1.3.1 L'acidité totale	9
1.3.2 L'acidité volatile	10
1.3.3 L'acidité fixe	10
1.4 La notion de pH et ses applications	11
1.4.1 Définition	11
1.4.2 L'expression du pH des vins	12
1.4.3 La capacité « tampon » des moûts et des vins	13
1.4.4 L'application du pouvoir tampon à l'acidification et à la désacidification des vins	22
1.5 Le mécanisme et la prévision de la précipitation des sels de l'acide tartrique	27
1.5.1 Principe	27
1.5.2 La cristallisation et la précipitation des sels de l'acide tartrique	32
1.5.3 L'utilisation de la conductivité électrique pour le suivi des précipitations tartriques	34

1.6 Les tests de prévision de la stabilité des vins	35
1.6.1 Le test au réfrigérateur	35
1.6.2 Le test « mini-contact »	35
1.6.3 Le test de Wurdig et la notion de température de saturation du vin	38
1.6.4 La relation entre la température de saturation et la température de stabilisation d'un vin	41
1.6.5 L'application industrielle de la relation entre les températures de saturation et de stabilité d'un vin	45
1.6.6 Utilisation du logiciel de calcul Mextar®	46
1.7 La prévention de la précipitation des sels de l'acide tartrique	46
1.7.1 Introduction	46
1.7.2 La stabilisation par le froid de longue durée, sans ensemencement avec des cristaux de tartre	46
1.7.3 La stabilisation par le froid de courte durée. Procédé par contact statique	47
1.7.4 La stabilisation par le froid de courte durée. Le procédé par contact en régime dynamique continu	48
1.7.5 La prévention contre les troubles de tartrate de calcium	50
1.7.6 L'utilisation de l'acide métatartrique	51
1.7.7 L'utilisation des mannoprotéines de levures	55
1.7.8 L'utilisation de la carboxyméthylcellulose	59
2 • Les alcools et les autres produits volatils	65
2.1 L'alcool éthylique ou éthanol	65
2.2 Les autres alcools simples	67
2.2.1 L'alcool méthylique	67
2.2.2 Les alcools supérieurs d'origine fermentaire	68
2.2.3 Les alcools divers	70
2.3 Les polyols	71
2.3.1 Le glycérol, polyol en C3	71
2.3.2 Le 2,3-butanediol et l'érythritol, polyols en C4	72
2.3.3 L'arabitol, polyol en C5	73
2.3.4 Le mannitol, le sorbitol et le mésoinositol, polyols en C6	73
2.4 Les acides gras de la série aliphatique	74
2.5 Les esters	75
2.5.1 L'acétate d'éthyle	75
2.5.2 Les esters éthyliques d'acides gras et les acétates d'alcools supérieurs	76
2.5.3 Les esters éthyliques d'acides substitués	77
2.5.4 Les esters d'origine chimique	79
2.6 Les autres composés	80
2.6.1 Les composés carbonylés (aldéhydes et cétones)	80
2.6.2 Les acétals	82
2.6.3 Les lactones	83
3 • Les glucides	87
3.1 Introduction	87
3.2 Le glucose et le fructose	88
3.2.1 Leur présence dans le raisin et le vin	88
3.2.2 Leur structure chimique	89

3.3 Les autres sucres	92
3.3.1 Les oses simples	92
3.3.2 Les diholosides	94
3.4 Les propriétés chimiques des sucres	95
3.4.1 Les propriétés spécifiques	95
3.4.2 La réduction des liqueurs cupriques alcalines (liqueurs de Fehling)	97
3.4.3 L'addition de la phénylhydrazine pour l'identification chimique	97
3.4.4 Les réactions de méthylation et d'acétylation conduisant à des dérivés volatils identifiables par chromatographie en phase gazeuse	98
3.5 Les dérivés des sucres	99
3.5.1 Les hétérosides	99
3.5.2 Les produits d'oxydation	101
3.6 Les substances pectiques provenant du raisin	101
3.6.1 La terminologie et la composition en monomères des substances pectiques	101
3.6.2 L'évolution des polysaccharides totaux du moût au cours de la maturation	103
3.6.3 Les structures moléculaires des substances pectiques du moût	104
3.6.4 Les structures moléculaires des substances pectiques du vin	108
3.6.5 L'incidence des substances pectiques sur les propriétés du vin	109
3.7 Les polysaccharides exocellulaires des micro-organismes	110
3.7.1 Les polysaccharides exocellulaires des levures	110
3.7.2 Les polysaccharides de <i>Botrytis cinerea</i>	114
3.7.3 Les polysaccharides de la « maladie de la graisse »	116
3.7.4 Les polysaccharides des bactéries participant à la fermentation malolactique	117
4 • L'extrait sec et les matières minérales	121
4.1 Introduction	121
4.2 L'extrait sec	122
4.3 Les cendres	124
4.2.1 L'obtention des cendres	124
4.3.2 L'alcalinité des cendres	124
4.4 Les anions minéraux	125
4.5 Les cations minéraux	126
4.6 Le fer et le mécanisme de la casse ferrique	127
4.6.1 La présence et l'état du fer dans le vin	127
4.6.2 Le mécanisme de la casse ferrique	128
4.6.3 Le traitement avec l'acide citrique et la gomme arabique	131
4.6.4 Le traitement avec l'acide ascorbique	131
4.6.5 Le traitement avec le ferrocyanure de potassium	131
4.6.6 Le traitement avec le phytate de calcium	134
4.7 Le cuivre et la casse cuivrique	135
4.7.1 La présence et l'état du cuivre dans le vin	135
4.7.2 Le mécanisme de la casse cuivrique	136
4.7.3 La prévention de la casse cuivrique	137
4.8 Les métaux lourds	139
4.8.1 Définition	139
4.8.2 L'arsenic	140
4.8.3 Le cadmium	140

4.8.4	Le mercure	140
4.8.5	Le plomb	141
4.8.6	Le zinc	143
5	• Les substances azotées	145
5.1	Introduction	145
5.2	Les différentes formes d'azote	145
5.2.1	L'azote total	145
5.2.2	L'azote minéral	146
5.2.3	Les différentes formes d'azote organique	147
5.3	Les acides aminés	150
5.3.1	Leur structure	150
5.3.2	Leur présence dans les moûts et les vins	151
5.3.3	Les oligopeptides	154
5.4	Les formes diverses d'azote	155
5.4.1	L'urée	155
5.4.2	Le carbamate d'éthyle	156
5.4.3	Les amines biogènes	158
5.5	Les protéines et la casse protéique	161
5.5.1	Les protéines	161
5.5.2	Le mécanisme de la casse protéique	167
5.5.3	Les facteurs d'enrichissement des moûts en protéines	167
5.5.4	Les tests de stabilité protéique	170
5.6	La prévention de la casse protéique	172
5.6.1	Le principe des traitements de stabilisation vis-à-vis de la casse protéique	172
5.6.2	L'emploi des bentonites pour l'élimination des protéines	172
5.6.3	Les tentatives de remplacement du traitement à la bentonite	174
5.6.4	La stabilisation protéique des vins blancs au cours de leur élevage sur lies	175
6	• Les composés phénoliques	183
6.1	Introduction	183
6.2	La nature des substances	183
6.2.1	Les acides phénols et leurs dérivés	183
6.2.2	Les flavonoïdes	186
6.2.3	Les anthocyanes	188
6.2.4	Les tanins	191
6.3	Les propriétés chimiques des anthocyanes et des tanins	197
6.3.1	Les propriétés des phénols	197
6.3.2	Les équilibres des anthocyanes en fonction du pH et du SO ₂	198
6.3.3	Les réactions de dégradation des anthocyanes	204
6.3.4	Les réactions des tanins avec des polymères protéiques et glucidiques	206
6.3.5	La formation de carbocations à partir des procyanidines	208
6.3.6	Les réactions d'oxydation des procyanidines	210
6.3.7	Les réactions de polymérisation des procyanidines	212
6.3.8	La réaction de copigmentation des anthocyanes	215
6.3.9	Les réactions des composés à double liaison polarisée avec les anthocyanes	217
6.3.10	Les réactions de condensation des anthocyanes et des tanins	218

6.4 Le dosage des anthocyanes et des tanins.	
Les propriétés organoleptiques	223
6.4.1 L'évaluation du contenu phénolique des vins rouges et des vins blancs	223
6.4.2 Le dosage des anthocyanes	224
6.4.3 Le dosage des tanins	226
6.4.4 L'appréciation des caractéristiques des tanins	228
6.4.5 L'étude de la couleur des vins	230
6.4.6 Le fractionnement des composés phénoliques des raisins et des vins	232
6.4.7 Les propriétés organoleptiques des composés phénoliques des vins rouges	234
6.5 L'évolution des anthocyanes et des tanins au cours de la maturation du raisin	239
6.5.1 La localisation des différents composés phénoliques dans le raisin	239
6.5.2 L'évolution des tanins et des anthocyanes au cours de la maturation du raisin	240
6.5.3 La notion de maturité phénolique	247
6.5.4 Les méthodes de mesure de la maturité phénolique	249
6.6 L'extraction des tanins et des anthocyanes au cours de la vinification	251
6.6.1 L'extraction des pigments pendant la cuvaision	251
6.6.2 L'influence de différents facteurs. L'adaptation de la vinification	253
6.7 Les réactions chimiques intervenant au cours de l'élevage et du vieillissement	255
6.7.1 Les réactions impliquant surtout les anthocyanes. L'incidence sur la couleur	255
6.7.2 Les réactions impliquant surtout les tanins. L'incidence sur la saveur	257
6.7.3 Les interventions au cours de l'élevage et du vieillissement du vin	258
6.8 La précipitation de la matière colorante (la stabilité de la couleur)	260
6.8.1 La précipitation de la matière colorante des vins jeunes	260
6.8.2 La précipitation de la matière colorante des vins vieux	262
6.9 L'origine de la couleur des vins blancs	262
6.9.1 Les composés phénoliques des vins blancs	262
6.9.2 La contribution des différents constituants à la couleur des vins blancs	264
7 • L'arôme des cépages	271
7.1 Introduction sur l'arôme des cépages	271
7.1.1 Quelques données générales sur l'arôme des vins	271
7.1.2 Les composés de l'arôme variétal	272
7.2 Les composés terpéniques	273
7.2.1 Les différents terpènes odorants	273
7.2.2 Les mécanismes impliqués dans la composition monoterpénique du raisin et du vin	277
7.2.3 Les formes glycosylées des terpénols volatils	279
7.2.4 L'exploitation du potentiel aromatique glycosylé du raisin	281
7.3 Les dérivés norisoprénoïdes	281
7.3.1 Les dérivés C13-norisoprénoïdes odorants	281
7.3.2 Les précurseurs des dérivés C13-norisoprénoïdes	284
7.4 Les méthoxy-pyrazines	285
7.5 Les composés soufrés possédant une fonction thiol	289
7.5.1 Les thiols volatils odorants intervenant dans l'arôme variétal des vins	289
7.5.2 Les précurseurs des thiols volatils variétaux	294

7.5.3	La libération des thiols volatils à partir des formes précurseurs au cours de la fermentation alcoolique	297
7.5.4	Les thiols volatils non variétaux apparaissant au cours de l'élevage des vins ou formés au cours de la fermentation alcoolique	298
7.6	Furanones	300
7.7	Lactones	301
7.8	L'arôme des espèces américaines	304

B

Stabilisation et traitements des vins

8 •	La nature chimique, l'origine et les conséquences des principaux défauts organoleptiques	315
8.1	Introduction	315
8.2	Les défauts oxydatifs	317
8.2.1	Le rôle de l'oxydation	317
8.2.2	La capacité tampon d'oxydation	318
8.2.3	L'apparition de l'évent	319
8.3	L'incidence des différentes formes d'altérations bactériennes	321
8.3.1	La formation d'acidité volatile par les bactéries	321
8.3.2	Les altérations par les bactéries lactiques	322
8.3.3	Les altérations par les bactéries acétiques	325
8.3.4	La contamination par les levures mycodermiques (la fleur)	327
8.4	L'origine microbiologique et les propriétés des phénols volatils	328
8.4.1	Les phénols volatils responsables de certaines déviations olfactives de type « phénolé » des vins	328
8.4.2	Les mécanismes enzymatiques de la production des vinyl-phénols par <i>S. cerevisiae</i>	332
8.4.3	L'influence de certains paramètres de la vinification sur la teneur en vinyl-phénols des vins blancs	333
8.4.4	Les circonstances et la fréquence d'apparition des éthyl-phénols dans les vins rouges	337
8.4.5	L'origine microbiologique et la voie de synthèse des éthyl-phénols dans les vins rouges	338
8.4.6	L'incidence des conditions d'élevage des vins rouges sur leur teneur en éthyl-phénols	342
8.5	Les goûts de bouchon	345
8.5.1	La contamination du vin par le liège	345
8.5.2	La contamination du vin dans les locaux de stockage	351
8.6	La présence de dérivés soufrés et les odeurs de réduction	353
8.6.1	Introduction	353
8.6.2	Les composés soufrés volatils issus du métabolisme levurien	354
8.6.3	L'origine phytosanitaire de produits soufrés volatils	360

8.6.4	L'origine thermique de produits soufrés volatils	363
8.6.5	L'origine photochimique de produits soufrés volatils	365
8.7	Le vieillissement aromatique prématuré des vins	368
8.7.1	Le vieillissement prématuré des vins blancs	368
8.7.2	Le vieillissement prématuré des vins rouges	372
8.8	Les défauts organoleptiques associés à des raisins atteints par diverses formes de pourriture	374
8.8.1	La nature des défauts	374
8.8.2	La (-)-géosmine, composé responsable du principal défaut terreux	374
8.8.3	Autres défauts associés au développement de la pourriture sur la vendange	378
8.9	Les défauts divers	381
8.9.1	La dégradation de l'acide sorbique et l'« odeur de géranium »	381
8.9.2	Le « goût de souris »	382
8.9.3	Le « goût d'amande amère » provoqué par un matériau au contact du vin	382
8.9.4	L'élimination des défauts organoleptiques	383
9	• La notion de limpidité et les phénomènes colloïdaux	389
9.1	La limpidité et la stabilité de la limpidité	389
9.1.1	Les problèmes liés à la limpidité	389
9.1.2	L'observation de la limpidité	390
9.2	L'état colloïdal	392
9.2.1	La classification des systèmes dispersés	392
9.2.2	Les différents types de colloïdes	393
9.2.3	Les propriétés des colloïdes	394
9.2.4	Les charges électriques des particules colloïdales	395
9.3	La réactivité des colloïdes	396
9.3.1	La stabilité et la floculation des colloïdes	396
9.3.2	La stabilité et la floculation des colloïdes macromoléculaires	398
9.3.3	La floculation mutuelle des colloïdes	400
9.3.4	Les phénomènes d'adsorption	401
9.4	Les colloïdes protecteurs et le traitement à la gomme arabique	402
9.4.1	La nature et les propriétés des colloïdes protecteurs	402
9.4.2	Les colloïdes protecteurs naturels du vin	404
9.4.3	L'emploi de la gomme arabique pour la stabilisation de la limpidité	405
10	• Les traitements de clarification et de stabilisation.	
	Le collage des vins	409
10.1	Les traitements des vins	409
10.2	La sédimentation des particules en suspension	412
10.2.1	Les conditions de la sédimentation	412
10.2.2	Les facteurs influençant la formation de dépôts	413
10.3	Le rôle et la pratique du soutirage	414
10.3.1	Le rôle du soutirage	414
10.3.2	La fréquence des soutirages	414
10.3.3	La pratique du soutirage	415

10.4 La théorie du collage par les protéines	418
10.4.1 Les travaux anciens	418
10.4.2 La mesure des charges des particules impliquées dans le collage	420
10.4.3 L'application au collage des vins	424
10.5 Les interactions tanins-protéines	427
10.5.1 La nature des interactions tanins-protéines	427
10.5.2 L'influence du milieu sur les interactions tanins-protéines	428
10.6 L'incidence du collage sur les caractéristiques du vin	
La notion de surcollage	430
10.6.1 L'incidence du collage sur les caractéristiques phénoliques du vin	430
10.6.2 L'incidence aromatique du collage	430
10.6.3 Le surcollage	430
10.7 Les produits utilisés pour le collage	432
10.7.1 Les colles protéiques	432
10.7.2 Les gélatines	433
10.7.3 La colle de poisson ou ichtyocolle	434
10.7.4 L'albumine et le blanc d'œuf	434
10.7.5 Le lait et la caséine	435
10.7.6 Les protéines d'origine végétale	436
10.7.7 Les alginates alcalins	437
10.7.8 Le rôle des tanins œnologiques dans le collage	438
10.8 La pratique du collage	439
10.8.1 L'essai préalable	439
10.8.2 Le mode opératoire du collage	441
10.9 Le traitement à la bentonite	443
10.9.1 La structure de la bentonite	443
10.9.2 Les caractéristiques physico-chimiques des bentonites	445
10.9.3 L'utilisation de la bentonite pour le traitement des vins	446
10.9.4 La pratique du traitement à la bentonite	447
10.10 Les traitements de clarifications divers	448
10.10.1 Les propriétés des sols de silice (Siligel, Klebosol)	448
10.10.2 L'utilisation des sols de silice en œnologie	449
10.10.3 Le traitement avec la polyvinylpyrrolidone (PVPP)	450
11 • La clarification des vins par filtration et centrifugation	455
11.1 Le principe de la filtration	455
11.2 Les lois de la filtration	457
11.2.1 Introduction	457
11.2.2 La filtration avec colmatage brusque des pores	458
11.2.3 La filtration avec colmatage progressif des pores	458
11.2.4 La filtration sur gâteau	459
11.2.5 La filtration avec colmatage intermédiaire des pores	460
11.3 Les méthodes d'appréciation de la qualité des clarifications	460
11.3.1 La mesure de la turbidité	460
11.3.2 La détermination de la teneur en matière solide	461
11.3.3 Le comptage des particules	461
11.3.4 Les contrôles microbiologiques	461

11.4 Les matériaux et les adjuvants de la filtration	463
11.4.1 Propriétés	463
11.4.2 La cellulose	464
11.4.3 Les diatomées	465
11.4.4 Les perlites	466
11.4.5 Les plaques filtrantes et les modules lenticulaires	466
11.4.6 Les membranes	467
11.5 Le fonctionnement des couches filtrantes	469
11.5.1 Les mécanismes de la filtration	469
11.5.2 L'incidence de la nature des troubles	470
11.6 La filtration sur précouche de diatomées	474
11.6.1 Introduction	474
11.6.2 Test de filtration sur diatomées au laboratoire	475
11.6.3 Les matériels de filtration	476
11.6.4 La constitution de la couche de filtration et le fonctionnement du filtre	477
11.6.5 L'utilisation d'un filtre-presse	478
11.6.6 L'utilisation d'un filtre rotatif sous vide	480
11.7 La filtration sur plaques à base de cellulose	481
11.7.1 Introduction	481
11.7.2 La préparation des vins pour la filtration sur plaques	482
11.7.3 Le choix des paramètres de la filtration	484
11.7.4 La stérilisation du filtre	486
11.7.5 La filtration sur module lenticulaire	487
11.8 La filtration sur membranes	487
11.8.1 Introduction	487
11.8.2 Les cartouches de préfiltration	488
11.8.3 La préparation des vins à la filtration. Les tests de filtration	488
11.8.4 Le choix des paramètres de la filtration sur membranes	489
11.9 La filtration tangentielle	491
11.9.1 Principe	491
11.9.2 Les applications en œnologie	492
11.10 L'incidence de la filtration sur la constitution et les caractères organoleptiques des vins	495
11.10.1 Les effets de la filtration	495
11.10.2 Les modifications de la constitution du vin et les effets sur le goût	496
11.10.3 Les comparaisons des effets du collage et de la filtration	498
11.10.4 La filtration lors de la mise en bouteille des grands vins	498
11.11 La centrifugation	499
11.11.1 La force centrifuge	499
11.11.2 Les centrifugeuses industrielles	500
11.11.3 L'utilisation de la centrifugation dans le traitement des vins	501
12 • La stabilisation des vins par des procédés physiques	503
12.1 Introduction	503
12.2 La stabilisation des vins par la chaleur	504
12.2.1 La prévention de certaines précipitations colloïdales : casse protéique et casse cuivrique	504
12.2.2 L'incidence du chauffage sur la stabilisation physico-chimique des vins	505

12.2.3	La stabilisation biologique des vins par chauffage	506
12.2.4	La réalisation pratique des traitements thermiques	506
12.3	La stabilisation des vins par procédés physiques en cours de développement	507
12.3.1	Les hautes pressions	507
12.3.2	Les champs électriques pulsés	508
12.4	Le traitement des vins par le froid	509
12.4.1	Le but de l'opération	509
12.4.2	La prévention des précipitations cristallines	510
12.4.3	La prévention des précipitations colloïdales	510
12.4.4	La conduite de la réfrigération	511
12.5	L'utilisation des échangeurs d'ions	513
12.5.1	Le fonctionnement des échangeurs d'ions	513
12.5.2	Les possibilités d'emploi en œnologie	515
12.5.3	L'utilisation des échangeurs cationiques pour le traitement des vins	515
12.5.4	La mise en œuvre des résines	519
12.5.5	Conclusion	519
12.6	L'application de l'électrodialyse en œnologie	520
12.6.1	Le principe de fonctionnement	520
12.6.2	Le choix des membranes	521
12.6.3	Le test de stabilité tartrique permettant le contrôle-commande du procédé	522
12.6.4	Le fonctionnement	523
12.6.5	Les modifications de la constitution du vin	523
13	• L'élevage des vins rouges en cuve et en fût. Les phénomènes du vieillissement	527
13.1	Les phénomènes d'oxydoréduction	527
13.1.1	Généralités	527
13.1.2	Le rappel des notions générales sur l'oxydoréduction	527
13.1.3	Le dosage de l'oxygène dissous	528
13.2	Le potentiel d'oxydoréduction	529
13.2.1	La mesure du potentiel d'oxydoréduction en milieu simple	529
13.2.2	La mesure du potentiel d'oxydoréduction dans le vin	530
13.2.3	La relation entre l'oxygène dissous et le potentiel d'oxydoréduction	533
13.3	Les facteurs influençant le potentiel d'oxydoréduction	535
13.3.1	L'influence des agents d'oxydoréduction	535
13.3.2	L'influence des constituants du vin et de certains facteurs externes	536
13.3.3	L'influence des différentes opérations du travail du vin	537
13.3.4	Le bilan de l'oxygénation du vin	540
13.4	L'évolution des caractéristiques phénoliques des vins rouges (couleur et saveur) au cours de l'élevage	541
13.4.1	L'évolution du vin	541
13.4.2	Les modifications de l'intensité colorante	543
13.4.3	L'évolution de la couleur vers une teinte jaune-orange	546
13.4.4	Les transformations des tanins conduisant à leur assouplissement	547
13.4.5	L'influence des conditions externes sur l'évolution de la matière colorante et des tanins	548

13.5 L'évolution de la composante aromatique thiol des vins rouges au cours de l'élevage	550
13.5.1 Suivi cinétique des teneurs en 3-sulfanylhéxanol au cours de l'écoulage et de l'élevage des vins rouges	550
13.5.2 Étude des mécanismes chimiques conduisant à la disparition du 3SH dans le vin rouge	552
13.6 Le vieillissement des vins rouges en bouteille	556
13.6.1 Les phénomènes du vieillissement	556
13.6.2 Un essai d'interprétation chimique	558
13.6.3 L'évolution du bouquet	560
13.6.4 Le vieillissement provoqué	563
13.7 Le travail du vin dans le chai	563
13.7.1 La propreté des locaux	563
13.7.2 L'hygiène des récipients vinaires	564
13.7.3 Le soutirage	565
13.7.4 L'ouillage. La consume	566
13.8 L'élevage des vins rouges en fût	567
13.8.1 Le rôle de l'élevage en fût	567
13.8.2 L'oxydoréduction	568
13.8.3 La dissolution des constituants non volatils du bois	570
13.8.4 La dissolution des constituants volatils du bois	572
13.9 L'incidence de la nature du fût sur l'évolution du vin rouge	574
13.9.1 L'origine du bois	574
13.9.2 L'influence du séchage du bois	577
13.9.3 L'influence du brûlage du bois	579
13.9.4 Les procédés d'aromatisation du vin	583
13.10 Les contraintes et les risques de l'élevage en fût	585
13.10.1 L'adaptation du type de bois à des vins différents	585
13.10.2 Les risques de développement des micro-organismes	587

Index	593
--------------	-----

AVANT-PROPOS

Il y a près de 70 ans, en 1949, paraissait sous la direction du professeur Jean Ribéreau-Gayon, la première édition du *Traité d'Œnologie*. Cet ouvrage visait à rassembler une somme de connaissances scientifiques et techniques dans les principaux domaines d'une science à l'époque encore jeune, née de travaux de Louis Pasteur. Par la suite, le *Traité d'Œnologie* a été régulièrement réédité en intégrant à chaque époque les résultats de travaux expérimentaux, menés en particulier par l'école bordelaise d'œnologie. En 1997, la 4^e édition parue sous la direction du professeur Pascal Ribéreau-Gayon et des professeurs Denis Dubourdiou, Yves Glories, Aline Lonvaud, Bernard Donèche et Alain Maujean, a été complètement refondue en 2 volumes.

Le présent ouvrage, 7^e édition du *Traité d'Œnologie*, concerne la réactualisation et l'enrichissement des connaissances de l'édition en 2 volumes parue il y a 20 ans, édition complétée en 2004 puis en 2012. Comme le rappelle Émile Peynaud dans *Le Vin et les Jours*, « ...l'œnologie est au service du vin, une science en mouvement, avançant à la fois dans ses activités de recherche et d'application... ». En tant que science appliquée, elle est irriguée par les connaissances en sciences fondamentales (chimie, biochimie, microbiologie, génie des procédés, psychophysique et psychologie cognitive...) et alimentée par les observations empiriques. L'état d'esprit du *Traité d'Œnologie* est donc toujours le même. Il s'agit d'apporter aux praticiens, vinificateurs, techniciens, étudiants en œnologie, des connaissances solides, intégrant les résultats récents de la recherche. Ces connaissances ont vocation à contribuer à une meilleure définition de la qualité du raisin et du vin, à mieux comprendre les paramètres chimiques et microbiologiques permettant d'assurer des fermentations satisfaisantes et de prédire l'évolution des vins, à mieux maîtriser leur processus de stabilisation. De fait, cet ouvrage a pour but de les guider dans leur réflexion en vue de la préservation et de la valorisation de l'identité du goût du vin, de son potentiel de vieillissement, c'est-à-dire, comme l'évoquait le regretté Pr Denis Dubourdiou « ...pour l'obtention de produits originaux, suffisamment complexes, fins, qui soient appréciés des consommateurs contemporains... », et ceci, dans un contexte d'évolution des caractéristiques de maturité des raisins et de vigilance quant à l'usage des intrants chimiques.

Le plan du *Traité d'Œnologie* n'est pas différent de celui des éditions précédentes. Certains chapitres ont été remaniés significativement en raison de récents travaux de recherche tandis que d'autres n'ont été que peu ou pas modifiés. Il s'agit d'un travail collectif, fruit de l'implication de chercheurs et enseignant-chercheurs de l'unité de recherche Œnologie, au sein de l'Institut des Sciences de la Vigne et du Vin, qui ont apporté leur compétence pour la mise à jour de ce tome 2 :

- Jean-Christophe BARBE, Professeur, Bordeaux Sciences Agro, chercheur au sein de l'Unité de recherche Œnologie, ISVV, Université de Bordeaux, (Tome 2, Chap. 2) concernant les esters volatils ;

- Philippe DARRIET, Directeur de l'Unité de recherche Œnologie, Université de Bordeaux, (Tome 2, Chap. 7, 8, 13) concernant les arômes de cépages, les déviations et l'évolution de la composante aromatique des vins rouges au cours de l'élevage ;
- Rémy GHIDOSI, Maître de Conférences HDR, ISVV, Université de Bordeaux, chercheur au sein de l'Unité de recherche Œnologie (Tome 2, Chap. 10, 11, 12) concernant les pratiques œnologiques et procédés en œnologie ;
- Axel MARCHAL, Maître de Conférences, ISVV, Université de Bordeaux, chercheur au sein de l'Unité de recherche Œnologie (Tome 2, Chap. 13) concernant l'évolution de composants du goût au cours de l'élevage des vins ;
- Martine MIETTON-PEUCHOT, Professeur, ISVV, Université de Bordeaux, chercheur au sein de l'Unité de recherche Œnologie (Tome 2, Chap. 10, 11, 12) concernant les pratiques œnologiques et procédés en œnologie ;
- Claudia NIOI, Attachée Temporaire d'Éducation et de Recherche, Unité de recherche Œnologie, ISVV, Université de Bordeaux (Tome 2, Chap. 13) concernant le dosage de l'oxygène dissous et la mesure du potentiel d'oxydo-réduction dans les vins ;
- Alexandre PONS, Chercheur détaché au sein de l'Unité de recherche Œnologie, ISVV, Université de Bordeaux, (Tome 2, Chap. 7, 8, 13) concernant les arômes de cépages, les déviations et l'évolution de la composante aromatique des vins rouges au cours de l'élevage ;
- Sophie TEMPERE, Maître de Conférences, ISVV, Université de Bordeaux, chercheur au sein de l'Unité de recherche Œnologie, (Tome 2, Chap. 8) concernant les phénomènes psychophysiques associés à la perception de déviations aromatiques dans les vins ;
- Cécile THIBON, Ingénieur de recherche, INRA, chercheur au sein de l'Unité de recherche Œnologie, ISVV, Université de Bordeaux, (Tome 2, Chap. 7) concernant les arômes de cépages.

Ont également participé à la 6^e édition de ce tome 2 :

- Michaël JOURDES, Maître de Conférences, ISVV, Université de Bordeaux (Tome 2, Chap. 6, 9) concernant les polyphénols et les phénomènes colloïdaux dans le vin ;
- Stéphanie MARCHAND-MARION, Maître de Conférences HDR, ISVV, Université de Bordeaux (Tome 2, Chap. 2, 3, 5, 8) concernant les alcools, les glucides, certains composés azotés et composés associés à des déviations ;
- Pierre-Louis TEISSEDE, Professeur, ISVV, Université de Bordeaux (Tome 2, Chap. 1, 3, 4, 8, 13) concernant plusieurs aspects de la composition des raisins et des vins (acides organiques, glucides, extrait sec et matières minérales, composés phénoliques), et rôle de polysides dans l'élimination de composés responsables de déviations.

PRÉFACE DE LA CINQUIÈME ÉDITION

Les deux tomes du *Traité d'œnologie* sont sortis en librairie en 1998. Ils ont fait l'objet de plusieurs tirages ; ils ont été traduits et publiés en anglais, en espagnol et en italien. Il semble donc avoir rencontré un certain succès auprès des étudiants pour affiner leur formation et auprès des professionnels qui ont probablement trouvé dans ces ouvrages des solutions aux problèmes techniques auxquels ils sont confrontés et les bases scientifiques qui en permettent l'interprétation.

Il a donc été jugé opportun aujourd'hui de préparer une nouvelle édition entièrement revue et corrigée, afin d'actualiser les connaissances œnologiques qui ont continué à évoluer au cours de ces dernières années. Le plan des ouvrages et leur conception n'ont pas changé. Certains chapitres ont été peu modifiés parce que les auteurs ont estimé que l'évolution des connaissances n'était pas suffisamment significative ; d'autres, par contre, ont subi des modifications beaucoup plus importantes, soit parce que la rédaction initiale semblait pouvoir être améliorée, soit, le plus généralement, parce qu'il était nécessaire de signaler les résultats de nouveaux travaux de recherche et leurs conséquences pratiques ; dans certains cas, on a même été conduit à introduire des paragraphes supplémentaires. Ces deux nouveaux ouvrages peuvent être considérés comme une cinquième édition du *Traité d'œnologie*, publié pour la première fois en 1949 et remanié à plusieurs reprises.

En tout cas, nous avons cherché à maintenir le même esprit qui a marqué la précédente édition et qui correspond d'ailleurs à une conception constante de l'œnologie bordelaise. Il s'agit, à partir de bases scientifiques indiscutables, s'appuyant sur la microbiologie, la biochimie et la chimie, d'expliquer les mécanismes intimes intervenant dans la maturation du raisin, les fermentations et les différentes étapes successives de l'élaboration des vins, permettant de choisir, dans chaque situation, la solution la mieux appropriée. Il est remarquable que cette approche scientifique, qui d'ailleurs a trouvé ses meilleures applications dans l'œnologie des plus grands vins, se voit naturellement imposée pour valoriser les qualités et les spécificités des différents terroirs. L'œnologie scientifique n'a pas eu pour conséquence une standardisation et une banalisation de la qualité ; tout au contraire, en permettant d'éliminer les défauts, elle a permis de mettre en valeur les éléments qualitatifs spécifiques des différentes vendanges, en relation directe avec la nature du cépage et celle du terroir, qui ne sont plus masqués par des imperfections techniques.

L'intérêt porté au vin au cours des dernières décennies, qui dépasse l'aspect purement qualitatif, pour atteindre une consonance vraiment culturelle, a pu inciter certains à mettre en avant des pratiques diverses qui ne représentent pas forcément un progrès significatif ; certaines sont la reprise, sous une forme différente, de procédés connus depuis longtemps, d'autres ne disposent pas des bases scientifiques permettant leur interprétation et la définition de leur domaine d'application. Par contre nous nous

sommes attachés à décrire des méthodes parfaitement validées, dont on connaît bien les conditions les meilleures pour leur utilisation.

Comme nous l'avons fait dans la précédente édition, trois aspects importants de l'œnologie, l'analyse des vins, la dégustation et le génie œnologique, ne sont volontairement pas pris en compte dans cette nouvelle édition ; compte tenu de leur importance, ces différents thèmes doivent faire l'objet de publications séparées.

À l'occasion de cette nouvelle édition, les auteurs renouvellent leurs sincères remerciements à tous ceux qui ont bien voulu apporter leur compétence pour la mise à jour de cet ouvrage :

– Marina Belly pour la cinétique fermentaire et la production d'acidité volatile (chapitres 2.3.4 et 14.2.5)

– Isabelle Masneuf pour l'alimentation azotée des levures (chapitre 3.4.1)

– Gilles de Revel pour la chimie du SO₂ et en particulier la nature de ses combinaisons (chapitre 8.4)

– Gilles Masson pour les vins rosés (chapitre 14.1)

– Cornelis Van Leeuwen pour l'incidence du régime hydrique de la vigne sur la maturité du raisin (chapitre 10.4.6)

– André Brugirard pour les vins doux naturels français (chapitre 14.4.2)

– Paulo Barros et Josa Nicolau de Almeida pour les vins de Porto (chapitre 14.4.3)

– Justo F. Casas Lucas pour les vins de Xérès (chapitre 14.5.2)

– Alain Maujeau pour la remise à jour complète du paragraphe concernant les vins de Champagne (chapitre 14.3).

Enfin ils remercient tout particulièrement Blanche Masclef pour le rôle essentiel qu'elle a joué pour la dactylographie de cette nouvelle édition et sa remarquable efficacité pour la coordination de la mise au point du manuscrit.

Bordeaux, le 17 mai 2004

Professeur Pascal Ribéreau-Gayon

Membre correspondant de l'Institut

Membre de l'Académie d'agriculture de France

PRÉFACE DE LA QUATRIÈME ÉDITION

On l'a souvent fait remarquer, le vin est probablement le produit de notre alimentation ayant donné lieu au plus grand nombre de recherches scientifiques et de publications. Certainement, l'intérêt porté au vin par des savants de grande notoriété a contribué au développement de l'œnologie, en montrant que cette discipline, à côté de son utilité pratique indéniable, peut donner lieu à des travaux scientifiques authentiques.

Au premier plan, il faut citer Louis Pasteur, pour lequel les maladies du vin ont constitué un modèle simplifié en vue de l'approche de l'étude des maladies contagieuses de l'homme et des animaux. Il l'exprime parfaitement en quelques mots : « Lorsque l'on voit la bière et le vin éprouver de profondes altérations parce que ces liquides ont donné asile à des organismes microscopiques, qui se sont introduits de manière invisible et fortuitement dans leur intérieur, où ils ont ensuite pullulé, comment n'être pas obsédé par la pensée que des faits du même ordre peuvent et doivent se présenter quelquefois chez l'homme et les animaux. »

À partir du XIX^e siècle, la connaissance du vin, sa constitution et ses transformations, ont profondément évolué en fonction du développement des disciplines scientifiques (chimie, biochimie, microbiologie) sur lesquelles les phénomènes correspondants s'appuient. Régulièrement, il en résulte un meilleur contrôle des conditions pratiques de la préparation et la conservation du vin et finalement une amélioration de sa qualité. Cette démarche impose une mise au point régulière de l'état des connaissances acquises sur les sciences et techniques du vin.

Depuis longtemps, l'école bordelaise a largement contribué à cette diffusion des progrès de l'œnologie par la publication successive (éditions Béranger puis Dunod) de nombreux ouvrages qui ont été traduits dans plusieurs langues :

<i>Analyse du vin</i>	U. Gayon et J. Laborde (1912)
<i>Traité d'œnologie</i>	J. Ribéreau-Gayon (1949)
<i>Analyse et contrôle du vin</i>	J. Ribéreau-Gayon et E. Peynaud (1947 et 1958)
<i>Traité d'œnologie (2 tomes)</i>	J. Ribéreau-Gayon et E. Peynaud (1960 et 1961)
<i>Connaissance et travail du vin</i>	E. Peynaud (1971 et 1981)
<i>Traité d'œnologie – Sciences</i>	J. Ribéreau-Gayon et E. Peynaud
<i>et techniques du vin (4 tomes)</i>	P. Ribéreau-Gayon et P. Sudraud (1975 à 1982).

Pour faire le point sur les connaissances actuelles, les auteurs proposent un ouvrage intitulé *Traité d'œnologie. Tome I : Microbiologie du vin. Vinifications*. Il est complété par un deuxième tome, *Traité d'œnologie. Tome II : Chimie du vin. Stabilisation et traitements*.

Ces livres, écrits par des chercheurs, ne s'adressent pas exclusivement aux chercheurs. Bien entendu, ceux-ci, en particulier les plus jeunes, trouveront la possibilité de situer leurs travaux personnels dans le cadre de la connaissance œnologique globale ; aujourd'hui, la complexité de l'œnologie ne permet pas à un unique chercheur d'embrasser toute la discipline.

Mais ces livres s'adressent aussi aux étudiants et aux techniciens des entreprises. Ils doivent y trouver l'interprétation théorique des problèmes auxquels la pratique des chais est confrontée, afin de définir, parmi les solutions qui sont proposées pour les résoudre, celles qui sont les mieux adaptées à chacune des situations. Pour pouvoir atteindre cet objectif, les œnologues doivent disposer des connaissances scientifiques correspondantes. Dans le domaine de la microbiologie du vin, la mise en œuvre des techniques de la biologie moléculaire et du génie génétique est aujourd'hui indispensable. De même, pour aborder les problèmes de la chimie du vin, les méthodes physico-chimiques d'analyse quantitative et d'analyse structurale (chromatographie, RMN, spectrométrie de masse) doivent être maîtrisées.

La conception même de ces ouvrages ne justifiait pas une bibliographie exhaustive sur chaque sujet. Elle se limite aux publications qui nous ont semblé les plus significatives. Nous n'avons pas hésité à privilégier la bibliographie en langue française, car elle semble parfois mal connue.

Nous avons également cherché à faire prévaloir une certaine conception française et plus particulièrement bordelaise de l'œnologie et de « l'art de faire le vin » ; elle cherche à valoriser la qualité potentielle des différentes vendanges, basée sur des conditions naturelles spécifiques qui constituent les terroirs.

Le rôle de l'œnologie est de permettre l'expression de la qualité et de la typicité du raisin qui dépendent de la nature du cépage et des techniques de culture de la vigne, mais aussi des conditions de la maturation, commandées elles-mêmes par les facteurs naturels de sol et de climat.

Cependant, ce serait certainement une erreur de penser que les plus grands vins sont exclusivement le résultat d'une tradition ancestrale, s'appuyant sur des conditions naturelles exceptionnelles et que seuls les vins plus ordinaires, produits dans des installations de grande capacité, peuvent bénéficier des progrès des sciences et des techniques. Certes, ces derniers valorisent le mieux la performance des installations et l'industrialisation des opérations. Cependant, l'histoire nous apprend, sans équivoque, que les progrès de l'œnologie les plus significatifs sur la qualité du vin en général (par exemple la fermentation malolactique) ont été acquis sur les grands vins et les techniques correspondantes ont été ensuite transférées aux productions moins prestigieuses.

Une technologie de haute performance est indispensable pour les plus grands vins, car leur grande qualité est la plus susceptible d'être affectée par une maîtrise imparfaite des techniques, qui serait sans conséquence pour des vins moins raffinés.

Nous utilisons le mot « vinification » qui fait partie du langage technique de la tradition française. Cette expression représente une première phase de la technologie du vin qui englobe tous les problèmes techniques allant du ramassage du raisin jusqu'à la fin des phénomènes fermentaires (fermentation alcoolique et éventuellement fermentation malolactique). Elle est suivie par une deuxième phase, conduisant le produit jusqu'à sa mise en bouteille et désignée par les mots « élevage, stabilisation, traitements » ; l'expression « vieillissement » est spécifiquement réservée aux transformations du vin en bouteille.

Cette distinction en deux étapes découle certainement des habitudes commerciales. Traditionnellement, en France, la vigne était cultivée par un vigneron qui assurait aussi la transformation du raisin en vin brut ; celui-ci était transféré dans les chais d'un négociant qui affinait la présentation du produit et le commercialisait, éventuellement après sa mise en bouteille. Même si aujourd'hui la « mise en bouteille à la propriété » est fortement généralisée, les anciennes habitudes tendent à maintenir une distinction entre l'« œnologie du viticulteur » et l'« œnologie du négociant ». Dans les pays de viticulture plus récente, généralement de langue anglaise, la coutume veut que le vigneron, responsable de la culture de la vigne, transfère directement sa vendange à une *winery* qui assure toutes les opérations techniques jusqu'à la mise en bouteille et également la commercialisation. Pour cette raison, la tradition anglo-saxonne parle plus volontiers de *wine making* qui englobe l'ensemble des opérations, allant de la réception de la vendange jusqu'à la mise en bouteille.

Dans ces ouvrages, nous avons souhaité maintenir la distinction entre « vinifications » et « stabilisation, traitements », parce que la première étape s'appuie essentiellement sur la microbiologie et la seconde sur la chimie ; c'était donc une solution pour rattacher les opérations individuelles à leurs sciences de base. Nous avons bien conscience des limites de cette démarche. Des phénomènes chimiques interviennent en vinification et la stabilisation des vins au cours de leur conservation inclut la prévention des contaminations microbiennes.

Par conséquent, la description des différentes étapes de l'œnologie n'obéit pas toujours à une logique aussi nette que les titres des ouvrages pourraient le laisser supposer. À titre d'exemple, les contaminations microbiennes au cours de la conservation sont envisagées dans le tome I. Également, les propriétés antiseptiques du dioxyde de soufre incitaient à décrire son utilisation dans le tome I ; ceci a entraîné la description des propriétés chimiques antioxydantes de ce corps dans le même chapitre. Un raisonnement identique s'applique aux adjuvants du SO₂, tantôt antiseptiques (acide sorbique), tantôt antioxydants (acide ascorbique).

Une autre remarque concerne l'élevage sur lies des vins blancs et les transformations chimiques qu'il entraîne ; elles ne peuvent pas être dissociées de la vinification et sont traitées dans le tome I. Enfin, les composés phénoliques du vin rouge reposent sur une chimie complexe ; il était opportun de reporter dans un même chapitre du tome II tous les aspects comprenant la nature des substances correspondantes, leurs propriétés, leur évolution, au cours de la maturation, de la vinification et de l'élevage.

Ces ouvrages n'envisagent pas le problème d'équipements utilisés pour les différentes opérations ; seuls les principes de chacun d'eux et leur incidence sur le produit sont évoqués. Par exemple, on ne décrit pas les appareils de régulation thermique, les fouloirs, les égrappoirs et les pressoirs, également les matériels de filtration, d'osmose inverse et d'échange d'ions ; enfin, la pratique de la mise en bouteille n'est pas abordée. Il s'agit d'un choix délibéré, estimant que ces questions importantes justifiaient un ouvrage spécifique consacré au « Génie des procédés œnologiques ».

La dégustation est un autre aspect essentiel du métier d'œnologue qui n'est pas envisagé dans ces ouvrages, mais qui donne lieu régulièrement à des publications documentées. Une dernière remarque concerne l'analyse du vin, dont la maîtrise est indispensable pour l'œnologue, mais qui n'est pas traitée dans ces ouvrages, sauf dans quelques cas particuliers, par exemple les composés phénoliques, dont les différentes familles sont souvent définies par des critères analytiques.

Les auteurs tiennent à adresser leurs remerciements à ceux qui les ont aidés dans la réalisation de cet ouvrage :

- M. J.-F. Casas Lucas, chapitre 14.5.2, Xérès ;
- M. A. Brugirard, chapitre 14.4.2, Vins doux naturels ;
- M. J.-N. de Almeida, chapitre 14.4.3, Porto ;
- M. A. Maujean, chapitre 14.3 ; Champagne ;
- M. C. Poupot pour la préparation matérielle des chapitres 1, 2 et 13 ;
- M^{elle} F. Luye-Tanet pour sa participation à la dactylographie.

Ils remercient tout particulièrement M^{me} B. Masclef qui a assuré une part importante de la dactylographie et la coordination de la mise au point du manuscrit.

Bordeaux, le 20 décembre 1997

Professeur Pascal Ribéreau-Gayon

*Membre correspondant de l'Institut
Membre de l'Académie d'agriculture de France*

Remarques concernant l'expression de certains paramètres de la constitution des moûts et des vins

■ Unités

Les unités du système métrique de longueur (m), de volume (L) et de poids (g) ont été exclusivement utilisées. Leur conversion dans d'autres unités, d'utilisation commune dans les pays anglo-saxons (*inch, foot, gallon, pound*), se trouve dans un ouvrage d'œnologie bien documenté : *Principles and practices of Wine Making*, R. B. Boulton, V. L. Singleton, L. F. Bisson, R. E. Kunkee, 1995, The Chapman and Hall Enology Library, New York.

■ Expression de l'acidité totale et de l'acidité volatile

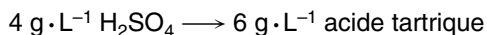
Bien que la réglementation de l'Union européenne recommande l'expression de l'acidité totale en poids équivalent d'acide tartrique, la coutume s'est maintenue en France de donner cette expression en poids équivalent d'acide sulfurique. L'expression en milli-équivalents (még) par litre qui serait la plus correcte ne s'est pas imposée. Nous avons largement fait appel à l'expression en acide sulfurique, en donnant, dans certains cas, la correspondance en acide tartrique, très utilisée dans les autres pays.

À partir du poids du milliéquivalent des différents acides, le tableau suivant permet simplement de passer d'une expression à l'autre.

Coefficients multiplicateurs permettant de passer d'une expression de l'acidité totale
ou de l'acidité volatile à une autre.

Expression connue	Expression cherchée			
	még·L ⁻¹	g·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	g·L ⁻¹ acide tartrique	g·L ⁻¹ acide acétique
még·L ⁻¹	1,00	0,049	0,075	0,060
g·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	20,40	1,00	1,53	1,22
g·L ⁻¹ acide tartrique	13,33	0,65	1,00	
g·L ⁻¹ acide acétique	16,67	0,82		1,00

Plus particulièrement, pour passer de l'acidité totale, exprimée en H₂SO₄, à celle exprimée en acide tartrique, on ajoute la moitié :



dans l'autre sens, il faut retirer un tiers.

Dans le cas de l'acidité volatile également, la coutume française d'expression en poids équivalent d'acide sulfurique est toujours utilisée de façon courante. Plus généralement, dans les autres pays, elle est donnée en poids équivalent d'acide acétique. L'expression en milliéquivalent par litre est peu utilisée. Le même tableau permet de passer simplement d'une expression à l'autre.

On remarque que l'expression en acide acétique est approximativement de 20 % supérieure à celle en acide sulfurique.

■ Appréciation du titre alcoométrique potentiel des moûts (TAP)

Il s'agit d'une détermination importante pour le suivi de la maturation, le contrôle de la vinification, éventuellement pour prévoir l'enrichissement en sucre du moût (chaptalisation) nécessaire.

Cette détermination est toujours faite à partir d'une mesure physique, densimétrie ou réfractométrie. L'expression du résultat peut être donnée selon plusieurs échelles dont certaines sont aujourd'hui peu utilisées (degré Baumé, degré Cœchslé ; il existe deux systèmes principaux (10.4.3) :

1. Le TAP est donné directement par l'appareil qui est gradué en utilisant une échelle correspondant à 17,5 ou 17 g·L⁻¹ de sucre pour 1 % vol. d'alcool ; aujourd'hui la CEE recommande 16,83 g·L⁻¹. Le « mustimètre » est un densimètre muni de deux graduations, l'une exprime la masse volumique (densité), l'autre donne directement le TAP. Il existe différentes méthodes, plus ou moins précises, pour calculer le TAP à partir de la densité en tenant compte de différents éléments de la constitution du moût (Boulton *et al.*, 1995).

2. Le degré Brix représente le pourcentage de sucre en poids ; en multipliant le degré Brix par 10, on obtient le poids de sucre dans 1 kg de moût, qui représente un peu moins de 1 L. Un tableau de conversion entre le degré Brix et le TAP existe (10.4.3) ; 17° Brix correspond à peu près à un TAP de 10 % vol. et 20° Brix à un TAP de 12 % vol. En première approximation, dans la gamme des degrés alcooliques les plus courantes en œnologie, on peut multiplier le degré Brix par 10, puis diviser par 17, pour avoir une assez bonne approximation du TAP.

En tout état de cause, la détermination du TAP du moût est forcément approximative. D'abord, il n'est pas toujours possible d'obtenir un échantillon représentatif d'un ensemble de vendanges ou de moûts sur lequel est effectuée la mesure. Ensuite, certes la mesure physique, densité ou indice de réfraction, est très précise, mais elle exprimerait rigoureusement la teneur en sucre, si le moût était un mélange d'eau et de sucre ; cette mesure est affectée par les autres constituants du raisin et cette différence est aussi variable. Enfin, le taux de conversion du sucre en alcool est variable (approximativement 17 à 18 g·L⁻¹) et dépend des conditions de la fermentation et de la nature de la levure ; la généralisation des levures sélectionnées a permis d'abaisser la valeur de ce taux de conversion.

■ Déterminations utilisant la spectrométrie dans le visible et l'ultraviolet

La mesure de la densité optique (ou absorbance) est largement utilisée pour la détermination de la couleur des vins (Tome II, 6.4.5) et de leur teneur en composés phénoliques totaux (Tome II, 6.4.1). Dans ces ouvrages, la densité optique est notée DO ou encore DO 420 (couleur jaune), DO 520 (couleur rouge), DO 620 (couleur bleue) ou DO 280 (absorption dans l'ultraviolet) pour indiquer la densité optique aux longueurs d'onde indiquées.

– L'intensité de la coloration est exprimée par : IC = DO 420 + DO 520 + DO 620 ou quelquefois sous forme simplifiée ; IC = DO 420 + DO 520.

– La teinte de la coloration est exprimée par :

$$T = \frac{DO\ 420}{DO\ 520}$$

– La teneur en composés phénoliques totaux est exprimée par DO 280.

Les modes opératoires sont décrits dans le chapitre 6 du tome II.

A

Chimie du vin

1 • LES ACIDES ORGANIQUES DU VIN

1.1 Introduction

Les acides organiques participent largement à la constitution, à la stabilité et aux qualités organoleptiques des vins, en particulier des vins blancs (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1982 ; Jackson 1994). Leur propriété de conservateurs confère aussi aux vins une meilleure stabilité microbiologique mais aussi physico-chimique.

Ainsi, les vins blancs secs non soumis à fermentation malolactique sont des vins plus stables vis-à-vis des troubles bitartrique (KTH) et tartrique (CaT). Les vins blancs jeunes d'acidité élevée sont aussi généralement des vins à potentiel de vieillissement plus grand.

Les vins rouges supportent des acidités plus basses parce que la présence des composés phénoliques renforce les saveurs acides et participe à leur tenue au cours du vieillissement.

1.2 Les principaux acides organiques

1.2.1 La configuration stérique des acides organiques

La plupart des acides organiques des moûts et des vins comportent un ou plusieurs centres chiraux. La configuration absolue des carbones asymétriques se déduit de celle des sucres dont ils dérivent directement, c'est en particulier le cas des acides tartrique et malique (Tab. 1.1). La détermination de la configuration absolue des carbones asymétriques est établie à partir des règles de Prelog (1953). Ces règles seront rappelées dans le chapitre consacré aux sucres (3.3.2), lesquels constituent les molécules de référence de la stéréo-isomérie.

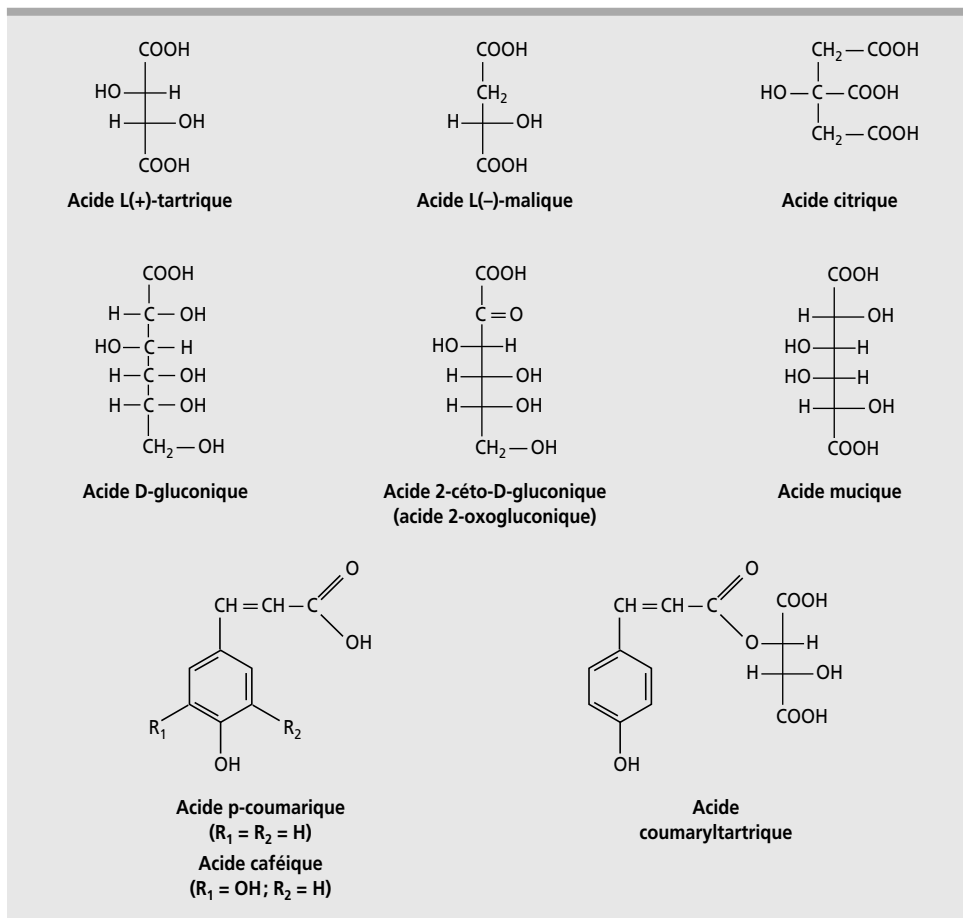
1.2.2 Les acides organiques du raisin

Les principaux acides organiques du raisin sont décrits (Tab. 1.1) selon la représentation conventionnelle de Fischer.

Il apparaît ainsi que l'acide tartrique du raisin est le stéréo-isomère dont la configuration absolue des deux carbones asymétriques est L, mais dont l'activité optique dans l'eau, appréciée au polarimètre, est d (ou +).

Il y a souvent confusion entre ces deux notions ; la première, théorique, définit la disposition relative des substituants du carbone asymétrique les uns par rapport aux autres, la seconde est une notion purement expérimentale et exprime le sens de la déviation du plan de polarisation de la lumière, par l'acide dans un solvant donné.

Tableau 1.1 — Les principaux acides organiques du raisin.



L'acide tartrique est pondéralement un des acides le plus important des moûts et des vins. En effet, en sortie de phase herbacée, sa concentration dans le verjus peut atteindre $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans les moûts des vignobles septentrionaux sa concentration dépasse souvent $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, alors que, dans les moûts des régions méridionales, elle n'est plus que de 2 à $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, car sa combustion est majorée sous l'effet des températures élevées des grappes.

L'acide tartrique est peu répandu dans la nature, il est spécifique du raisin, d'où son nom de *Weinsäure* en allemand. Acide relativement fort (Tab. 1.3), il confère au vin un pH de l'ordre de 3,0 à 3,5.

Les tartrates d'origine vinicole sont la source principale d'acide tartrique largement utilisé en industrie alimentaire (boisson gazeuse, chocolaterie, pâtisserie, conserverie). Cet acide est aussi utilisé en pharmacie (comme laxatif) et dans la teinturerie (pour le mordantage des tissus), ainsi que pour le tannage du cuir. La tartrazine, dérivé diazoïque de l'acide tartrique, est le colorant jaune de la laine et de la soie, mais est aussi utilisée comme colorant alimentaire sous le code E102.

L'acide L(-)malique se rencontre chez tous les organismes vivants. Il est surtout abondant chez la pomme verte d'où son nom de *Äpfelsaure* en allemand. Il est aussi présent chez la groseille, la rhubarbe et bien sûr la baie de raisin, dont le verjus peut contenir jusqu'à $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, juste avant véraison.

Dans les quinze jours suivants les premiers indices de coloration, l'acide malique voit, sous l'effet du phénomène de dilution par grossissement de la baie, mais aussi de sa combustion, sa concentration réduite de moitié. À maturité, les moûts des régions septentrionales contiennent encore de 4 à $6,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide malique alors que dans les régions méridionales il n'en subsiste plus que 1 à $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'acide citrique est un triacide très répandu dans la nature (citron par exemple). Son rôle important sous l'angle biochimique et métabolique (cycle de Krebs) n'est plus à démontrer. L'acide citrique réduit la croissance levurienne mais ne la supprime pas (Kalathends *et al.*, 1995). Il est utilisé comme acidulant dans l'industrie alimentaire (limonade). Ses sels de sodium (E 331), de potassium (E 332) et le citrate de calcium (E 333) ont des utilisations variées qui vont de la pharmacie à la photographie. Sa teneur dans les moûts et les vins avant fermentation malolactique est comprise entre $0,5$ et $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

À ces trois acides prépondérants du raisin, on peut ajouter les acides phénols de la série cinnamique (comme l'acide p-coumarique) souvent estérifiés avec une fonction alcool de l'acide tartrique (comme l'acide coumaryltartrique).

En relation avec ces acides phénols oxydables, Il faut encore nommer l'acide ascorbique (Fig. 1.1), trouvé à l'état naturel sous forme de lactone, c'est-à-dire d'ester cyclique. L'acide ascorbique constitue aussi un système redox des jus de fruits et les protège de l'oxydation des composés phénoliques ; il est utilisé en œnologie comme adjuvant du dioxyde de soufre (Tome 1, 9.5).

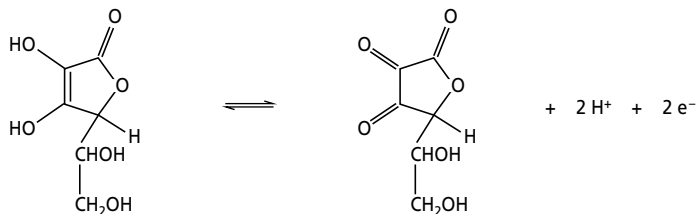


Figure 1.1 — Équilibre d'oxydoréduction de l'acide ascorbique.

Dans les vendanges atteintes de pourriture noble ou/et grise, les moûts et les vins sont enrichis en acides issus de l'oxydation de la fonction aldéhyde (cas d'un aldose) ou de la fonction alcool primaire du carbone 1 d'un cétose (cas du fructose).

Ainsi, au glucose correspond l'acide gluconique dont la concentration dans les jus de vendanges pourries peut atteindre plusieurs grammes par litre ; sa concentration est utilisée pour différencier les vins de vendanges atteintes de pourriture noble qui en contiennent moins que ceux issus de raisins attaqués par la pourriture grise (10.6.4 et 5 ; 14.2.3). Au fructose correspond l'acide 2-céto-D-gluconique (acide 2-oxogluconique) (Tab. 1.1).

Leurs sels de calcium et de fer sont utilisés en pharmacie respectivement contre la décalcification et l'anémie hypochrome.

Dans les vins, le gluconate de calcium est connu pour son insolubilité et les troubles qu'il entraîne. Il est donc redouté comme c'est aussi le cas pour l'acide mucique. Ce

dernier acide dérive du galactose par oxydation à la fois de la fonction aldéhyde du carbone 1 et de la fonction alcool primaire du carbone 6. C'est donc à la fois un acide onique et uronique. On l'appelle aussi acide galactarique. La présence d'un plan de symétrie dans sa structure entre les carbones 3 et 4, en fait un stéréo-isomère de type méso ; il ne présente aucune activité optique. Sa présence a été observée dans les dépôts cristallins, formés au cours du vieillissement des vins blancs liquoreux de pourriture noble.

1.2.3 Les acides organiques de fermentation

Les principaux acides d'origine fermentaire sont décrits dans le tableau 1.2. Le premier à considérer, de par sa fonction de « carrefour » du métabolisme cellulaire, est l'acide pyruvique, bien que sa teneur dans le vin soit faible, sinon nulle. Sa réduction, par un ion hydrure H^- (provenant du borohydrure d'aluminium et de sodium), ou par le coenzyme (NADH) des L- et D-lactate déshydrogénases, conduit aux deux énantiomères, L et D, de l'acide lactique. Le premier, dextrogyre, est surtout d'origine bactérienne ; le second, lévogyre, surtout d'origine levurienne.

Tableau 1.2 — Principaux acides d'origine fermentaire.

$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Acide pyruvique	Acide L(+)-lactique	Acide D(-)-lactique
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
Acide succinique	Acide acétique	Acide citramalique
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{HOOC} \quad \text{H} \end{array}$	
Acide oxalo-acétique	Acide fumarique	

Sous forme énolique activée de phosphoénol pyruvate (Fig. 1.2), l'acide pyruvique opère une addition nucléophile sur le dioxyde de carbone, pour conduire à l'acide oxalo-acétique, lui-même précurseur de l'acide aspartique par transamination.