

LA RECHERCHE EN OENOLOGIE
Caractérisation chimique du vieillissement défectueux des vins
blancs secs.

Alexandre Pons

Faculté d'œnologie de Bordeaux, Laboratoire d'œnologie générale
33405 Talence

Résumé

La recherche en œnologie est l'étude scientifique du raisin et du vin, de leurs compositions et des phénomènes dont ils sont le siège. De part la diversité des phénomènes étudiés, la science œnologique est une « science carrefour » où se rencontrent de nombreuses disciplines telles que la microbiologie, la génétique, la biochimie et les sciences analytiques (techniques chromatographiques, techniques de spectrométrie de masse).

Après un bref rappel des techniques de vinification traditionnelles en blanc, nous développerons plus en détail les activités du laboratoire d'œnologie générale axées sur la caractérisation des composés volatils impliqués dans l'arôme des vins. Ces travaux de recherche seront illustrés par l'étude particulière du vieillissement aromatique défectueux des vins blancs secs.

I. INTRODUCTION

L'œnologie, selon la définition de J. Ribéreau-Gayon, est la science qui traite du vin, des éléments qui le constituent, de sa préparation et de sa conservation. Par extension, la recherche en œnologie est l'étude scientifique du raisin et du vin, de leur composition et des phénomènes dont ils sont le siège.

Si le vin a toujours côtoyé les grandes civilisations et leurs plus grands savants, il fallut attendre le début du 19^e siècle avec le Baron Chaptal pour entrevoir une ébauche de science œnologique. Son avènement fut associée aux découvertes de Louis Pasteur sur la microbiologie, immortalisées dans son ouvrage intitulé « Etudes sur le Vin » (1866). Ces travaux démontrent l'existence de micro-organismes nommés « levures », présents naturellement à la surface des raisins, qui sont responsables de la fermentation spontanée de la vendange foulée (fermentation alcoolique).

La transformation du raisin en vin, puis les changements et les traitements successifs qu'il subit ; conservation en cuve ou élevage en barrique, collages, filtrations, vieillissement en bouteille, mettent en jeu des phénomènes complexes. Ces phénomènes peuvent être de nature chimique et le plus souvent biochimique. Initiée par les premiers travaux de Pasteur, l'étude du vin et ses transformations a suscité depuis un nombre considérable de travaux, intégrant les progrès croissants des disciplines aussi diverses que la microbiologie, la génétique et bénéficiant des avancées récentes des sciences analytiques (méthodes chromatographiques, détections par spectrométrie de masse...).

Les acquisitions récentes se résument, en schématisant, à deux volets : approfondissement de l'identification des molécules qui constituent le vin et lui donnent ses qualités olfactives et gustatives – l'étude détaillée de la physiologie et de la biochimie des fermentations (alcoolique, malolactique).

L'activité principale du laboratoire d'œnologie Générale de la Faculté d'œnologie de Bordeaux concerne la caractérisation des composés volatils impliqués dans l'arôme variétal des vins, l'étude des formes précurseurs dans le raisin et des mécanismes de leur révélation au cours de la fermentation alcoolique. Le domaine de compétence acquis dans l'analyse des arômes nous conduit aussi à des travaux de caractérisation d'autres composés volatils impliqués par exemple dans le vieillissement des vins blancs secs ainsi que dans la compréhension des mécanismes de leur formation.

II. INTRODUCTION A LA VINIFICATION DES VINS BLANCS SECS.

La vinification est l'ensemble des procédés mis en œuvre pour transformer le jus de raisin en vin. Elle est composée de plusieurs étapes le plus souvent issues de l'empirisme. Par ajustement successif au cours des siècles, les maîtres de chai ont mis au point des techniques de vinification adaptées aux cépages locaux pour y faire les meilleurs vins. La science œnologique a su dégager les principes expliquant le bien fondé de certains usages ; ils constituent les fondements de la vinification des grands vins dont nous allons exposer les points importants.

1. LE CHOIX DES CEPAGES

L'encépagement du vignoble bordelais est dominé par deux variétés appartenant à l'espèce *Vitis Vinifera* : le sauvignon blanc et le sémillon.

Le sauvignon

Au 19^{ème} siècle, avant le phylloxéra, le sauvignon blanc était, à Bordeaux, le principal cépage blanc de qualité. En 1854, il représentait jusqu'à 80 % de l'encépagement des meilleurs crus de Sauternes comme Yquem et La Tour Blanche. Après le phylloxéra, le sauvignon blanc a été remplacé par le sémillon productif et de culture plus facile.

L'expression aromatique du sauvignon est profondément influencée par la maturité et le terroir. Son caractère le moins fin est la note poivron vert de l'isobutylméthoxy-pyrazine ; il donne alors un vin très acide, dur, métallique, à finale parfois amère. C'est la marque des raisins pas assez mûrs, produits à rendements excessifs ou simplement cueillis trop tôt.

Plus mûr, le sauvignon donne des vins présentant une large palette aromatique aux notes végétales (genêt, feuille de tomate, bourgeon de cassis), fruitées (pamplemousse, citron, pêche blanche, mangue, goyave, fruit de la passion). Certains vins ont aussi des odeurs de fumée, de viande rôtie voire même de truffe, après quelques années de vieillissement des meilleures bouteilles.

Le sémillon

C'est un cépage particulièrement productif dont il faut limiter le rendement par la taille. Dans les vins secs, le sémillon donne des caractères aromatiques très fins variables selon le terroir : citronné et pêche blanche sur le calcaire, abricot frais et orange sur les graves, toujours plus ou moins grillé, fumé, toasté.

2. RECOLTE DES RAISINS

La production de grands vins nécessite premièrement la récolte de raisins de qualité amenés à maturité. La cueillette des raisins blancs destinés à élaborer des vins de qualité, qu'elle soit manuelle ou mécanique exige des précautions particulières. De leur cueillette à leur réception à la cave les raisins doivent être le plus intact possible pour limiter l'oxydation des moûts. L'emploi de gaz inerte tel que le dioxyde de carbone sous forme de neige carbonique incorporée directement dans la vendange est une technique courante.

3. LA VINIFICATION

La vinification est une opération délicate dont le bon déroulement reste conditionné par le savoir-faire du vinificateur et de l'œnologue.

Tout commence par le travail du raisin et du moût. Cette étape appelée « préfermentaire », doit permettre d'extraire et de clarifier le jus tout en limitant les phénomènes oxydatifs nuisibles à la stabilité des arômes du vin.

La transformation du raisin en moût est le plus souvent obtenu par pressurage immédiat discontinu, en raisin entier ou après foulage. Le *foulage* consiste à rompre la pellicule du raisin de façon à en libérer immédiatement la pulpe et une partie du jus. Le *pressurage* a pour objectif de séparer le jus des parties solides de la baie (pépins, pellicules). Ces étapes imposent une protection du jus vis à vis des phénomènes oxydatifs, par addition de dioxyde de soufre (SO₂) sous forme liquide en complément d'un inertage au dioxyde de carbone (gazeux). Il faut en moyenne 1,3 à 1,5 kg de raisin pour produire 1 litre de moût ou de vin.

À l'issue de ces opérations le moût obtenu est très trouble, il doit être *débourbé* c'est à dire séparé de ses impuretés et parties solides (bourbes) avant de fermenter.

La *fermentation alcoolique*, phase principale de la vinification, est un phénomène naturel au cours duquel les sucres du raisin (glucose et fructose) sont transformés en éthanol sous l'action du métabolisme levurien (*Saccharomyces cerevisiae*). Cette transformation s'accompagne d'un dégagement de gaz carbonique. En marge de cette activité principale, la levure est le siège d'une autre transformation d'intérêt majeur dans le cas des raisins de sauvignon. L'arôme variétal si caractéristique des vins de sauvignon, évoquant à la fois des arômes de pamplemousse, de fruit de la passion, de genêt... provient de précurseurs inodores formés dans le raisin au cours de la maturation. Ces précurseurs d'arômes, sont transformés en arômes par les levures au cours de la fermentation alcoolique. Ainsi, c'est véritablement la fermentation alcoolique qui donne naissance à l'arôme variétal des vins de sauvignon.

4. L'ELEVAGE

À l'issue de la fermentation alcoolique, le vin est apte à la consommation, tout au moins dans le cas des vins courants qui ne sont plus susceptibles d'amélioration. Les vins fins, par contre, voient leurs qualités organoleptiques s'améliorer au cours d'une période de vieillissement plus ou moins longue, mais comportant au moins 6 à 12 mois ; une conservation en fûts de bois de petite capacité (pièce de 225 litres) permet une dissolution de certains principes aromatiques du bois et une pénétration d'air, donc une certaine oxydation ; cette première phase est suivie d'un vieillissement en bouteille, à l'abri de l'air, dans des conditions réductrices. On aborde ici un des aspects qui restent les plus mystérieux de l'œnologie ; en effet, ces transformations affectent essentiellement les substances responsables de la couleur, de l'arôme et du goût. La connaissance des substances odoriférantes et des pigments reste encore aujourd'hui limitée. Cependant, même si les mécanismes intimes des transformations qui se produisent pendant le vieillissement ne sont pas complètement élucidés, l'empirisme raisonné a fixé les conditions les plus favorables à ce vieillissement.

À côté des transformations normales qui l'améliorent, le vin, milieu biologique d'une grande complexité, peut subir des transformations accidentelles qui se traduisent par des altérations dont souffre la qualité.

III. ETUDE DU VIEILLISSEMENT DEFECTUEUX DES VINS BLANCS SECS.

1. INTRODUCTION

Les vins blancs secs dits de « grande garde » sont susceptibles au cours de leur conservation en bouteille de préserver les caractéristiques olfactives du vin jeune tout en développant des nuances aromatiques spécifiques. Ainsi, les arômes de pamplemousse, de fruits exotiques propre aux vins issus du cépage sauvignon, peuvent évoluer à la faveur du temps vers des notes minérales et parfois truffées. Ce type de vieillissement n'est malheureusement pas général. Le plus souvent, l'évolution des vins blancs est marquée par la perte rapide des arômes fruités et l'apparition de nuances plus lourdes rappelant la cire, la naphthaline, ou encore l'encaustique. On qualifie ce vieillissement de prématuré, défectueux ou atypique.

Les composés volatils responsables de ces arômes sont aujourd'hui connus. Le phénylacétaldéhyde, à odeur de rose fanée, participe avec le méthional, identifié par Escudero [1] à l'odeur caractéristique du vin blanc évolué [2]. Selon Rapp [3], la 2-aminoacétophénone intervient plus spécifiquement dans le vieillissement atypique des vins blancs secs allemands.

Un autre composé, le sotolon (4,5-diméthyl-3-hydroxy-2(5)H-furanone), contribue significativement à l'arôme de vieillissement défectueux des vins blancs secs [2, 4, 5]. Les seuils de perception en solution hydroalcoolique et dans un vin blanc sec sont respectivement de 2 µg/L et de 7 µg/L [5]. Cette furanone chirale, évoquant à la fois le curry et la noix est très odorante. Les teneurs rencontrées dans les vins blancs secs sont le plus souvent inférieures à 10 µg/L.

La très forte implication de ce dernier composé à la formation des nuances cire et miel perçues à la dégustation des vins blancs secs prématurément vieillis et le handicap commercial que constitue ce défaut, nous a amené à étudier les mécanismes de formation du sotolon dans les vins.

Nous présentons dans cette partie des résultats récents concernant les voies de formation du sotolon dans les vins blancs secs et l'évolution de sa teneur au cours de la conservation des vins en bouteille.

2. MISE EN EVIDENCE D'UN MECANISME DE FORMATION DU SOTOLON DANS LES VINS BLANCS SECS

2.1 Incidence de la teneur en oxygène dissous sur la formation du sotolon des vins blancs secs

Les mécanismes chimiques à l'origine de la formation du sotolon dans les vins mettent en jeu l'oxygène. On explique ainsi les fortes teneurs en sotolon retrouvées dans les vins élevés en conditions oxydatives tels que les vins jaunes du Jura [6], les porto ou les vins doux naturels [7]. La présence de sotolon dans les VDN est d'ailleurs largement accentuée dans les bouteilles présentant un bouchage défectueux (bouteilles couleuses).

La vinification traditionnelle des vins blancs secs est conduite à l'abri de l'oxygène. Au cours de l'élevage en barrique, la présence de lies de levures associée au dioxyde de soufre

limite l'érosion de l'arôme variétal ainsi que la formation du sotolon [5]. Lors de la conservation des vins en bouteille, il n'est pas rare de constater une évolution rapide et défectueuse de l'arôme des vins. Le caractère aléatoire de cette dépréciation de l'arôme est lié, selon divers auteurs, à la grande variabilité de la perméabilité à l'oxygène de l'obturateur en liège [8, 9].

Pour toutes ces raisons il nous a semblé utile de vérifier l'implication des phénomènes oxydatifs dans la formation du sotolon lors de la conservation des vins blancs secs en bouteille.

Nous avons analysé après sept années de conservation quarante bouteilles d'un même vin blanc sec de Pessac Léognan, millésime 1997, issu d'un même lot d'embouteillage. Le bouchage est effectué par un obturateur en liège naturel 1^{er} catégorie. L'oxygène dissous des vins est mesuré grâce à une électrode de type polarographique (Orbisphère), connectée à un système de perçage échantillonnage. Ce système permet de mesurer la concentration en oxygène dissous directement dans la bouteille bouchée par application d'une contre pression d'azote (Figure 1).



Figure 1 : Matériel de dosage de l'oxygène dissous dans les vins en bouteille. (a) électrode à oxygène, (b) système de perçage échantillonnage.

Nous montrons qu'il existe dans les échantillons de vins blancs secs analysés des teneurs variables en oxygène dissous. Ces dernières sont très fortement corrélées à la concentration en sotolon ($R^2 = 0,938$) (Figure 2). Les teneurs en oxygène dissous mesurées se situent le plus souvent entre 5 et 100 $\mu\text{g/L}$. Dans cette gamme de concentration en oxygène, la teneur en sotolon du vin reste inférieure à son seuil de perception dans les vins (7 $\mu\text{g/L}$). Seules des teneurs supérieures à 500 $\mu\text{g/L}$ permettent d'atteindre ce seuil.

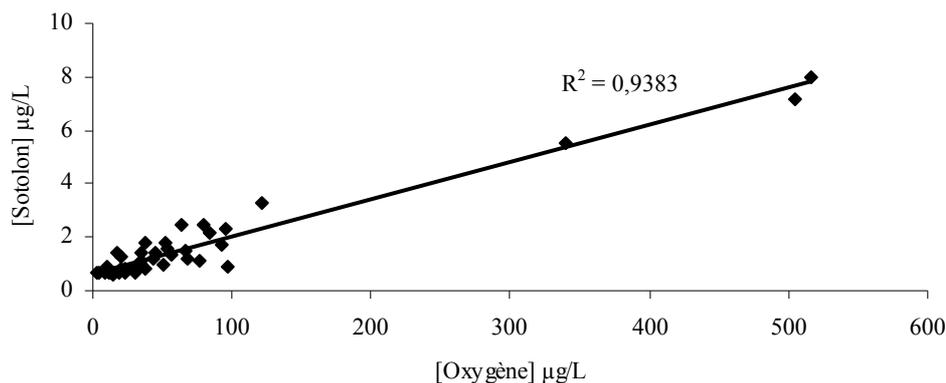


Figure 2 : Relation entre la teneur en oxygène dissous et la concentration en sotolon des vins en bouteille.

La présence d'oxygène dissous dans les échantillons de vins analysés, provoque par ailleurs une diminution de leur teneur en dioxyde de soufre libre (Figure 3).

Ces résultats montrent clairement le rôle de l'oxygène dans la formation du sotolon lors de la conservation des vins en bouteille. Mais quels sont les mécanismes de formation de ce composé dans les vins blancs secs ?

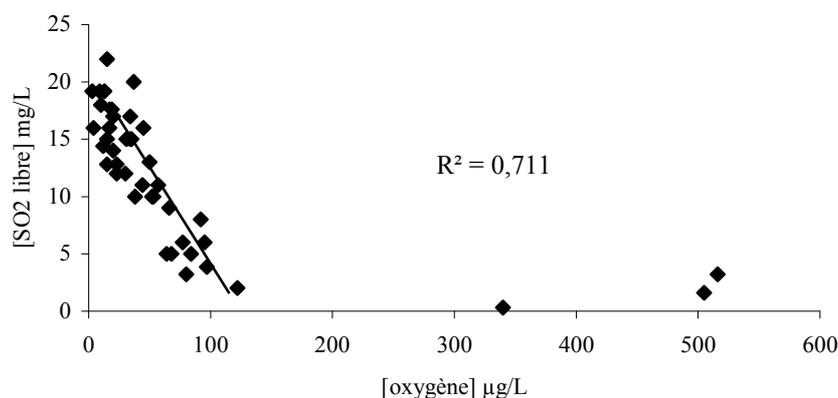


Figure 3 : Relation entre la teneur en oxygène dissous et la teneur en SO₂ libre des vins en bouteille.

2.2 Identification d'une voie de formation du sotolon dans les vins blancs secs

En 1995, Pham identifie pour la première fois une voie de formation du sotolon dans les vins jaunes du Jura élevés sous voile de levures en conditions oxydatives. Il met en évidence à partir de teneurs élevées en acétaldéhyde (250 mg/L) et en acide α -cétobutyrique (100 mg/L), placées en solution synthétique, la formation de grandes quantités de sotolon.

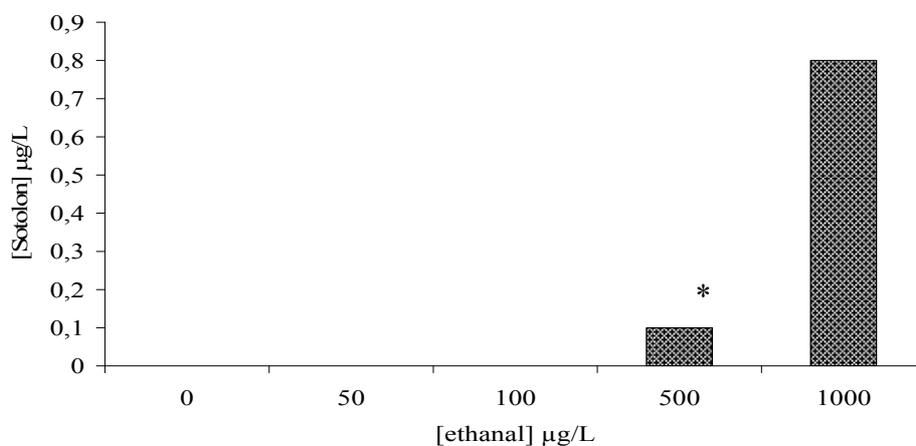
Après avoir montré la présence de réactions d'oxydation dans les vins conservés en bouteille, nous avons cherché à savoir si la voie de formation du sotolon décrite dans les vins jaunes du Jura pouvait également se produire dans les vins blancs secs.

Les teneurs en acide α -cétobutyrique des vins sont comprises entre 0,2 et 15 mg/L (Pons, 2006). Dans les vins blancs secs, les teneurs en éthanal varient de quelques dizaines à 150

mg/L. Cependant, l'éthanal a une très grande affinité pour le dioxyde de soufre. Selon les travaux de Blouin [10], 99,7% de l'éthanal est sous forme combinée dans le vin. Cela signifie qu'à 100 mg/L d'éthanal correspondent seulement 30 µg/L d'éthanal sous forme libre dans un vin blanc sec contenant du SO₂ libre. Bien qu'il n'existe pas de méthode de dosage de la fraction libre de l'éthanal dans les vins, on peut imaginer qu'en présence de dioxyde de soufre libre la fraction libre de l'acétaldéhyde soit en moyenne 100 fois plus faible que la teneur en acide α-cétobutyrique des vins.

L'ensemble de ces observations nous amène à penser que si la réaction entre l'éthanal et l'acide α-cétobutyrique est susceptible de se produire dans les vins, il est fort probable que la teneur en éthanal conditionne la formation du sotolon. Nous avons déterminé la concentration en acétaldéhyde à partir de laquelle la présence d'acide α-cétobutyrique pouvait initier la formation du sotolon dans une solution synthétique de composition proche du vin.

Les différentes modalités de notre expérimentation conditionnées en flacons hermétiques sont placées à l'étuve à 40°C puis analysées après 30 jours de conservation. Le sotolon est détecté à partir de 500 µg/L d'éthanal libre. Pour une teneur en éthanal de 1 mg/L, la réaction produit 0,8 µg/L de sotolon (Figure 4). C'est une teneur faible mais produite sur une courte période comparée à un vieillissement en bouteille en cave. Ces résultats montrent que cette réaction d'aldolisation à l'origine du sotolon dans les vins jaunes du Jura permet aussi d'expliquer la présence du sotolon en faible concentration en solution synthétique de composition proche du vin.



* : présents à l'état de traces

Figure 4 : Incidence de la concentration en éthanal d'un milieu modèle supplémenté en acide α-cétobutyrique sur la formation du sotolon.

Afin de vérifier ce résultat dans le cas d'un vieillissement en cave, nous avons analysé des échantillons de vins blancs secs issus d'un même lot et conservés 8 années en bouteille. Les vins ont été conservés dans un chai de stockage maintenu à une température constante de 16 °C. Pour chaque échantillon, le sotolon et l'acide α-cétobutyrique sont dosés après extraction et injection en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Nous montrons que les teneurs en acide α -cétobutyrique et en sotolon des vins sont très fortement corrélées (Figure 5). Il semble que l'acide α -cétobutyrique soit bien un précurseur du sotolon lors de la conservation des vins blancs secs.

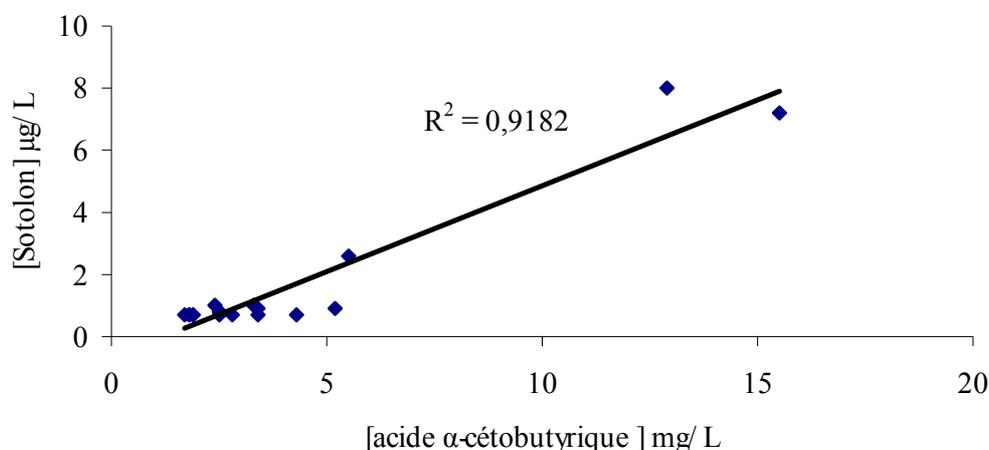


Figure 5 : Teneurs en sotolon selon la concentration en acide α -cétobutyrique des vins analysés.

L'origine de l'éthanal du vin est connue : il est produit en quantité importante par la levure au cours de la fermentation alcoolique. L'éthanal formé au cours de l'élevage en barrique et de la conservation du vin en bouteille provient majoritairement de l'oxydation de l'éthanol. En revanche, l'origine de l'acide α -cétobutyrique des vins blancs secs demeure encore incertaine.

2.3 Origine de l'acide α -cétobutyrique des vins blancs secs

Nous avons analysé de nombreux échantillons de vins conservés en bouteille, présentant ou non une évolution prématurée de leurs arômes (Tableau I). L'acide α -cétobutyrique est présent dans tous les vins analysés. Sa teneur semble être accentuée par des mécanismes oxydatifs. Ces observations nous ont conduit à imaginer deux origines distinctes de ce composé dans les vins.

Tableau I : Valeur moyenne et teneurs extrêmes en acide α -cétobutyrique rencontrées lors de l'analyse de 30 vins blancs secs prématurément vieillis ou non.

	Teneur minimale	Teneur maximale	Moyenne
acide α -cétobutyrique (mg/L)	0,2	15	2,9

2.3.a Origine biochimique

Selon Charpentier [6], la réaction biochimique de désamination de la thréonine par *Saccharomyces cerevisiae* permet d'expliquer la présence de l'acide α -cétobutyrique dans les vins jaunes du Jura conservés en fûts sous voile de levure.

S'inspirant de ce résultat, nous avons évalué l'aptitude de onze souches de levures à la fois commerciales et issues de la collection de la Faculté d'œnologie, à produire ce composé en milieu modèle. Les analyses sont effectuées à la fin de la fermentation alcoolique, lorsque la teneur en sucres réducteurs devient inférieure à 2 g/L.

Comme pour d'autres composés volatils du vin [11, 12], nous mettons en évidence l'existence d'un effet souche sur la formation de l'acide α -cétobutyrique. Les teneurs en acide α -cétobutyrique varient de 0,9 mg/L pour la souche K à 7,1 mg/L pour la souche BO2 (Figure 6).

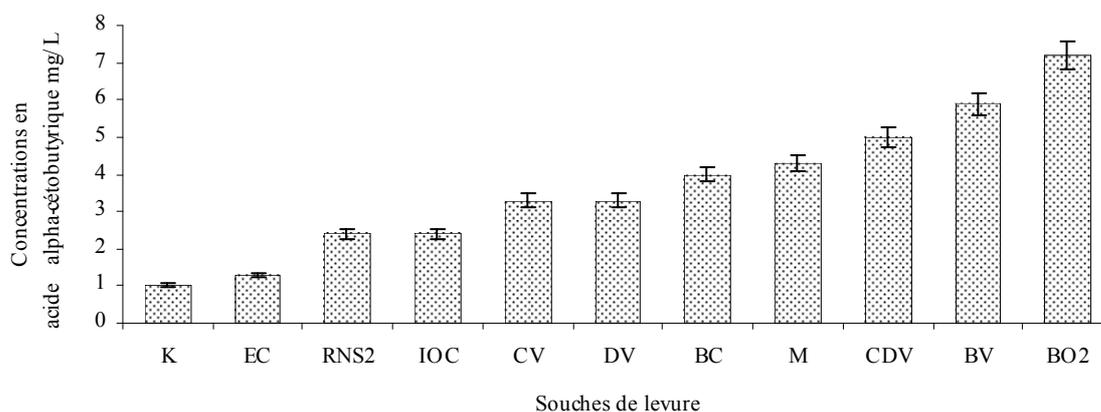


Figure 6 : Incidence de la souche de levure sur la teneur en acide α -cétobutyrique d'une solution synthétique après fermentation alcoolique.

Les teneurs en acide α -cétobutyrique dosées dans nos conditions expérimentales sont surestimées par rapport à celles des vins. En effet, tous nos dosages sont effectués avant addition de SO_2 au milieu. Nous montrons qu'en milieu synthétique, la présence de 30 mg/L de SO_2 libre conduit à une diminution de la teneur en acide α -cétobutyrique de l'ordre de 50 %.

L'origine fermentaire de ce composé permet d'expliquer sa présence systématique dans tous les vins analysés.

2.3.b Origine chimique

Deux voies chimiques de formation de l'acide α -cétobutyrique sont décrites dans la littérature : la réaction de peroxydation de l'éthanal [13] ainsi que la réaction de la thréonine avec le glucose [7]. Nous montrons que ces mécanismes ne permettent pas la production d'acide α -cétobutyrique lors d'un vieillissement accéléré en solution synthétique.

La recherche de précurseurs de l'acide α -cétobutyrique dans les vins nous a conduit à étudier sa distribution dans différents aliments. Ainsi, le recoupement des données bibliographiques et des nouvelles connaissances acquises sur le vieillissement defectueux des vins blancs secs nous a permis d'identifier un nouveau précurseur de l'acide α -cétobutyrique (Pons, 2006).

Nous montrons que la dégradation oxydative de l'acide ascorbique peut produire des quantités importantes d'acide α -cétobutyrique dans un milieu modèle renfermant 12 % vol d'éthanol, 100 mg/L d'acide ascorbique placé à 40°C, durant 6 mois.

Afin d'évaluer la contribution de l'acide ascorbique à la formation de l'acide α -cétobutyrique dans les vins, nous avons réalisé l'expérimentation suivante. Additionnés ou non d'acide ascorbique (50 mg/L) des échantillons de vin blanc sec sont conservés en présence d'oxygène dans une étuve à 40°C (Figure 7).

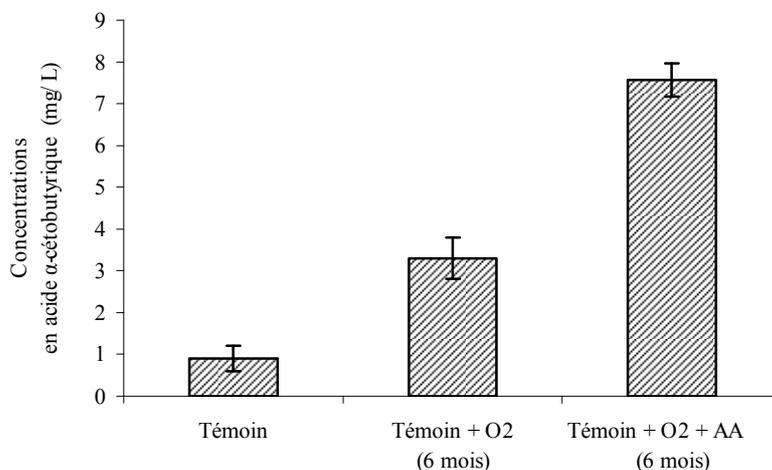


Figure 7 : Teneurs en acide α -cétobutyrique des échantillons de vin supplémentés ou non en acide ascorbique (50 mg/L).

Les teneurs en acide α -cétobutyrique sont significativement plus importantes après 6 mois de conservation à 40 °C que celles du vin témoin. Ces concentrations sont d'autant plus importantes que le vin est supplémenté en acide ascorbique.

Dans nos conditions expérimentales, l'addition d'acide ascorbique à la dose moyenne utilisée dans la pratique, en favorisant l'apparition du précurseur du sotolon doit vraisemblablement contribuer à l'apparition du défaut de vieillissement prématuré des vins blancs secs. Nous proposons de vérifier cette hypothèse lors d'un vieillissement en bouteille en cave.

3. INCIDENCE DE L'ADDITION D'ACIDE ASCORBIQUE SUR L'EVOLUTION DE LA TENEUR EN SOTOLON DES VINS BLANCS SECS.

L'acide ascorbique est utilisé en œnologie pour ses propriétés antioxydantes. Nous montrons que la dégradation oxydative de ce composé peut conduire à la formation de l'acide α -cétobutyrique, susceptible par réaction avec l'éthanal, de former du sotolon.

Aussi, avons-nous imaginé que l'efficacité de l'acide ascorbique dans la prévention des phénomènes oxydatifs susceptibles d'affecter la couleur et l'arôme des vins blancs secs, puisse dépendre des conditions d'oxydation subies par le vin lors de la conservation en bouteille, et par conséquent de la perméabilité aux gaz des obturateurs choisis.

Afin d'apprécier le rôle de l'acide ascorbique, nous avons comparé l'évolution d'un même vin de sauvignon embouteillé avec de l'acide ascorbique (8 g/hL) ou sans acide ascorbique. Les deux lots de vin sont bouchés par deux familles d'obturateurs possédant des perméabilités aux gaz différentes (mesures effectuées par le Laboratoire National d'Essais).

La perméabilité à l'oxygène de l'obturbateur synthétique utilisée dans notre expérimentation (300 μL d' O_2 /mois) est dix fois plus élevée que celle de l'obturbateur en liège naturel 1^{er} catégorie (<30 μL d' O_2 /mois).

3.1 Evolution de la teneur en acide ascorbique

Comme nous l'avons précédemment rappelé, l'acide ascorbique est instable dans le vin. Cette instabilité est catalysée par la présence d'oxygène moléculaire. L'évolution de la teneur en acide ascorbique des vins blancs au cours de la conservation en bouteille (24 mois) est présentée à la figure 8.

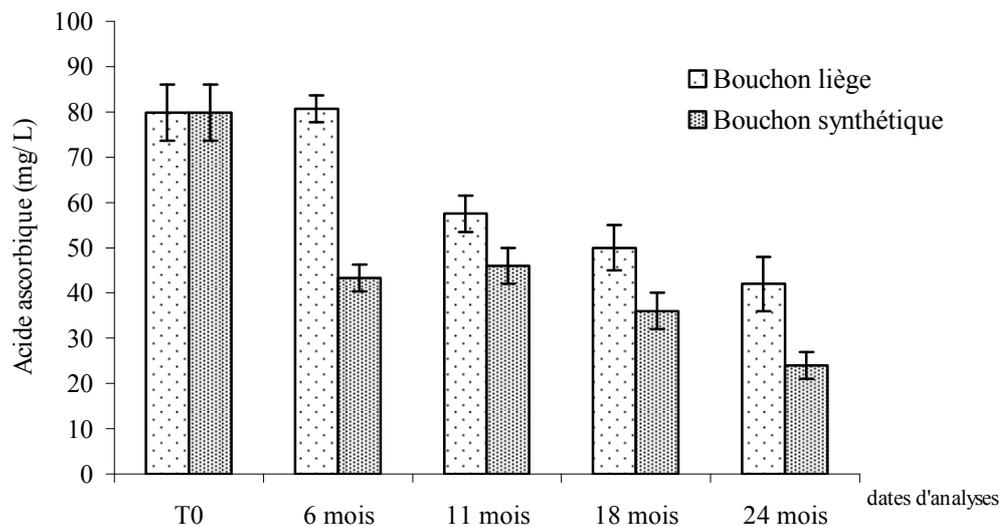


Figure 8 : Incidence de l'obturbateur sur la teneur en acide ascorbique du vin.

Six mois après la mise en bouteille, la teneur en acide ascorbique est stable pour l'échantillon bouché liège. En revanche, elle a déjà diminué de 50 % dans la modalité obturée par un bouchon synthétique. Ces résultats montrent que la dégradation de l'acide ascorbique dans le vin est d'autant plus rapide que le système de bouchage est perméable à l'oxygène.

La diminution des concentrations en acide ascorbique laisse présager l'existence de réactions d'oxydation initiées par la présence d'oxygène moléculaire dans le vin.

3.2 Evolution de la teneur en oxygène dissous

La détermination des teneurs en oxygène dissous des bouteilles bouchées est réalisée grâce au système précédemment décrit (Orbisphère). Après un mois de stockage (T0), on n'observe pas de différence entre les teneurs en oxygène dissous des modalités étudiées (Figure 9).

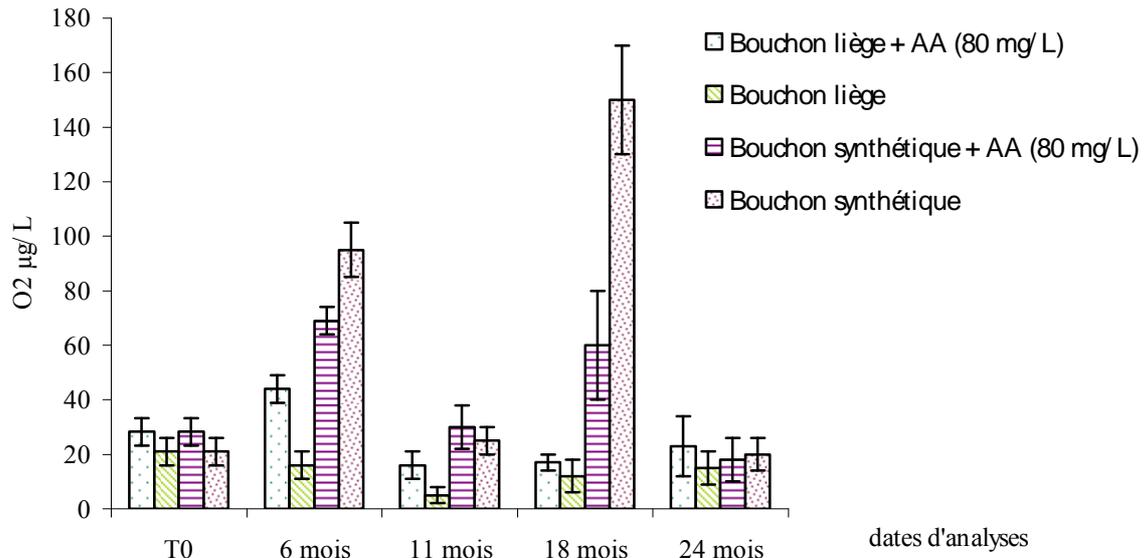


Figure 9 : Incidence du type d'obturateur et de la présence d'acide ascorbique sur la teneur en oxygène dissous des vins.

Ces teneurs sont comprises entre 5 et 46 $\mu\text{g/L}$ pour les modalités bouchées par un obturateur en liège naturel. Pour une modalité donnée, on observe des variations sensibles de la teneur en oxygène dissous mesurée en bouteille.

Les teneurs en oxygène dissous des échantillons bouchés par un obturateur synthétique varient quant à elles de 12 et 162 $\mu\text{g/L}$. A T0, on n'observe pas de différences entre les modalités supplémentées ou non en acide ascorbique. En revanche, dans les échantillons prélevés à 6 et 18 mois, les teneurs en oxygène dissous sont très élevées. Dans ce cas, la présence d'acide ascorbique semble accélérer la consommation de l'oxygène.

En effet, dans les échantillons bouchés avec un obturateur synthétique, l'oxygène dissous mesuré à 6 et 18 mois est significativement plus faible en présence d'acide ascorbique. Curieusement et contrairement à ce que l'on observe dans les échantillons obturés par un bouchon en liège naturel, l'oxygène dissous mesuré dans les modalités obturées par un bouchon synthétique varie considérablement au cours du temps.

Nous avons formulé l'hypothèse suivante pour expliquer ce phénomène.

Les dosages à 6 et 18 mois sont effectués au mois de janvier, en hiver. Les dosages à 12 et 24 mois sont réalisés en été. La température du chai de stockage n'étant pas régulée, on peut penser que le volume du vin dans la bouteille varie, provoquant des changements de pression. Si l'obturateur est perméable à l'oxygène comme c'est le cas du bouchon synthétique testé, la contraction du liquide provoquée par un refroidissement de l'atmosphère ambiante va initier un transfert d'air dans la bouteille. La consommation de l'oxygène par les constituants du vin est un phénomène continu et supposé régulier à l'échelle de notre expérimentation. Les teneurs élevées en oxygène dissous reflètent par conséquent une pénétration d'oxygène supérieure à sa consommation par le vin. Les températures basses ralentissent par ailleurs les réactions d'oxydation des constituants du vin.

Le phénomène inverse se produit très vraisemblablement en été. Le transfert d'oxygène à travers un obturateur en liège n'a pas été mis en évidence lors de notre expérimentation.

Cependant, la présence d'une concentration même faible en oxygène dissous dans ces échantillons suggère l'existence d'un transfert d'oxygène à travers le système d'obturation.

La mesure de l'oxygène dissous dans les bouteilles nous renseigne sur l'état d'oxydation du vin. Nous montrons que des quantités variables d'oxygène dissous peuvent être mesurées dans le vin même en présence d'acide ascorbique. La présence simultanée d'oxygène et d'acide ascorbique peut elle conduire à la formation du sotolon ?

3.3 Evolution de la teneur en sotolon des vins

Nous avons suivi l'évolution de la teneur en sotolon des différents échantillons. Les résultats sont présentés figure 10.

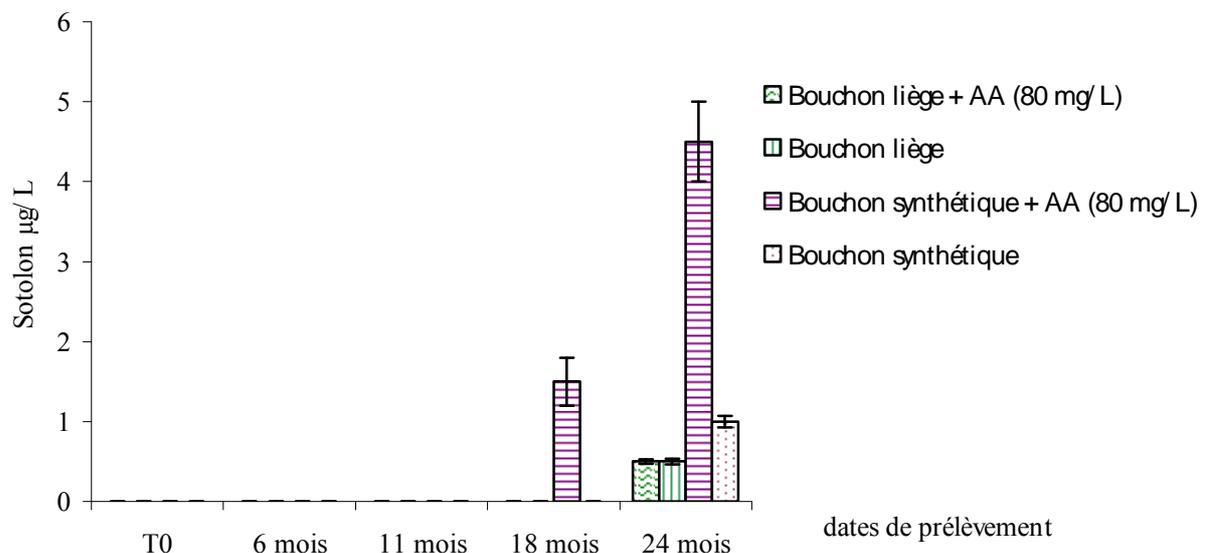


Figure 10 : Incidence du type d'obturateur et de la présence d'acide ascorbique sur l'évolution de la teneur en sotolon au cours de la conservation d'un vin.

A T0, le vin témoin ne contient pas de sotolon. Après 18 mois, seule la modalité obturée par un bouchon synthétique et additionnée d'acide ascorbique renferme du sotolon. Six mois plus tard (t = 24 mois), les teneurs en sotolon sont plus importantes mais restent inférieures à son seuil de perception (7 µg/L). A ce stade de l'expérimentation, le sotolon est également détecté dans les autres modalités étudiées, mais en quantité plus faible.

Nous avons montré que l'acide ascorbique en présence d'éthanol et d'oxygène pouvait conduire à la formation de l'acide α -cétobutyrique, précurseur du sotolon dans les vins. Les teneurs en sotolon retrouvées dans les vins additionnés d'acide ascorbique et obturés par des bouchons synthétiques indiquent clairement que cette réaction peut également se produire dans le vin. En revanche, à ce stade de l'expérimentation, les teneurs en sotolon retrouvées dans les échantillons bouchés avec le liège naturel sont trop faibles pour conclure sur le rôle de l'acide ascorbique dans la formation du sotolon en conditions d'oxydation ménagée.

3.4 Analyse sensorielle

Afin d'évaluer l'impact organoleptique de l'ajout d'acide ascorbique à la mise en bouteille, on réalise une dégustation triangulaire. Il est demandé au jury de dégustateurs de retrouver parmi trois verres, les deux échantillons identiques et de préciser leur préférence. Le Tableau II rassemble les résultats des dégustations effectuées à intervalle régulier (6 mois) par un même jury de dégustateurs.

Tableau II : Résultats des tests triangulaires réalisés sur des vins supplémentés ou non en acide ascorbique (80 mg/L) pour chaque type d'obturateur, au cours de la conservation.

Modalité	6 mois	12 mois	18 mois	24 mois
Bouchage synthétique	Ns	**	**	**
Bouchage liège	Ns	Ns	Ns	*

Ns : non significatif ; * significatif à $p < 0,05$; ** significatif à $p < 0,01$

Durant les 6 premiers mois de conservation, la présence d'acide ascorbique dans les échantillons ne provoque aucune modification de l'arôme du vin perceptible par les dégustateurs, et ce quel que soit l'obturateur utilisé.

A partir de 12 mois de conservation, les différences deviennent significatives pour les modalités bouchées par l'obturateur synthétique. L'emploi d'un obturateur en liège moins perméable à l'oxygène retarde les modifications de l'arôme du vin liées aux phénomènes oxydatifs. Dans ces conditions, les différences perçues par l'analyse sensorielle deviennent statistiquement significatives après 24 mois de stockage seulement.

Les résultats des tests de préférence sont présentés dans le tableau III.

Tableau III : Résultats des tests de préférence menés sur les vins supplémentés ou non en acide ascorbique (80 mg/L) pour chaque type d'obturateur au cours de la conservation.

Modalité	6 mois	12 mois	18 mois	24 mois
Bouchage synthétique	Ns	AA80*	AA80*	AA80*
Bouchage liège	Ns	Ns	Ns	AA80*

* $p < 0,05$; AA80 : vin + acide ascorbique 80 mg/L

Les échantillons supplémentés en acide ascorbique (AA80) à l'embouteillage sont toujours jugés plus aromatiques et plus « jeunes » par les dégustateurs. Ce constat est d'autant plus marqué que le vin est soumis à un stress oxydatif important (obturateur synthétique). Dès 12 mois de stockage, la dégustation comparative (test triangulaire) des échantillons obturés

par un bouchon synthétique montre que les vins contenant de l'acide ascorbique sont systématiquement préférés par le jury de dégustateurs.

Ainsi, la présence ou l'absence d'acide ascorbique dans un vin bouché par un obturateur en liège n'affecte pas son évolution dans les premières années de sa conservation. A l'inverse, le bouchage d'un vin sans acide ascorbique par un obturateur très perméable à l'oxygène provoque une évolution oxydative de son arôme.

5. CONCLUSION

Nous venons d'exposer au cours de ces quelques pages des nouvelles connaissances relatives à la compréhension des mécanismes chimiques impliqués dans le vieillissement aromatique prématuré des vins blancs secs.

Comme nous l'avons introduit dans la première partie de notre travail, le vin, au cours de son évolution, est le siège de multiples réactions de nature chimique et le plus souvent biochimique. Son rythme est variable selon le type de vin, l'origine, le millésime. Par analogie avec l'évolution d'un être vivant on peut distinguer une période de jeunesse (post-fermentaire), suivie des stades de la maturation, de l'âge mûr, puis de la vieillesse, enfin de la désagrégation et la « mort du vin ». Cette évolution du vin peut être suivie par des marqueurs analytiques spécifiques rendant compte du caractère oxydatif et irréversible de ce vieillissement.

La compréhension des mécanismes de formation du sotolon nous a permis d'étudier les facteurs influençant son apparition dans les vins. Nous mettons clairement en évidence le rôle majeur du choix de l'obturateur sur la formation du sotolon au cours de la conservation des vins. Plus l'obturateur est perméable à l'oxygène, plus la teneur en sotolon dans les vins blancs secs est importante.

Le rôle de l'acide ascorbique sur la prévention des phénomènes oxydatifs pouvant survenir dans les vins est également discuté. Il apparaît clairement que l'addition d'acide ascorbique à un vin bouché par un obturateur en liège de très bonne qualité, peu perméable à l'oxygène, retarde la manifestation du vieillissement aromatique défectueux. A l'inverse, si l'obturateur est perméable à l'oxygène, la présence d'acide ascorbique conduira à la libération d'acide α -cétobutyrique et favorisera en cela la formation de sotolon dans le vin.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Escudero, A., et al., *Clues about the role of methional as character impact odorant of some oxidized wines*. J. Agric. Food Chem., 2000. **48**: p. 4268-4272.
2. Ferreira, A.C.S., T. Hogg, and P. Ghedes de Pinho, *Identification of key odorants to the typical aroma of oxidation spoiled white wines*. J. Agric. Food Chem., 2003. **51**: p. 1377-1381.
3. Rapp, A., G. Versini, and H. Ullemeyer, *2-Aminoacetophenon: Verursachende Komponente der "Untypischen Alterungsnote" ("Naphthalinton", "Hybridton") beim wein*. Vitis, 1993. **32**: p. 61-62.

4. Escudero, A., J. Cacho, and V. Ferreira, *Isolation and identification of odorants generated in wine during its isolation: a gas chromatography-olfactometric study*. Eur. Food Res. Technol., 2000. **211**: p. 105-110.
5. Lavigne-Cruège, V. and D. Dubourdieu. *Role of glutathione on development of aroma defects in dry white wines*. in *13th International Enology Symposium*. 2002. Montpellier.
6. Pham, T.T., et al., *Optimal conditions for the formation of sotolon from alpha-ketobutyric acid in the french "Vin Jaune"*. J. Agric. Food Chem., 1995. **43**: p. 2616-2619.
7. Cutzach, I., P. Chatonnet, and D. Dubourdieu, *Rôle du sotolon dans l'arôme des vins doux naturels, influence des conditions d'élevage et de vieillissement*. J. Int. Sci. Vigne Vin, 1998. **32**(4): p. 223-233.
8. Sanchez, J. and J.M. Aracil, *Gaseous permeability of different obturators*. Bulletin de l'O.I.V., 1998. **71**: p. 279-283.
9. Ferreira, V., et al., *Quantitative determination of sotolon, maltol, and free furaneol in wine by solid-phase extraction and gas chromatography-ion-trap mass spectrometry*. J. Chromatography A, 2003. **1010**: p. 95-103.
10. Blouin, J., *Contribution a l'étude des combinaisons de l'anhydride sulfureux dans les moûts et les vins*. 1965, Faculté des sciences de l'Université de Bordeaux. p. 117.
11. Darriet, P., *Recherches sur l'arôme et les précurseurs d'arôme du Sauvignon*, in *Faculté d'oenologie*. 1993, Université de Bordeaux II: Bordeaux.
12. Murat M.L., M.I., Darriet Ph., Lavigne V., Tominaga T., Dubourdieu D., *Effect of Saccharomyces cerevisiae yeast strains on the liberation of volatile thiols in Sauvignon blanc*. Am. J. Enol. Vitic., 2001. **52**(2): p. 136-139.
13. Pisarnitsky, A.K., A.A. Bezzubov, and I.A. Egorov, *Nonenzymatic formation of 4,5-dimethyl-3-Hydroxy-2(5H)-furanon in foodstuffs*. 1985: p. 642-646.