



Lopez Gresta Juliana - jlopez-gresta@labexcell.com
Nicolato Tommaso - tnicolato@labexcell.com
Renouf Vincent - vrenouf@labexcell.com

Avec l'expertise Excell, l'oxygène devient votre allié !

Pasteur le décrivait déjà très bien en son temps « *c'est l'oxygène qui fait le vin* ». Mais le microbiologiste qu'il était écrivait également que « *la fermentation* (alcoolique assurée par les levures) *c'est la vie sans l'air* » (donc sans oxygène). Tout en consolidant l'importance de l'oxygène en œnologie, ces deux citations confirment toute l'amphibologie du rôle joué par l'oxygène dans l'itinéraire de production d'un vin : il est utile, mais, en excès, il peut être préjudiciable. Pour reprendre un célèbre proverbe latin, nous pourrions ainsi écrire que « *l'oxygène est un mal nécessaire au vin* ».

Longtemps, cette ambivalence a été entretenue par le fait que les analyses (ne serait-ce que celles des teneurs en oxygène dissous, mais aussi les approches électrochimiques ou de dosages précis de certains composés impliqués dans les phénomènes) étaient compliquées voir hasardeuses, mais aussi, car les bases de données étaient insuffisamment pourvues. Combien d'oxygène faut-il ? À quel moment faut-il en apporter ? Par quelle voie d'apport ? Et avec quelles conséquences aromatiques, microbiologiques, chromatiques... sur le vin ? Depuis quelques années, l'amélioration des techniques analytiques a précisé certains éléments de réponses à ces questions. L'usage de la luminescence a permis de grandes avancées dans le dosage de l'oxygène dissous à différentes étapes. Il est désormais possible d'être beaucoup plus précis et de mieux appréhender les réels besoins des moûts et des vins selon les étapes et les objectifs de production.

L'objectif de ce document est de résumer les différentes approches analytiques possibles pour mieux caractériser les phénomènes oxydatifs. Plusieurs voies analytiques sont proposées mêlant les dosages d'oxygène dissous sans interférer avec les systèmes analysés aux approches innovantes d'électrochimie et les dosages de composés clefs en chromatographies. Comme souvent en œnologie, le sujet est multifactoriel et il nécessite d'être abordé sous ces différents angles.

Pourquoi contrôler l'oxygène?

L'oxygène est un élément clef pour une bonne gestion des fermentations, la stabilisation de la matière colorante, et de nombreuses autres réactions entre différents constituants d'un vin bénéfiques à sa qualité (baisse de l'astringence, complexité aromatique...). Néanmoins il est reconnu que la qualité du vin est profondément altérée par une exposition excessive à l'oxygène. Les mesures d'oxygène dissous à différentes étapes de l'itinéraire de production revêtent donc une importance toute particulière. Les méthodes mises en œuvre pour assurer ces mesures doivent fournir la concentration en oxygène dissous sans perturber le système (exposition à l'air par exemple lors d'une prise d'échantillon) (Vidal et Moutonnet 2006).

Après la mise en bouteilles le contact entre le vin et l'oxygène ne s'arrête jamais. Il est susceptible d'entrer dans la bouteille au travers de l'obtrateur et de l'emballage, également dans des BIB® et bouteilles en PET. C'est pourquoi il est important de bien maîtriser le contact entre le vin et l'oxygène pour en améliorer la conservation et la résistance à l'oxydation après la mise en bouteilles.

Ces phénomènes reposent sur des équilibres parfois fragiles souvent insuffisamment analysés mais pouvant être associés à d'autres données de caractérisations de la composition des vins (Gambuti et al. 2012).

Analyse de l'oxydabilité dans les vins : L'électrochimie

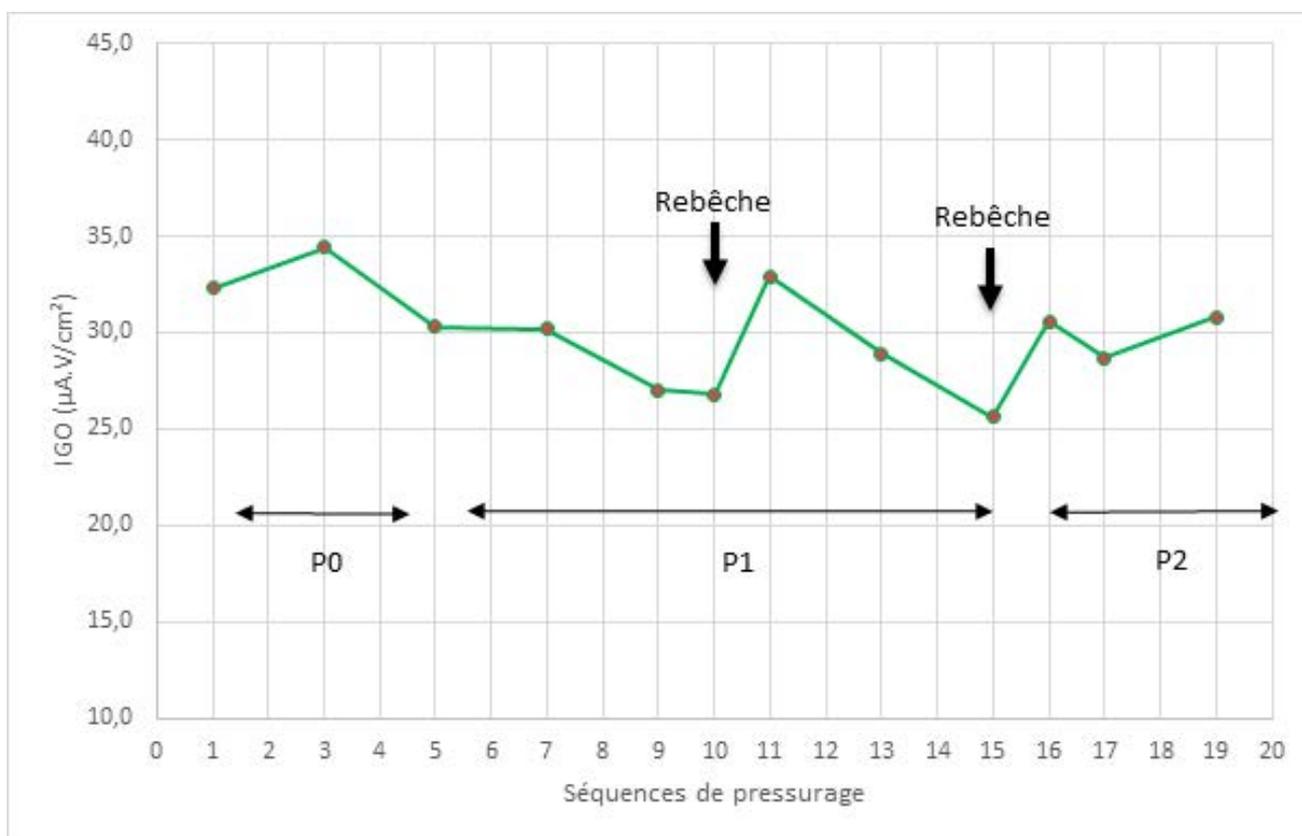
L'électrochimie est une méthodologie clef dans l'étude des phénomènes relatifs à l'oxydabilité des moûts, des vins et des bières. Analyser ces phénomènes permet d'agir et d'adapter les actions tout au long du processus d'élaboration selon la sensibilité du produit à l'oxydation.

La technique est basée sur un système d'électrodes tournantes et le principe de la voltamétrie linéaire. L'analyse permet d'estimer la quantité totale de **composés réactifs à l'oxydation**. Ce paramètre est l'indice global d'oxydabilité (IGO), plus il est élevé et plus le vin est résistant à l'oxydation.

D'un autre côté, il y a des **composés très facilement oxydables** dont certains peuvent provoquer une évolution de la couleur prématurée ainsi qu'une détérioration aromatique. Nous avons appelé cette grandeur : IGO 2. Un IGO 2 faible est signe d'une bonne stabilité oxydative. En supplément de ces mesures quantitatives issues de l'intégration du voltamogramme de l'échantillon, le traitement de la dérivée du signal électrochimique, développé en 2020 au laboratoire, distingue les différentes espèces chimiques et notamment dans le cadre des raisins/moûts, vins blancs et rosés de bien estimer la charge en composés phénoliques facilement oxydables.

Des nombreuses applications sont utiles et bénéfiques :

- Analyse des raisins et de potentialités intrinsèques en fonction des cépages, des terroirs, de la maturité et/ou de traitements viticoles.
- Caractérisation des phases de pressurage : élaboration des programmes de pressurage, choix de pressoir à utiliser, identification des fractions les plus fragiles... (Renouf et al. 2020). Ci-dessous le graphique présente le suivi de l'IGO lors du pressurage d'un vin rouge. Les étapes de rebêche sont bien caractérisées.



- Gestions des étapes pré-fermentaires : faut-il forcer l'oxydation afin de diminuer les composés les plus sensibles ou est-il préférable de coller ?
- Suivi de la macération et des processus d'extraction
- Suivi des élevages en conditions plus oxydantes (élevage sous-bois) ou plus protectrices
- Suivi des bâtonnages des lies
- Suivi des opérations de stabilisation des vins
- Mise en bouteille et comparaison entre obturateurs
- Aide à la détermination de la date d'usage des vins de base destinés à des effervescents
- voire même potentiellement, aiguiller le consommateur vers une date de consommation idéale afin de profiter du vin à son apogée qualitative.

Indiquons aussi ici que ces approches électrochimiques peuvent aussi être utilisées sur d'autres boissons comme la bière et certains spiritueux.

L'oxygène dissous au cours de l'élevage en barrique

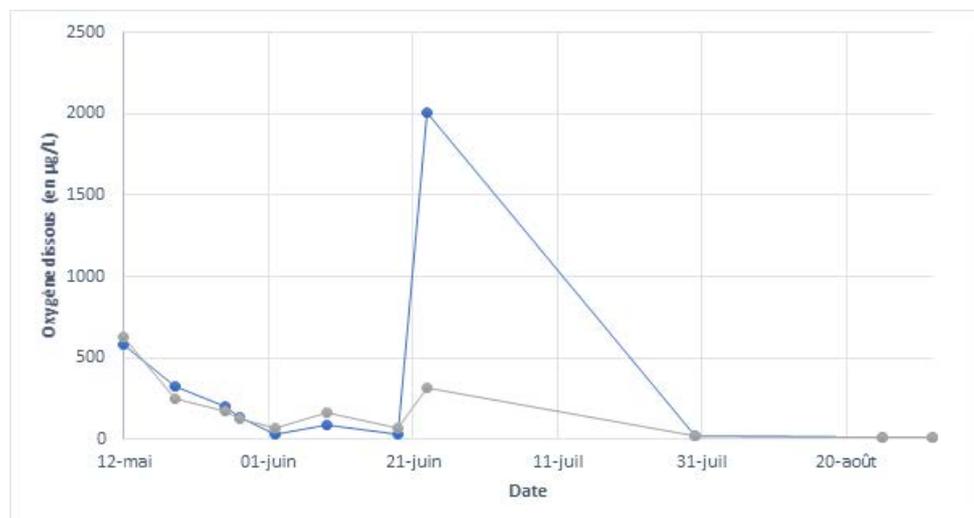
La technologie d'oxoluminescence a permis un grand bond en avant dans les suivis des teneurs en oxygène dissous durant l'itinéraire de production d'un vin. Ces analyses peuvent se réaliser à différents moments que cela soit en cuves ou durant les transferts de vin (mireur équipé de pastilles de mesures). Comme nous l'évoquerons plus tard dans ce document, ce système permet effectivement des mesures non-invasives, évitant le contact du vin analysé avec l'air.

Parmi toutes les étapes de vinification, le moment idéal pour mieux comprendre les teneurs en oxygène dissous sans perturber un équilibre d'échanges gazeux délicat, est bien l'élevage en fûts. Les travaux menés par Chêne & Cie en la matière ont apporté de nombreuses précisions sur ces sujets (Roussey et al. 2017 ; Renouf 2018).

L'élevage en contenants en bois joue, en effet, un rôle important dans la dissolution de l'oxygène. Le bois de chêne est un matériau poreux permettant des échanges gazeux influencés par différents paramètres de tonnellerie (âge du fût, type de chauffe, nombre de douelles, type de grain, anatomie globale du bois...), œnologiques (mode de préparation du fût à l'entonnage, rythme de soutirage, méthodes de nettoyage des fûts) ou environnementaux (température, humidité, pression ...). Afin de rendre accessibles ces mesures à nos partenaires, le laboratoire EXCELL a développé une bonde équipée d'un mireur sur lequel il est possible d'apposer une pastille d'oxoluminescence et donc faire des dosages d'oxygène dissous dans le vin logé dans la barrique à différentes profondeurs sans avoir à ouvrir la bonde de la barrique (fermeture totalement hermétique). D'autres spécialistes, et notamment Chêne & Cie, proposent également des études plus approfondies des processus d'élevage en associant les suivis d'oxygène à différentes autres approches physiques.

Le suivi de l'oxygène dissous au cours de l'élevage permet d'étudier la cinétique de consommation dans le vin, les apports d'oxygène lors des étapes d'ouillage, soutirage et remontage ainsi que l'effet millésime ou tonnelier sur la concentration en oxygène dissous.

Exemple du comportement de deux barriques contenant le même vin lors d'une opération de soutirage d'été réalisée à la canne. Nous constatons que si la teneur en oxygène dissous reste relativement faible dans l'une des barriques, cette teneur remonte significativement dans la seconde, ce qui peut contribuer aux différences de comportements (consomme, évolution aromatique, stabilité microbiologique...) entre les barriques d'un même lot.



Audit de mise en bouteilles

Limiter les apports en oxygène lors de la mise en bouteilles ou en BIB® est impératif pour préserver le potentiel qualitatif du vin. Un audit oxygène permet de mettre en évidence les forces et faiblesses du processus de conditionnement afin de mieux contrôler les apports d'oxygène et gérer les risques.

Afin de diminuer les concentrations d'oxygène lors de la mise en bouteilles, l'oxygène dans l'espace de tête (HSO) et l'oxygène dissous (OD) dans le vin doivent être réduits au maximum. Le HSO est le principal contributeur d'apport d'oxygène dans la bouteille, car il représente en moyenne les deux tiers de l'oxygène total. La somme du HSO et de l'OD constitue l'oxygène total présent dans l'emballage (TPO).

<i>Déroulement d'un audit Oxygène</i>	
Etape n°1	Etat des lieux : Matières sèches (bouteilles, bouchons), vin (SO ₂ , oxygène dissous, CO ₂) matériel (tireuse, boucheuse, inertage...)
Etape n°2	Définir les objectifs à atteindre (valeurs cibles d'oxygène)
Etape n°3	Identifier les forces et faiblesses : mesure de l'oxygène lors des étapes précédentes à la mise en bouteilles et pendant la mise.
Etape n°4	Etablissement d'un rapport détaillé et propositions d'axes d'améliorations

Matériel d'analyse

Les mesures sont effectuées en temps réel à l'aide d'un analyseur basé sur la technologie de la luminescence précédemment évoquée qui permet de doser l'oxygène lors des étapes critiques. D'une part, des mesures de l'oxygène dissous sont réalisées avec une sonde d'immersion en cuves, et d'autre part, des mesures non invasives de l'oxygène total sont faites à l'aide de pastilles collées, l'une au niveau du col et l'autre au niveau de l'épaule de bouteilles blanches. Des approches semblables sont possibles pour les analyses de contrôle des teneurs en oxygène en bouteilles et dans les BIB® après le conditionnement.

Pour aller plus loin ...

L'expertise du laboratoire EXCELL permet également d'accéder aux dosages précis des molécules impliquées dans ces phénomènes.

Dosage de composés soufrés

Les odeurs de réduction nauséabondes, constituent l'un des défauts les plus couramment rencontrés dans les vins. Ils sont attribués à la formation de composés soufrés volatils.

Les composés soufrés peuvent avoir diverses origines. Ils peuvent être issus de produits phytosanitaires utilisés pour le traitement de la vigne. Des opérations œnologiques comme un débourbage incorrect, des carences nutritionnelles, une aération insuffisante du moût pendant la fermentation, ou bien des soutirages toujours à l'abri de l'air peuvent provoquer une réduction du vin. Un ajout excessif de dioxyde de soufre favorise aussi la réduction du vin. De plus, si cet apport est réalisé avant la fermentation, le SO₂ peut être métabolisé par les levures pour la création d'ami-noacides soufrés. Enfin, la réduction peut avoir une origine thermique ou photochimique (« goûts de lumière »).

Le dosage des composés soufrés permet d'identifier leur origine et de prévenir leur apparition ultérieure. En outre il permet de raisonner les traitements curatifs.

- **Composés soufrés « légers »** (point d'ébullition inférieur à 90°C): sulfure d'hydrogène (œuf pourri), méthanethiol (croupi, camembert), disulfure de carbone (éthéré), diéthylsulfide (oignon), ethanethiol (oignon), sulfure de diméthyle (coing), sulfure de diéthyle (ail)...
- **Composés soufrés « lourds »** (point d'ébullition supérieur à 90°C): disulfure de diméthyle (chou), méthionol (chou cuit)...

Les composés soufrés sont dosés par micro extraction sur phase solide suivi d'une chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (SPME - GC/MS).

Nous proposons deux formules analytiques pour cibler ces composés. La première dénommée « composés soufrés » contient l'H₂S, le Méthanethiol, l'Ethanethiol, le Diméthyl sulfure, le Diéthyle sulfure, le Diméthyl disulfure, le Diéthyl disulfure, le Méthionol et le Carbone disulfure. La seconde plus large dénommée « pack sulfures et thiols légers » contient l'ensemble des composés pré-cités mais également l'Ethylmethylsulfide, le S-Methyl thioacetate, le S-Ethyl thioacetate, le diméthyl trisulfure, le Benzothiazole, le Di tert butyle disulfure, le Di tert butyle trisulfide, le Propane thiol et T-butyl mercaptan.

Le Benzenemethanethiol (BMT) est aussi un composé soufré de la famille des thiols dont le dosage est disponible au laboratoire EXCELL. Le BMT n'est pas directement lié à la perception sensu stricto de problématiques de réduction, mais il participe au profil aromatique de certains vins avec de subtiles notes de pierre à fusil, fumé (seuil de perception olfactif très bas de 0.3 ng/L) certainement impliquées dans les phénomènes de perceptions minérales.

Parmi les autres composés soufrés, même s'ils n'ont pas d'impact organoleptique direct, le dosage des deux acides aminés soufrés que sont la cystéine et la méthionine mais également du glutathion (pour lequel nous pouvons faire la différence entre la teneur totale et la teneur en formes oxydées) revêtent également des intérêts dans l'estimation du pool de composés réducteurs.

Vieillesse prématuré

La qualité des vins est liée à leur aptitude au vieillissement. En présence de teneurs d'oxygène élevées ou non maîtrisées le risque d'un vieillissement prématuré est notable. Le vieillissement aromatique prématuré des vins blancs se caractérise par la perte rapide des arômes fruités du vin jeune (esters en particulier) et le développement d'odeurs plus lourdes (fruits confits, épices, miel).

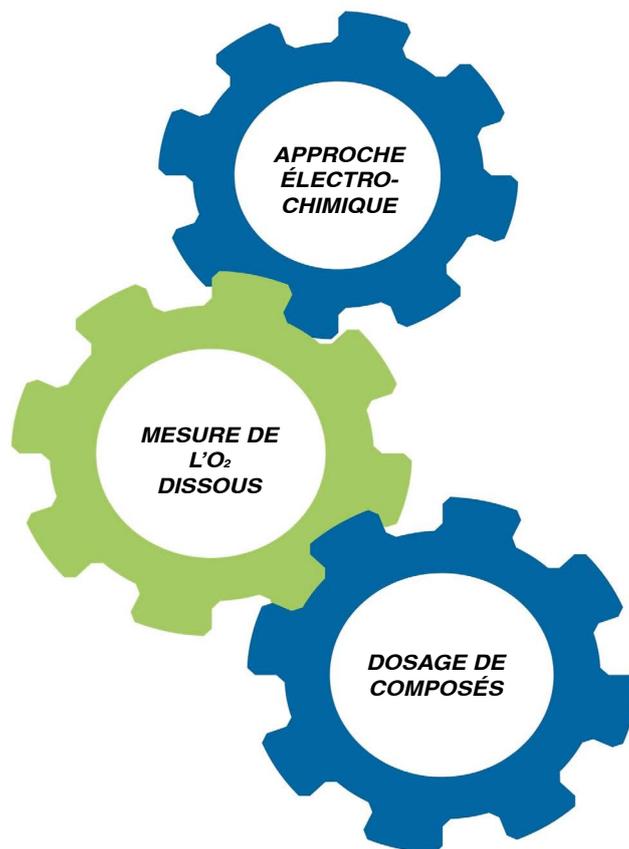
En particulier, le phénylacétaldéhyde et le sotolon sont associés à l'évolution oxydative des vins blancs prématurément vieillis. Pendant le vieillissement du vin, une augmentation de la concentration de ces composés est observée, corrélée au taux de transfert d'oxygène. D'une part, le sotolon est associé à des odeurs de curry et noix, et d'une autre part le phénylacétaldéhyde est associé à des arômes de rose fanée et miel. Ces molécules sont dosées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)

Dans les vins rouge, la MND est à l'origine du caractère pruneau. Dans certains cas, elle est directement associée au phénomène d'évolution (voire d'oxydation) prématurée. Dans un vin rouge, le seuil de perception de la MND est de 60 ng/L. Les travaux d'Alexandre Pons à l'ISVV de Bordeaux ont montré que ce niveau était fréquemment dépassé selon la maturité des raisins, le type d'élevage, le pourcentage de vins de presse, la limitation des doses de dioxyde de soufre, les faibles niveaux d'acidité et les apports d'oxygène. Le laboratoire EXCELL dispose d'une méthode performante de dosage la MND en GC – MS/MS.

Conclusion

L'oxygène influence de nombreux paramètres œnologiques : les dynamiques microbiennes, la stabilité et l'expression des arômes, la stabilité et l'intensité de la couleur, la rondeur des tanins... Son suivi devient donc inévitable notamment avec les souhaits d'abaissement des doses de SO₂ dans les vins. En utilisant la technique d'oxoluminescence, le laboratoire EXCELL propose différentes solutions techniques (mireurs, bondes, bouteilles, BIB®... équipés de pastilles) pour réaliser ces mesures aux étapes clés de l'itinéraire et sans perturber l'équilibre (méthodes non invasives n'exposant pas l'échantillon à l'air au moment de l'analyse). A l'aide de ces équipements technologiques, ces mesures peuvent être réalisées directement par vos soins ou bien par nos techniciens terrain lors d'audits.

En disposant d'expertises fortes en chromatographies et en électrochimie, le laboratoire EXCELL permet aussi de compléter ces mesures d'oxygène par le dosage précis de certains composés clés (composés soufrés, composés résultant des phénomènes oxydatifs...) ou des évaluations globales de l'oxydabilité et des capacités des vins à encaisser les phénomènes oxydatifs afin de disposer de l'ensemble des éléments nécessaires à la compréhension et à la maîtrise de ces phénomènes.



Le laboratoire EXCELL, organisme accrédité organisme formateur, propose également une séance de formation sur la thématique de l'oxygène en 2021 le 23 mars 2021. Ces formations peuvent aussi avoir lieu sur site. N'hésitez pas à nous contacter en cas de besoin.

Références bibliographiques

- GAMBUTI Angelina, RINALDI Alessandra, UGLIANO Maurizio, MOIO Luigi, Evolution of Phenolic Compounds and Astringency during Aging of Red Wine: Effect of Oxygen Exposure before and after Bottling. Journal of Agricultural and Food Chemistry. Vol. 61. 2012
- RENOUF Vincent, Et si l'humidité du chai influençait les échanges bois/vin durant l'élevage des vins en fûts ? Matière des œnologues – Cenon, 16 mars 2018.
- RENOUF Vincent, NICOLATO Tommaso, PALAYRET Ludovic, RAFFENAUD Jean-Clément, L'électrochimie dans le monde viticole Applications concrètes dans la gestion des phases préfermentaires et des pressurages. Revue des œnologues N°176 2020.
- ROUSSEY Claire, PIERRE Floran, TEISSIER DU CROS Rémi, CASALINHO Joel, RENOUF Vincent, PERRE Patrick, Etude en conditions réelles des transferts de liquide et d'oxygène à travers des fûts en chêne ; 6èmes journées du GDR 3544 « Sciences du bois » - Nantes, 21-23 novembre 2017.
- VIDAL Jean-Claude, MOUTONNET Michel, Monitoring of oxygen in the gas and liquide phases of bottles of wine at bottling and during storage. Journal international des sciences de la vigne et du vin. Vol. 40 No. 1 2006.