

Impact de l'obturateur sur le vieillissement des vins en bouteille

Partie 1/3 – Caractérisation des transferts d'oxygène de bouchons en liège

Véronique Chevalier¹, Alexandre Pons², Christophe Loisel¹

¹ Diam Bouchage – Céret – France.

² Tonnellerie Seguin Moreau – Cognac France – UR Œnologie, Université de Bordeaux – ISVV – France.



Extrait de la Revue des Œnologues n° 170
search.oeno.tm.fr

Introduction

Bien que la rencontre entre le liège et le vin date de l'antiquité, c'est surtout au XIX^e siècle, à la faveur de l'expansion du mode de transport et de conservation en bouteille de verre que le bouchage liège s'est durablement démocratisé. Au cours des trente dernières années, l'exigence accrue du marché, liée à l'émergence de nouveaux obturateurs (capsules à vis, bouchons synthétiques, bouchons en liège micro-agglomérés) a amené la communauté scientifique à se pencher sur l'étude des facteurs influant la qualité d'un bouchage traditionnel en liège, issu du tubage d'une planche de liège. Une des raisons principales a été l'évolution oxydative prématurée des vins blancs secs de Bordeaux et de Bourgogne au début des années 2000, conservés avec des obturateurs en liège traditionnels. Il a été montré que l'obturateur tenait une place importante dans la manifestation de ce vieillissement oxydatif prématuré, même si ce phénomène est bien sûr également lié à la qualité de la matière première et au soin que le vinificateur lui apporte (Godden et al., 2001). Des travaux de recherche se sont attachés à mesurer les transferts d'oxygène (OTR : Oxygen Transfer Rate) au travers de plusieurs types d'obturateurs pour évaluer plus précisément leur impact sur la qualité organoleptique des vins. Au cours des années 90, le développement de nouvelles

méthodes de mesures, qu'elles soient manométrique (Rabiot et al., 1999), polarographique (Vidal et al., 2004), colorimétrique (Lopes et al., 2005), coulométrique (Godden et al., 2001) ou par chimiluminescence (Diéval et al., 2011), a permis de mieux quantifier les transferts de gaz à travers les obturateurs. Les capsules à vis, les bouchons synthétiques et les bouchons en liège micro-agglomérés à porosité variable se sont avérés bien plus homogènes que les bouchons traditionnels en liège (Lopes et al., 2007; Oliveira et al., 2013). La multiplication des méthodes utilisées pour évaluer l'OTR a apporté cependant une certaine confusion dans l'évaluation des performances des obturateurs. En effet, selon la méthode de mesure retenue, il peut être hasardeux de vouloir comparer les valeurs d'OTR des bouchons entre eux. En effet, l'OTR est fortement lié au protocole de mesure, et notamment, au gradient de pression appliqué de part et d'autre de l'obturateur. Pour autant, la connaissance de la contribution en oxygène de chaque type de bouchon est une aide précieuse pour l'œnologue. Celle-ci lui permet d'orienter ses choix techniques de bouchage en fonction du type de vin qu'il élabore. L'objectif de cette étude est d'acquiescer une meilleure compréhension des apports en oxygène des bouchons en liège de type microgranulés de diverses formulations ainsi que des bou-

chons en liège traditionnels (bouchons naturels de classe visuelle Fleur, Extra et Super).

Matériel et méthode

Dans cette étude, les mesures de transferts en oxygène ont été réalisées par chimiluminescence. L'équipement utilisé est un Fibox 3 LCD Trace V6 de PreSens Precision Sensing GmbH. Le système est composé d'une sonde émettrice/réceptrice, qui émet un flux lumineux bleu. Ce flux est dirigé sur un capteur (appelé également pastille) collé à l'intérieur d'une bouteille transparente. Ces capteurs sont constitués de composés fluorescents, qui absorbent l'énergie lumineuse envoyée par la sonde, puis la restituent sous forme de lumière rouge. La mesure est basée sur le fait que le temps de restitution de cette lumière est inversement proportionnel à la concentration en oxygène dans la bouteille. Le résultat est exprimé en pression partielle d'oxygène à l'intérieur de la bouteille (P_{O₂}). Cette méthode comporte plusieurs avantages: elle permet de suivre la cinétique d'entrée d'oxygène de l'étape de bouchage jusqu'à la fin de la conservation en bouteille, elle est non destructive, et enfin, la mesure est simple à effectuer et peut se faire sous différentes conditions (température, humidité, gradient de pression en oxygène) reproduisant celles d'une cave ou du stockage. Cette méthode est largement répandue dans la filière et a déjà fait l'objet de nombreuses publications pour une meilleure maîtrise des apports en oxygène en amont et durant l'embouteillage (Ugliano et al., 2015).

L'étude a été menée à 23 ± 2 °C, à pression atmosphérique (pression partielle d'oxygène = 200 hPa). Nous avons fait le choix de travailler sur bouteilles vides afin de nous affranchir de l'impact du vin. Du fait de sa composition, ce dernier est un grand consommateur d'oxygène (notamment selon sa teneur en polyphénol ou SO₂). Des analyses complémentaires sur bouteilles pleines sont également en cours pour quantifier plus précisément le rôle de l'humidité des bouchons, les résultats feront l'objet d'une publication ultérieure. Les bouchons étudiés sont des bouchons de la société Diam Bouchage de dimensionnel 44 mm x 24,2 mm (longueur x diamètre), stabilisés au préalable en enceinte climatique pendant 48 h à 20 °C et 50 % d'humidité relative. Les bouteilles sont transparentes, avec une bague CETIE, dont le profil a été contrôlé conforme avant usage.

Avant bouchage, les bouteilles ont été équipées de pastilles Pst6 permettant des mesures de pression d'oxygène jusqu'à 41 hPa (= 41 mbar) avec une limite de détection de 0,02 hPa. Les bouteilles bouchées avec des bouchons naturels ont en plus été équipées de pastilles Pst3 permettant de mesurer des quantités d'oxygène beaucoup plus importantes (jusqu'à 500 hPa). Toutes les bouteilles

ont été inertées à l'azote avant le bouchage puis bouchées sous vide avec une boucheuse GAI, modèle 4040, ce qui nous a permis d'atteindre des teneurs en oxygène résiduel inférieures à 0,1 mg/bouteille (valeur retranchée par la suite dans les résultats).

Résultats et discussions

La pression partielle en oxygène (P_{O_2}) a été mesurée à intervalles réguliers à l'intérieur de chaque bouteille pendant des périodes pouvant aller jusqu'à 2 ans, et la courbe résultante $P_{O_2} = f(t)$ a été tracée. Hormis quelques cas particuliers rencontrés avec les bouchons naturels (illustré à la fin de ce paragraphe), toutes les courbes présentent la même allure (**figure 1A**).

On observe tout d'abord une augmentation très rapide de la P_{O_2} les premiers jours. Puis la vitesse ralentit jusqu'à atteindre un régime stationnaire après 12 mois.

Deux phases peuvent être distinguées

La première, entre 0 et 6 mois, correspond à un phénomène prépondérant de relargage d'oxygène contenu dans le bou-

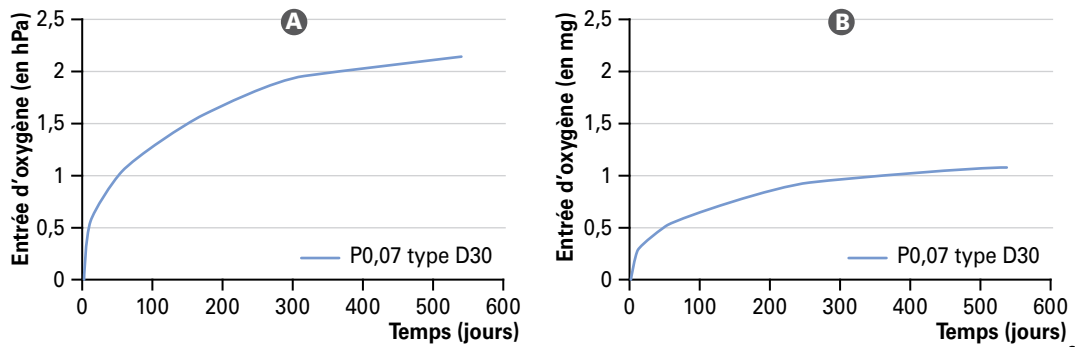
chon. En effet, au moment du bouchage, le diamètre du bouchon passe de 24,2 à 18,5 mm, soit une diminution du volume du bouchon de près de 40 %. Automatiquement, la pression d'oxygène au sein des porosités ou des cellules de liège va fortement augmenter. Cela génère un gradient de pression important entre l'intérieur du bouchon et l'intérieur de la bouteille. Afin de rétablir l'équilibre des pressions (loi générale de modération ou principe de Le Chatelier), l'oxygène en surpression va être expulsé vers l'intérieur de la bouteille d'autant plus rapidement que le gradient de pression sera élevé. La surpression dans l'obturbateur étant maximale au moment de sa compression lors de l'embouteillage, la cinétique de relargage d'oxygène est donc très rapide les premiers jours. Puis, au fur et à mesure que l'oxygène s'évacue de l'obturbateur, la surpression diminue, entraînant automatiquement la diminution de la vitesse de relargage.

La seconde phase correspond au régime stationnaire. La pression au sein du bouchon s'est alors stabilisée, le gradient de pression entre l'extérieur et l'intérieur de la bouteille est constant et impose la cinétique de transfert.

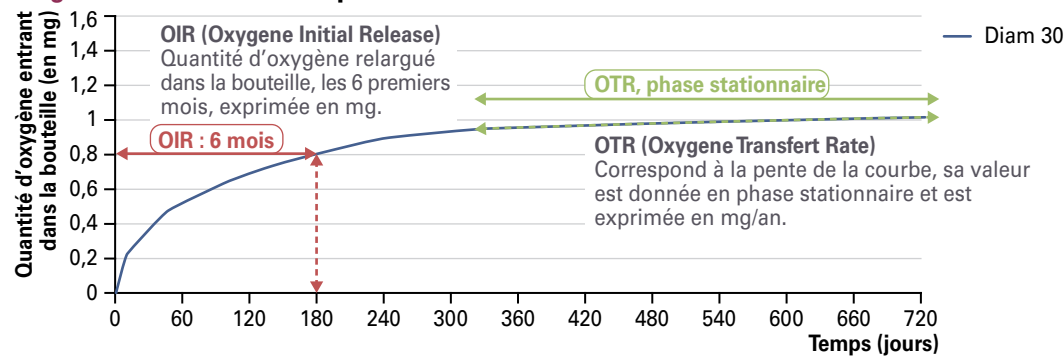
Pour faciliter la lecture des courbes et utiliser des unités plus usuelles dans le domaine de l'œnologie, l'unité hPa (hectopascal) de l'axe des ordonnées a été convertie en « mg d'oxygène ». Cette unité est en effet plus explicite pour les vinificateurs et les metteurs en bouteille (**figure 1B**). La conversion a été faite grâce à l'équation des gaz parfaits : $PV = nRT$, où P est la pression partielle en oxygène, n le nombre de moles d'oxygène, V le volume de la bouteille après bouchage, T la température et R la constante universelle des gaz parfaits.

Le nombre de moles est directement lié à la masse, par la relation $n = m/M$ où m est la masse

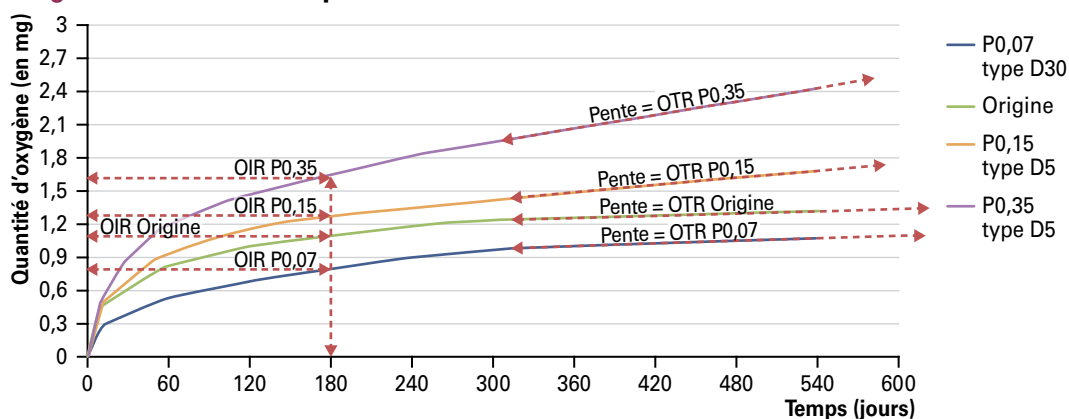
■ **Figures 1 :** Exemple d'évolution de la quantité d'oxygène respectivement **A** en hPa et **B** en mg mesurée dans une bouteille bouchée avec un obturbateur Diam 30.



■ **Figure 2 :** OIR et OTR – Exemple d'un lot de bouchons Diam 30.



■ **Figure 3 :** Les 4 niveaux de perméabilité des bouchons Diam.

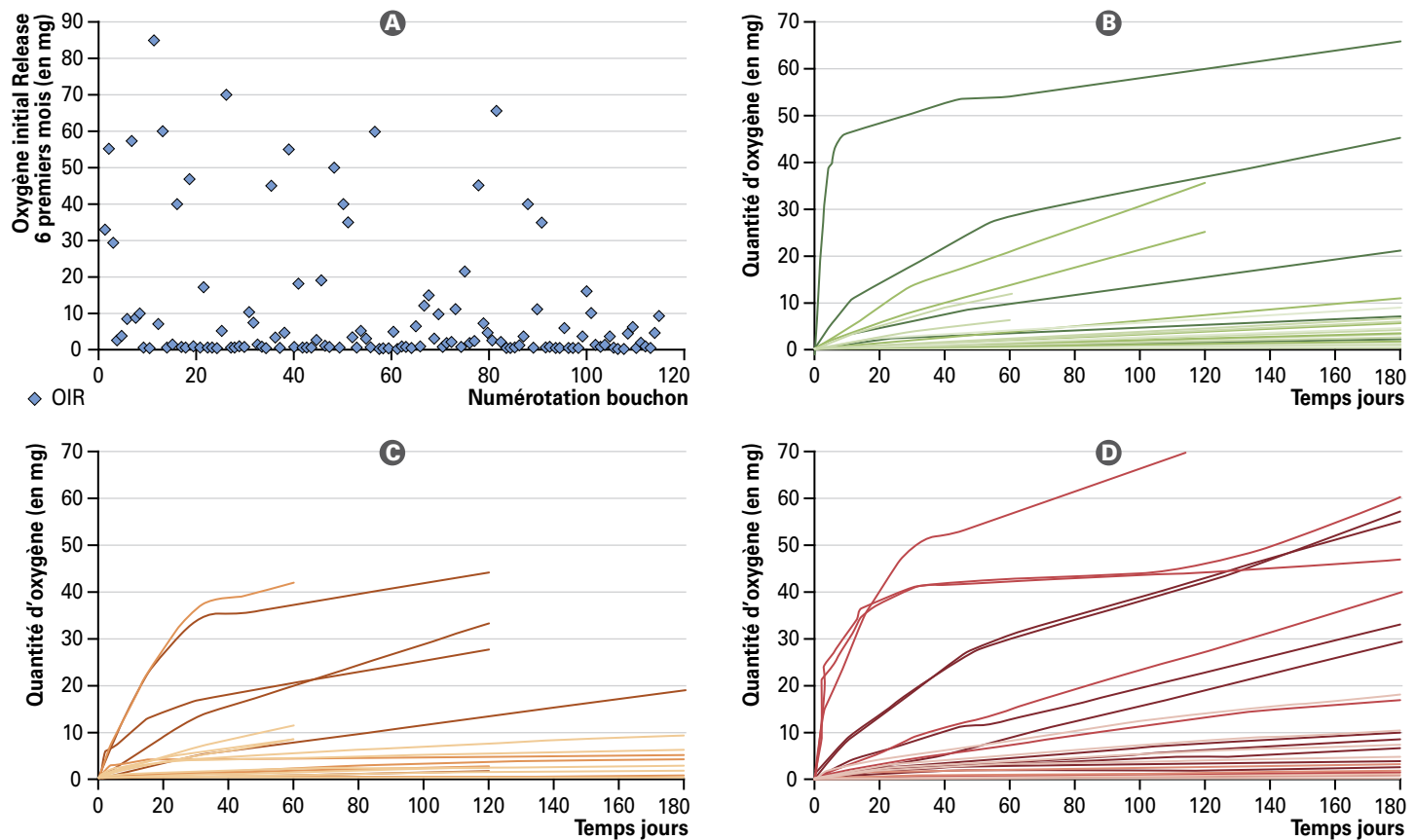


■ **Tableau 1 :** Valeurs sur bouchons secs obtenus pour les Diam et bouchons naturels.

	Diam P0,07	Diam Origine	Diam P0,15	Diam P0,35	Naturel Fleur Extra Super
OIR en mg	0,8 mg	1,1 mg	1,3 mg	1,6 mg	De 0,2 mg à > 60 mg
OTR mg/an	0,3 mg/an	0,3mg/an	0,4mg/an	0,6 mg/an	De 0,2 mg/an à > 500 mg/an (*)

(*) Valeurs obtenues sur les bouchons naturels fuyards avant saturation en oxygène dans la bouteille.

■ **Figures 4:** **A** OIR d'une centaine de bouchons naturels, catégories Fleur, Extra, Super. Courbes d'entrées d'oxygène pour chacune des catégories bouchons naturels **B** Fleur, **C** Extra, **D** Super.



d'oxygène et M la masse molaire de l'oxygène.

Sur la base de ces observations, il nous est paru important d'introduire deux grandeurs définissant la contribution en oxygène apportée au vin par l'obturbateur:

- **OIR**: Oxygen Initial Release, quantité d'oxygène entrant dans la bouteille durant les six premiers mois: correspond principalement au relargage de l'oxygène contenu dans le bouchon. L'OIR s'exprime donc en mg;

- **OTR**: Oxygen Transfert Rate, correspond à une cinétique de transfert d'oxygène à travers le bouchon en régime stationnaire. À la différence de l'OIR qui est une quantité en mg, l'OTR est un flux et s'exprime en mg/an. Sa valeur est stable jusqu'à la fatigue mécanique du bouchon. À titre d'exemple, la **figure 2** illustre les grandeurs OIR et OTR d'un bouchon Diam 30. Nous observons que son OIR est de 0,8 mg et que son OTR est de 0,3 mg/an (pente de la courbe). Cette valeur d'OIR peut paraître faible au regard des autres ap-

ports en oxygène pendant la mise en bouteille mais il faut noter qu'elle est loin d'être négligeable. En effet, dans ce cas-ci, elle correspond approximativement à la même quantité d'oxygène qui sera apportée ensuite par le bouchon durant les 3 prochaines années de conservation (OTR = 0,3 mg/an). Cette expulsion d'oxygène sur une durée courte peut être responsable d'une modification plus ou moins importante du potentiel redox du vin juste après embouteille et est à rapprocher des travaux en cours menés par l'équipe de l'université de Saragosse sur l'évolution du potentiel Redox des vins (*Vicente Ferreira, 2014; Franco-Luesma, 2014*).

Notre campagne de mesures a été étendue à l'ensemble des autres bouchons de la gamme. La **figure 3** illustre les courbes moyennes obtenues pour les quatre niveaux de perméabilité des bouchons Diam: P0,07; P0,07 Origine; P0,15 et P0,35. Le **tableau 1** synthétise les valeurs d'OIR et OTR obtenues.

Le protocole de caractérisation mis en place dans le cadre de cette étude nous permet de les différencier distinctement sur la base des valeurs d'OIR et d'OTR croissantes, les bouchons les plus perméables présentent les OIR et OTR les plus élevés et inversement.

Les bouchons Origine by Diam 30 se distinguent des bouchons Diam 30 par une valeur OIR un peu plus élevée tout en conservant le même OTR. Ce phénomène tire son origine de la substitution des microsphères par de la cire d'abeille, conduisant à une structure renfermant plus d'oxygène au sein des porosités, tout en maintenant une perméabilité aux gaz en phase stationnaire identique. À titre de comparaison, une campagne de mesures identique à la précédente a été menée sur 180 bouchons naturels (60 Fleur, 60 Extra, 60 Super). Les cinétiques d'accumulation en oxygène ainsi que les valeurs d'OIR et les OTR de ces bouchons sont rassemblées sur les **figures 4A, B, C, D** et dans le **tableau 1**.

On observe une très grande hétérogénéité des contributions en oxygène, quelle que soit la classe des bouchons. Les valeurs d'OIR sont extrêmement variables, de 0,2 mg à plus de 60 mg, soit plus d'un facteur 300 entre deux bouchons et ceci indépendamment de la qualité visuelle sélectionnée. De même, les OTR subissent la même dispersion avec des valeurs allant de 0,2 mg/an à plus de 500 mg/an (OTR mesuré avant saturation de la bouteille).

La forte hétérogénéité de ces obturbateurs en liège naturel nous a amenés à rechercher un déterminisme structurel permettant de présager ce type de comportement erratique. L'ensemble des bouchons a été examiné par Rayons X afin de détecter d'éventuels défauts de structures internes. Cependant, cette approche n'a pas permis d'établir de façon évidente un lien précis entre leur morphologie et les valeurs d'OIR et OTR obtenues (résultats non présentés dans cet article), preuve que la maîtrise des transferts d'oxygène au travers des obturbateurs en liège naturel est encore loin d'être maîtrisée.

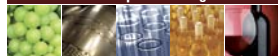
Conclusion

De nombreuses publications traitent de la nécessité de la maîtrise des transferts d'oxygène à travers les obturateurs au cours de la conservation des vins en bouteilles. Cette étude met l'accent sur l'importance de dissocier deux phénomènes d'enrichissement en oxygène des vins conservés en bouteilles. Pour ce faire, nous avons défini la notion d'OIR en complément de la grandeur OTR, déjà largement utilisée par la profession. Ces deux grandeurs présagent de la qualité de la conservation du vin en bouteille. En effet, il est connu en œnologie que la cinétique d'apport en d'oxygène au vin module la qualité finale du produit (exemple de la technique de la micro-oxygénation du vin). On peut donc imaginer que pour un OIR élevé, certains vins pourront se prémunir plus ou moins longtemps d'une évolution défectueuse des arômes de réduction (choux, œuf pourri...). Au contraire, pour d'autres typologies de vins, élaborés pour la garde, cet apport rapide sera moins impactant et seul l'OTR conditionnera la qualité du vin conservé en bouteille. Ainsi, un apport lent et ménagé durant plusieurs années pourra amener le vin vers une complexité aromatique que l'on nomme également « bouquet de réduction ». D'autres travaux permettant de mieux définir les besoins en oxygène des vins en bouteille en fonction du cépage, de la maturité du raisin, du mode de vinification et d'élevage feront l'objet de publications ultérieures. ■

Bibliographie

- J.-B. Diéval, S. Vidal, O. Aagaard** (2011). *Measurement of the oxygen transmission rate of co-extruded wine bottle closures using a luminescence-based technique*. *Packaging Technology and Science* 24, 375-385.
- P. Godden, F. Leigh, J. Field, M. Gishen, A. Coulter, P. Valente, P. Hoj, E. Robinson** (2001). *Wine bottle closures: physical characteristics and effect on composition and sensory properties of a Semillon wine. 1. Performance up to 20 months post-bottling*. *Aust. J. Grape Wine Res* 7, 64-105.
- P. Lopes, C. Saucier, Y. Glories** (2005). *Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in winemaking*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 6967-6973.
- P. Lopes, C. Saucier, P.-L. Teissedre, Y. Glories** (2007). *Main Routes of Oxygen Ingress through Different Closures into Wine Bottles*. *J. Agric. Food Chem* 55, 5167-5170.
- V. Oliveira, P. Lopes, M. Cabral, H. Pereira** (2013). *Kinetics of oxygen ingress into wine bottles closed with natural cork stoppers of different qualities*. *American Journal of Enology and Viticulture* 64, 395-399.
- D. Rabiot, J. Sanchez, J.-M. Aracil** (1999). *Study of the oxygen transfer through synthetic corks for wine conservation*. *Second European Congress of Chemical Engineering, Montpellier*.
- M. Ugliano, S. Bégrand, J.-B. Diéval, S. Vidal** (2015). *Critical oxygen levels affecting wine aroma: Relevant sensory attributes, related aroma compounds, and possible mechanisms*. *ACS Symposium Series*, p. 205-216.
- J.-C. Vidal, C. Toitot, J.-C. Boulet, M. Moutounet** (2004). *Comparison of methods for measuring oxygen in the headspace of a bottle of wine*. *Journal international des Sciences de la Vigne et du Vin* 38, 191-200.

REVUE DES
œnologues
Sciences et techniques de la vigne et du vin



Article publié avec l'aimable
autorisation de la Revue des Œnologues

N° 170 Janvier 2019 – pages 40 à 43 "

Impact de l'obturateur sur le vieillissement des vins
en bouteille – Partie 1/3 – Caractérisation des transferts d'oxygène de bouchons en liège "

Véronique Chevalier, Alexandre Pons, Christophe Loisel.

La référence internationale de l'actualité scientifique et technique vitivinicole, depuis plus de 40 ans en France et dans 60 pays.

- Plus de 2 500 articles archivés par mots clés search.oeno.tm.fr
- Pour tout contact : infos@mail.oeno.tm.fr ■



« Si c'est Diam, je dis Oui ! »

Nathalie Blanc-Marest, Vigneronne, Mas Carlot - Bruno Le Breton,
Vigneron, Domaine de la Jasse et Montlobre.



Depuis plus de 10 ans, Diam révolutionne le monde du vin. Véritable solution œnologique, les bouchons Diam préservent la bonne évolution du vin en bouteille telle que souhaitée par son créateur, le vigneron. Année après année, Diam, gardien des arômes, offre des performances mécaniques et une neutralité sensorielle* inégalées qui, associées à des perméabilités maîtrisées, permettent l'expression des différents profils sensoriels des vins. En choisissant Diam, le vigneron a la satisfaction d'offrir le meilleur de son travail aux amateurs de vin.

« Si c'est Diam, je dis Oui ! »

www.diam-cork.com

DIAM

Le gardien des arômes



Le trimestriel de
tous les acteurs
de la filière
vitivinicole



L'actualité scientifique & technique

- Depuis plus de 40 ans, dans 60 pays
- Revue internationale en langue française
- Viticulture | Œnologie | Conditionnement

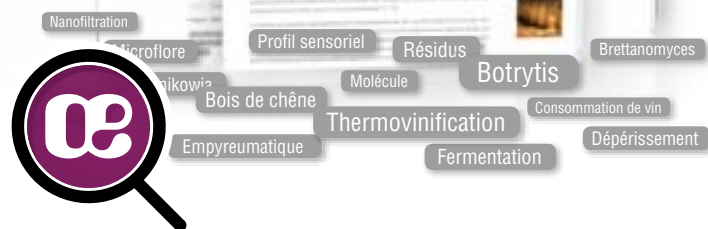
Le trimestriel des acteurs de la filière

« Les lecteurs de la Revue des Œnologues sont à la recherche d'informations fiables et de conseils techniques précis pour réaliser des investissements concrets et mettre en place des solutions opérationnelles en viticulture et œnologie.

Aujourd'hui, plus que jamais, il est indispensable d'être bien informé et ce, par des professionnels conscients des réalités et des enjeux techniques de la filière ».

Henri-Laurent Arnould

Ingénieur agronome œnologue
Directeur de la Revue des Œnologues



À la source de l'information

- Accès libre à un large corpus d'informations scientifiques & techniques
- Informations évaluées et sélectionnées, depuis plus de 40 ans, par la Revue des Œnologues

Plus vite à l'essentiel...

- Accès rapide par mots-clés
- Résumés, bibliographies, listes d'articles
- Plus de 2 500 articles et 5 000 contributeurs

