

Comparaison de pratiques d'acidification en vinification en rouge : impacts sur l'acidité, les caractéristiques chromatiques et organoleptiques des vins

Comparison of acidification practices in red winemaking: impacts on acidity, chromatic and organoleptic characteristics

François Davaux¹, Philippe Cottereau²

¹IFV – Institut Français de la Vigne et du Vin, 81310 Lisle-sur-Tarn, France

²IFV – Institut Français de la Vigne et du Vin, 30230 Rodilhan, France

Abstract. Results reveal differences for the acidifying level in seven studied approaches. Physical methods enable a precise pH decrease with an advanced automation of equipment. Chemical acidifying level is variable. Tartaric acid is the one that modifies the most pH but foreseeing the level of acidifying remains uneasy because of tartaric precipitations. Malic and lactic acids seem to play more on total acidity increase than on pH decrease. Fumaric acid has a limited impact on both total acidity and pH. Wine color is impacted another way, depending on which technique of acidifying is used. Chemical acidifying increases the coloring intensity of wines with pH increase. Under the assay conditions, using ions exchanging resins lead to a drop of polyphenols and results in a Modified Coloring Intensity (IC') reduction. However chromatic features are clearly improved with physical techniques which develop brighter colors (Chroma increase). pH decrease has significant results on the content of aromatic molecules. Low pH stimulates the creation of ethyl esters and protects norisoprenoids in rising the proportion of molecular sulfur. In organoleptic terms, sour perception, aromatic intensity (nose and mouth) and aromatic descriptors are increasing for the batches that have been acidified. Yet there are differences according to the acidifying method used. The rise of sour perception has influences on taste with a lower volume for acidified wines.

1. Introduction

Le changement climatique [1, 2] est devenu une réalité qui se manifeste tous les ans un peu plus dans nos régions viticoles [3, 4] du sud-ouest de la France. Cela se traduit par la modification de la composition chimique [5] des raisins avec notamment une augmentation de la teneur en sucres [6] et surtout une forte diminution des acides organiques comme l'acide tartrique et l'acide malique, ce qui a pour conséquence une forte diminution de l'acidité des vins avec des pH pouvant être supérieurs à pH 4 [6].

Les caractéristiques organoleptiques du vin dépendent de sa composition physico-chimique, mais aussi et surtout de ses différents équilibres organoleptiques [7]. Sa saveur est en effet déterminée par l'équilibre de sensations gustatives [8] parmi lesquelles l'acidité joue un rôle essentiel. Au-delà de ces impératifs gustatifs, l'incidence de l'acidité s'exerce sur de nombreux autres paramètres, tels que la maîtrise des fermentations, la couleur, la préservation des arômes dans le temps et la stabilité microbiologique. Le SO₂, élément essentiel pour la conservation des vins voit son efficacité diminuer de façon importante au fur et à mesure que le pH du vin augmente [9, 10]. La fraction du SO₂ moléculaire (seule forme réellement efficace pour la préservation du vin) augmente de 50% à chaque baisse de pH de -0,2 unité.

En zone méridionale (France), face aux nombreux problèmes qualitatifs engendrés par la faible acidité des raisins rouges, il devient de plus en plus indispensable d'acidifier les vins afin de maintenir leur potentiel qualitatif [11] jusqu'au consommateur final.

L'acidification par l'acide tartrique [12] est connue depuis longtemps, mais présente certaines limites, comme la difficulté de prédire précisément le niveau d'acidification. Depuis quelques

années, l'acidification des vins avec les acides malique et lactique est autorisée par l'OIV [13] et l'UE et plus récemment, des techniques comme l'électrodialyse à membranes bipolaires [14] et les résines échangeuses de cations [15] se développent de plus en plus dans le vignoble. L'acide fumarique sera également étudié comme produit d'acidification des vins, il est actuellement en cours d'évaluation par l'OIV.

L'objectif de cette étude est de comparer les différentes techniques d'acidification disponibles sur leur « pouvoir acidifiant », mais aussi l'impact sur la couleur des vins, la composition en molécules aromatiques [16] ainsi que sur la préservation des caractéristiques organoleptiques des vins de Négrette.

2. Matériel et méthode

2.1 Les vins

Cette étude est réalisée sur la Négrette, cépage emblématique de l'AOP Fronton (Sud-Ouest de la France) en vinification traditionnelle. Le vin est sélectionné pour sa faible acidité, il est prélevé en fin de fermentation alcoolique dans des caves de ce vignoble. La Négrette mise en œuvre pour cette étude a un pH de 3,96. Cette étude est réalisée pour la majorité des essais sur des vins en fin de fermentation

alcoolique/fin de fermentation malolactique et dans quelques cas elle est réalisée sur des vins en cours de fermentation alcoolique.

2.2 Dispositif expérimental

Sur cépage Négrette, l'acidification chimique est réalisée avec les acides tartrique (acide de référence), DL malique, lactique et fumarique (en cours d'étude à l'OIV). L'acidification avec les acides organiques se fait à concentration en milliéquivalent identique de 16,6 meq/l, ce qui correspond à 50% du niveau d'acidification maximal autorisé sur vin par l'UE (33,3 meq/l). L'acidification est réalisée en fin de fermentation malolactique, mis à part pour l'ajout d'acide malique où elle est réalisée en fin de fermentation alcoolique afin d'assurer la stabilisation microbiologique du vin. Le Témoin et les lots acidifiés sont réalisés sur un volume homogène de 50 litres de vin.

Tableau 1. Acidification par les acides organiques

Acide organique	Négrette	
	En g/hl	En meq/l
Acide tartrique	125	16,6
Acide malique	111	16,6
Acide lactique	149	16,6
Acide fumarique	97	16,6

Deux techniques d'acidification par des techniques physiques, l'électrodialyse à membranes bipolaire et les résines échangeuses d'ions sont comparées aux techniques d'acidification par les acides organiques. Les niveaux d'acidification sont exprimés en baisse de pH du vin avec pour chacune des deux techniques une baisse du pH de -0,15 et -0,30 pH.

L'acidification par électrodialyse à membranes bipolaires est réalisée sur un volume de 1 hl de vin par niveau d'acidification sur une installation pilote d'électrodialyse (Eurodia) à l'INRAE de Pech-Rouge (Gruissan, France). Cet équipement est identique à un matériel industriel (membranes d'électrodialyse bipolaires). Cependant son pilotage est entièrement manuel et ne bénéficie pas d'une régulation de pH automatique. C'est l'utilisateur qui décide de la fin de l'acidification lorsque le niveau de pH souhaité est atteint.

L'équipement d'acidification par résines échangeuses d'ions est un pilote semi-automatisé (Agrovin, Espagne) destiné à la réalisation d'essais en petits volumes. L'acidification par résines échangeuses d'ions ne se fait que sur une partie du vin qui est fortement acidifiée, il y a ensuite un assemblage entre le vin traité et le vin initial. On peut facilement déterminer le pourcentage de vin acidifié à ajouter au vin traité par un simple « dosage » acide-base du vin à acidifier par le vin traité.

2.3 Méthodes analytiques

Les caractéristiques analytiques des vins sont déterminées avant, après acidification et après stabilisation des vins et mise en bouteille. Le degré alcoolique est déterminé par un Alcoolyzer Wine M (Anton Paar), l'acidité totale (g/l H₂SO₄) et le pH par un Titalab AT1000 Series (Hach), les acides organiques (Acides malique, lactique et tartrique) sont déterminés par méthode enzymatique pour les deux premiers et colorimétrique pour l'acide tartrique sur un analyseur séquentiel Gallery Plus (Thermo scientific, USA). Les mesures de couleur, IC', coordonnées tristimulaires, l'IPT et les anthocyanes (méthode par décoloration au SO₂) sont réalisées sur un spectrophotomètre UV/Visible Nicolet évolution 100 (Thermo electron Corporation, USA).

L'analyse des composés aromatiques tels que les esters, les norisoprénoides sont analysés GC-MS-MS avec dilution isotopique par un laboratoire spécialisé.

L'analyse sensorielle est réalisée par un jury entraîné, composé d'une douzaine d'œnologues, ingénieurs et techniciens de l'IFV.

3. Résultats et discussion

3.1 L'acidification des vins

Sur les 4 acides organiques étudiés, la plus forte diminution de pH est obtenue avec l'acide tartrique avec une diminution de -0,19 pour une acidification de 16,6 meq/l. Il est le plus efficace des acides organiques en termes de pH. Cependant, la mise en œuvre d'acide tartrique entraîne une forte déstabilisation tartrique des vins, qui conduit à une augmentation des précipitations tartriques et ne permet donc pas de prédire précisément le niveau d'acidification final du vin. L'utilisation des acides malique et lactique conduisent à une acidification plus faible que l'acide tartrique d'environ -52,6%. L'ajout d'acide malique se fait sous la forme de son racémique, l'acide DL malique, avant fermentation malolactique. Or seul l'acide L malique est métabolisé par les bactéries lactiques en acide lactique. En fin de fermentation malolactique, l'acidification du vin est due à l'acide D malique soit 50% de l'acide DL malique ajouté et à l'acide lactique métabolisé par les bactéries lactiques à partir de l'acide L malique ajouté (50% de l'acide malique ajouté). Par ailleurs, l'acide malique et un diacide avec des pKa respectivement de 3,46 et 5,10 pour chacune des 2 fonctions acides alors que l'acide lactique est un mono acide avec un pKa de 3,90. Cela conduit donc à une faible acidification. Il faut noter que le dosage de l'acide malique par la méthode enzymatique classique, prend en compte uniquement l'acide L malique. Pour un dosage de routine, seul le dosage de l'acide malique par IRTF (Infrarouges à transformer de Fourier) permet d'obtenir la teneur globale en acide DL malique du vin.

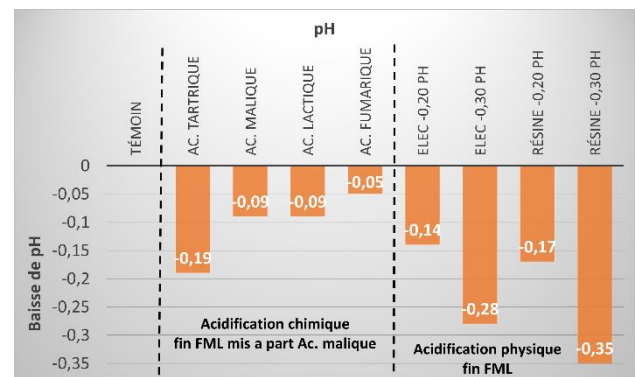


Figure 1. Influence des différentes techniques d'acidification fin FML sur la diminution du pH d'un vin de Négrette

L'acidification avec de l'acide lactique augmente la teneur finale du vin en acide lactique même si aucune fermentation malolactique n'est réalisée. Dans certains cas sur vins blanc et rosé (FML non réalisée), l'utilisation de l'acide lactique peut entraîner des difficultés lorsque l'acheteur recherche un vin sans fermentation malolactique bien que celui-ci contienne de l'acide lactique.

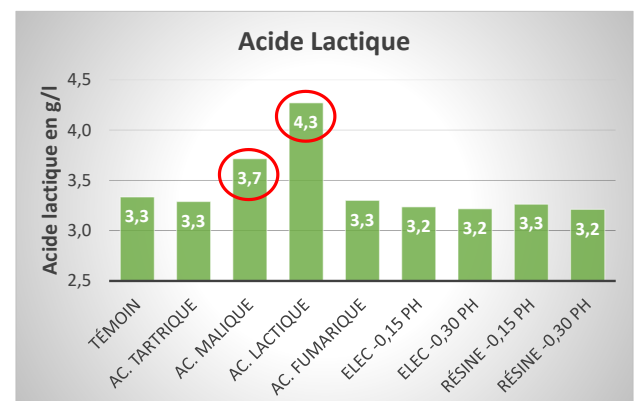


Figure 2. Influence des différentes techniques d'acidification fin FA sur la concentration en acide lactique d'un vin de Négrette

Le stade d'apport de l'acide fumarique dans le moût où le vin influe fortement sur l'acidité et la composition du vin en acide malique. Ajouté sur moût ou en cours de fermentation alcoolique, l'acide fumarique est métabolisé par les levures en acide malique, qui est lui-même transformé en acide lactique par les bactéries lactiques. Utilisé en cours ou en fin fermentation alcoolique, l'acide fumarique conduit à un retard plus ou moins important de la FML qui peut aller jusqu'au blocage total de celle-ci pour les doses les plus élevées (application autorisée par l'OIV et l'UE). L'inhibition des bactéries lactiques par l'acide fumarique est d'autant plus importante que le pH du vin est faible. D'après cette étude, sur vin fini, l'acidification par l'acide fumarique est peu efficace en termes de modification du pH (-0.05 pH). Sa faible solubilité (4,9 g/l) rend son utilisation problématique. L'acidification en cours de fermentation alcoolique par l'acide fumarique pourrait présenter un certain intérêt sur vins blancs et rosés qui ne font pas leur FML en augmentant la concentration en acide malique et en rendant encore plus difficile la FML, ce qui permet de rééquilibrer la composition en acides des vins.

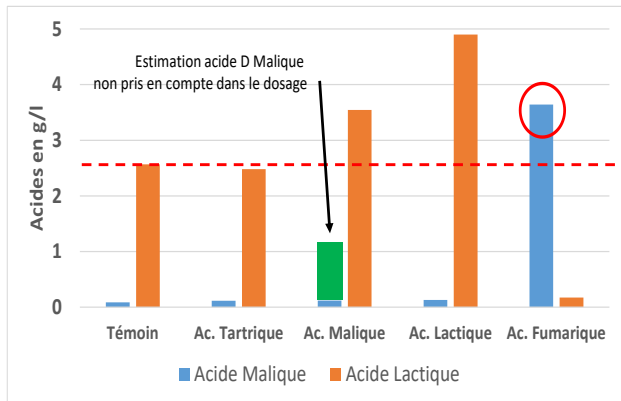


Figure 3. Influence des différentes techniques d'acidification chimique en cours de FA sur la concentration en acide lactique d'un vin de Négrette

L'acidification par électrodialyse à membranes bipolaires, permet d'ajuster précisément le pH des vins y compris pour des niveaux d'acidification élevés. Cette technique membranaire peut-être totalement automatisée et permet de fonctionner 24h/24, ce qui permet de compenser l'investissement élevé. L'utilisation des résines échangeuses d'ions permet également un ajustement précis du pH par le pilotage entièrement automatisé de l'équipement. L'acidification se fera par assemblage d'une fraction de vin fortement acidifié au vin initial. Dans ce cas, une courbe de titration doit être réalisée afin de déterminer le volume de vin à acidifier pour obtenir le pH souhaité. L'intérêt des résines échangeuses d'ions est le débit de traitement élevé (traitement d'une fraction de la cuve) pour un investissement raisonnable.

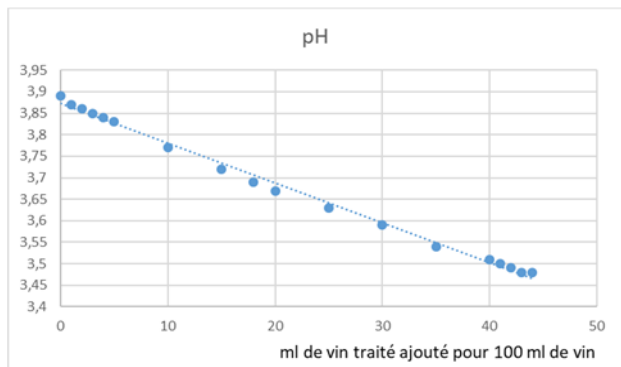


Figure 4. Courbe de titration pour déterminer la quantité de vin à traiter par les résines échangeuses d'ions pour obtenir le pH souhaité d'un vin de grenache noir

Une automatisation plus poussée de l'équipement permet de s'affranchir de la courbe de titration par l'utilisation d'un bypass et de sondes de pH avant et après traitement.

Un effet secondaire de l'acidification des vins par électrodialyse à membranes bipolaires ou par résines échangeuses d'ions est l'obtention de la stabilisation tartrique des vins par élimination du potassium.

3.2 Impact sur les caractéristiques chromatiques

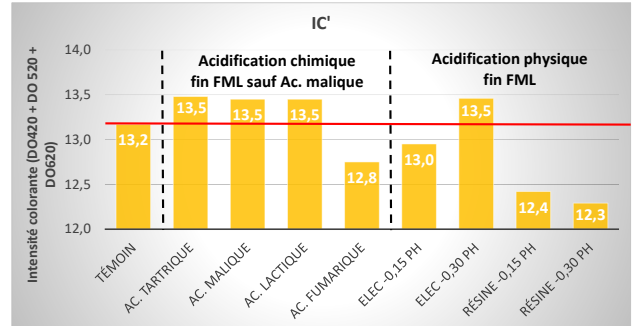


Figure 5. Influence des différentes techniques d'acidification fin FML sur l'intensité colorante des vins

Un des objectifs de cet essai est de déterminer l'impact des différentes techniques d'acidification sur les caractéristiques colorimétriques des vins. L'Intensité colorante modifiée (IC') augmente légèrement pour l'ensemble des techniques d'acidifications chimiques, mis à part pour l'acide fumarique où l'on mesure une légère diminution de l'IC'. Seuls les niveaux d'acidification les plus élevés (-0,3 pH) permettent une augmentation de l'IC' pour l'électrodialyse. Pour les résines, on mesure diminution de l'IC'. L'intensité colorante, ne permet pas de mesurer la couleur proprement dite et seule la mesure des coordonnées tristimulaires permet d'obtenir les caractéristiques réelles de la couleur du vin.

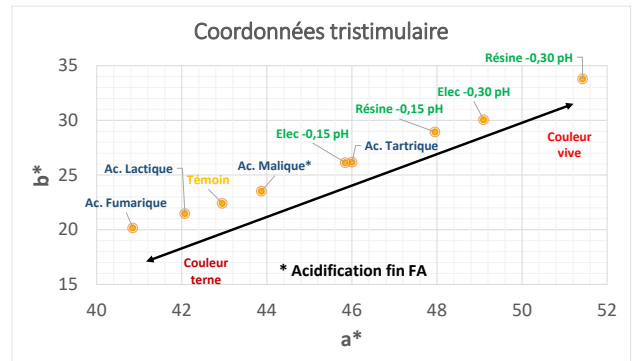


Figure 6. Influence des différentes techniques d'acidification fin FML sur les coordonnées tristimulaires des vins de Négrette

La détermination des paramètres a^* et b^* , montre que l'ensemble des vins acidifiés par des techniques physiques donne des vins avec des couleurs beaucoup plus vives que le Témoin ou les vins acidifiés par des acides organiques. Seule l'acidification par l'acide tartrique se rapproche des techniques d'acidification physique.

L'ensemble des techniques d'acidification entraîne une légère diminution de la teneur en polyphénols totaux. Les résines échangeuses d'ions semblent fixer une quantité notable de polyphénols et plus particulièrement d'anthocyanes lors du traitement d'acidification. L'utilisation de résine semble amplifier la baisse de la teneur en polyphénols des vins. Cet effet est cependant à relativiser, l'essai étant réalisé en petit volume, le rapport volume de résine/volume de vin traité est donc important. Dans le cas d'une utilisation en conditions industrielles, ce rapport baisserait donc naturellement, limitant d'autant la perte en polyphénols. Cette baisse des polyphénols et d'autant plus importante que la diminution du pH est élevée. Cela permet d'expliquer l'IC' plus faible ainsi que la couleur rouge vif des vins après une acidification. L'utilisation de

l'acide fumarique semble également conduire à une forte diminution de la concentration en anthocyanes et en polyphénols.

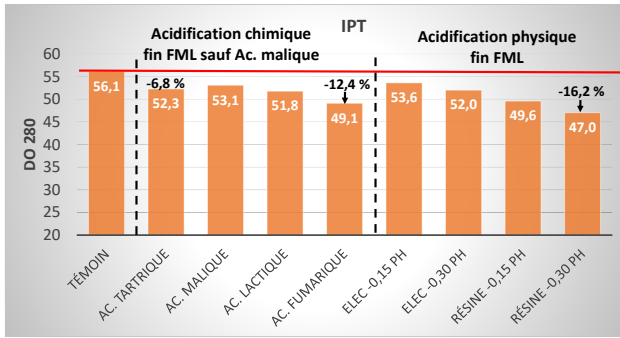


Figure 7. Influence des différentes techniques d'acidification fin FML sur l'indice des polyphénols totaux des vins de Négrette

augmente la proportion de SO₂ moléculaire et protège ces composés de leur dégradation oxydative.

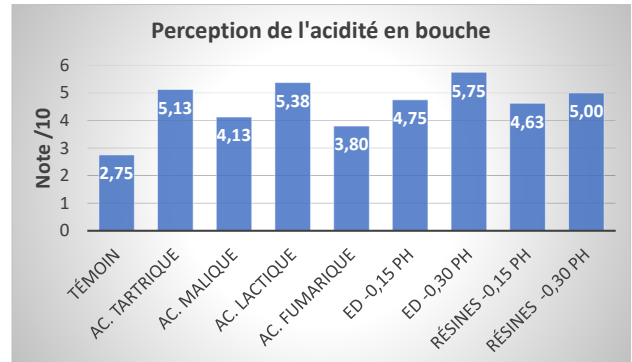


Figure 10. Influence des différentes techniques d'acidification fin FML sur la perception de l'acidité dans les vins de Négrette

3.3 Caractéristiques aromatiques et analyse organoleptique

Quelle que soit la technique d'acidification, l'ensemble des vins acidifiés sont perçus significativement plus acides par l'ensemble des dégustateurs. Cependant, le niveau de l'intensité acide ne semble pas corrélé au pH ou à l'acidité totale du vin.

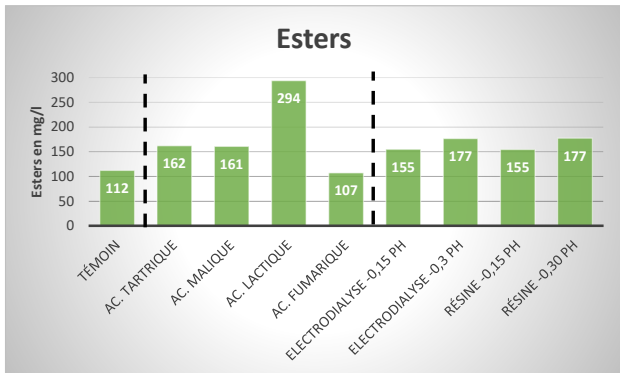


Figure 8. Influence des différentes techniques d'acidification fin FML sur la somme des esters dans les vins de Négrette

Dans la majorité des cas, les vins acidifiés montrent des teneurs en esters supérieures au Témoign et à l'acidification par l'acide fumarique. En effet, les pH bas favorisent la formation des esters d'éthyles comme le 2-hydroxypropanoate d'éthyle ainsi que tous les esters issus de l'acide lactique. Cela permet d'expliquer la plus forte teneur en esters (+70%) pour le vin acidifié avec l'acide lactique.

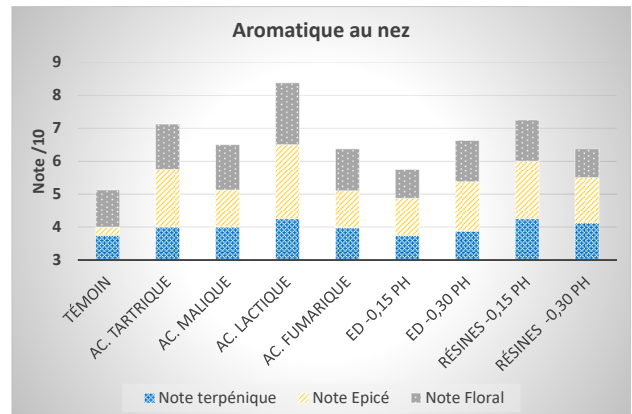


Figure 11. Influence des différentes techniques d'acidification fin FML sur la perception des principales notes aromatiques dans les vins de Négrette

La perception des principales notes aromatiques par les dégustateurs montre que l'ensemble des vins acidifiés présentent une plus grande intensité et complexité aromatique au nez. Cela confirme les résultats analytiques sur les teneurs en esters et norisoprénoides, notamment pour l'acidification par l'acide lactique. La perception en bouche est modifiée pour l'ensemble des vins acidifiés et l'on observe une diminution du volume et de la sucrosité avec un renforcement de la structure tannique. Globalement, les vins acidifiés sont dans la majorité des cas mieux appréciés par les dégustateurs.

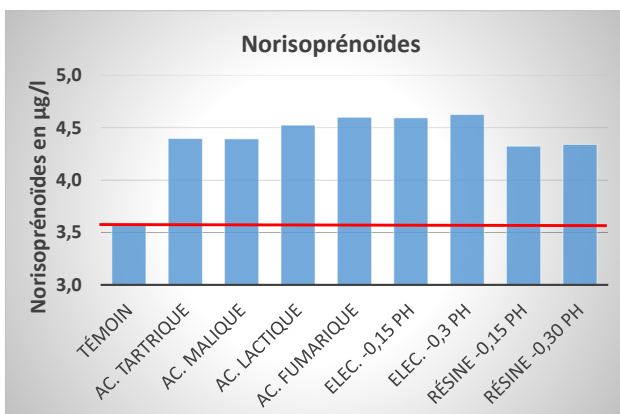


Figure 9. Influence des différentes techniques d'acidification fin FML sur la somme des norisoprénoides dans les vins de Négrette

L'ensemble des vins acidifiés ont une teneur en composés aromatiques de la famille des norisoprénoides en moyenne 25% plus élevée que le Témoign. Cela s'explique par la diminution du pH qui

4. Conclusion

Cette étude met en évidence l'influence des différentes techniques d'acidification sur l'acidité des vins de Négrette. L'acide tartrique, bien que le plus efficace des acides organiques, comporte certains inconvénients comme la modification de la stabilisation tartrique, qui conduit à des difficultés de prévision du niveau d'acidification. L'utilisation de l'acide malique sur vin rouge ne peut se faire qu'avant la FML pour préserver la stabilité microbiologique des vins. Par ailleurs, seul l'acide L malique est métabolisé par les bactéries lactiques et seule la forme D malique reste dans le vin. Dans les laboratoires d'œnologie, seul le dosage par IRTF permet de doser le DL malique. Dans la pratique l'acide lactique est peu utilisé (bien que le moins cher des acides organiques) et il est considéré comme un acide « doux » qui semble plus adapté aux vins rouges. Cet acide est souvent utilisé en association avec l'acide tartrique ou malique. L'acide fumarique semble peu efficace en termes d'acidification et sa mise en œuvre est assez complexe du fait de sa faible solubilité et de l'importance du stade d'apport.

L'acidification par des techniques physiques est très efficace et permet un ajustement précis du pH même pour de fortes acidifications. Ces techniques se caractérisent par l'automatisation poussée des équipements, ce qui facilite grandement leur mise en œuvre.

La couleur des vins est fortement influencée par l'acidification, on observe une légère diminution de l'IC' sur les vins acidifiés due à la diminution de l'IPT et des anthocyanes. Les techniques d'acidification physique donnent des vins avec les couleurs rouges les plus éclatantes malgré la légère diminution de l'IC'. Dans les conditions de l'essai il a été noté une baisse significative de l'IPT lors de l'utilisation des résines échangeuses d'ions et de l'acide fumarique.

L'impact de l'acidification sur la préservation des caractéristiques aromatiques des vins est parfaitement mis en évidence, l'ensemble des vins acidifiés montre une plus forte concentration en esters et en norisoprénoides qui est directement imputable à la baisse du pH. Ces résultats analytiques sont en concordance avec l'analyse sensorielle. Au niveau gustatif, on note sur l'ensemble des vins acidifiés une diminution du gras et du volume en bouche ainsi qu'une légère augmentation de la structure tannique.

Bibliographie

- [1] H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, M. Tignor, E.S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf, S. Löschke, V. Möller, A. Okem, B. Rama (eds.) *IPCC: Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability*. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. In Press (2022)
- [2] N. Ollat, J.M. Touzard, Impacts and adaptation to climate change: new challenges for the French wine industry, *J. Int. Sci. Vigne Vin*, N° Special Laccave, 75-78 (2014)
- [3] G.V. Jones, Climate change and wine: Observations, impacts and future implications. *Wine Industry Journal*, **21**, 4, 21-36 (2006)
- [4] J.P. Goutouly, Impacts du changement climatique sur la vigne et le raisin, *Rev. Fr. Œnologie*, 235, 23-26 (2009)
- [5] G. Barbeau, Influence du fonctionnement de la vigne sur la qualité du vin. *VI Forum mondial del vino, Logrono, Espagne* (2008).
- [6] P. Cottureau, D. Solanet, P. Vuchot, E. Ferment, P. Noilet, Réduction de la teneur en sucre des moûts, *20^{ème} Congrès international de la vigne et du vin, Logrono, Espagne* (2006)
- [7] A. Schüttler, S. Fritsch, J.E. Hoppe, C. Schüssler, R. Jung, C. Thibon, B.R. Gruber, M. Lafontaine, M. Stoll, G. De Revel, H.R. Schultz, D. Rauhut, P. Darriet, Facteurs influençant la typicité aromatique des vins du cépage de *Vitis vinifera* cv. Riesling. Aspects

sensoriels, chimiques et viticoles, *Rev. Œnologues*, **149S**, 36-41 (2013)

[8] K.Muller, E. Picou, J.M. Souquet, M. Moutounet, V. Cheynier, A. Samson, The influence of pH and late micro-oxygenation on sourness, bitterness, and astringency of red wine. *2007, 8^{ème} Symposium d'œnologie de Bordeaux* (2007)

[9] F. Charrier, A. Camponovo, L. Cayla, P. Cottureau, B. Chatelet, V. Gerbaux, P. Poupault, E. Vinsonneau, R. Cailleau INRAE, J.C. Vidal, N. Richard, S. Collas, B. Villedéy, S.Becquet, *Cahier itinéraires, Les sulfites en œnologie*. Institut Français de la Vigne et du Vin, **31** (2021)

[10] L. Falcao, G. De Revel, M. Perello, A. Moutsiou, M. Sanus, M. Bordignonluiz, A survey of seasonal temperatures and vineyard altitude influences on 2-methoxy-3-isobutylpyrazine, C13-norisoprenoids and the sensory profile of Brazilian Cabernet Sauvignon wines. *J Agric Food Chem*, 55, 3605–3612 (2007)

[11] D. Granes, D. Bouissou, F. Lutin, M. Moutounet, J. Rousseau, L'élévation du pH des vins : causes, risques œnologiques, impacts de la mise en œuvre de moyens d'acidification. *Bulletin de l'OIV*, 82, 57-70 (2009)

[12] F. Lutin, B. Boissier, D. Bonneau, Y. Le Gratiet, Alternative au tartrage des vins, l'acidification par électrodialyse bipolaire. *8^{ème} Symposium International d'Œnologie Bordeaux* (2007)

[13] Organisation internationale de la vigne et du vin, *Code international des pratiques œnologiques* (2022)

[14] J.L. Escudier, D. Bouissou, S. Caillé, A. Samson, M. Bes, M. Moutounet, Membrane-Based options to regulate pH and acidity. *Proceedings of the 16th international enology symposium, Bolzano* (2011)

[15] P. Darriet, A. Pons, C. Thibon, A. Schüttler, L. Allamy, C. Van Leeuwen, Quels impacts attendus du changement climatique sur les composés aromatiques et leurs précurseurs ? *3^{èmes} Assises des vins du Sud-Ouest, IFV, Toulouse* (2016)

[16] D. Bouissou, J.L. Escudier, J.M. Salmon, E. Casalta, Etude de l'impact de l'acidification par électrodialyse à membranes bipolaires et par résines échangeuses de cations sur les composés azotés et les minéraux du moût de raisin. *Bulletin de l'OIV*, 87, 537-556 (2014)