



Vivelys

SAUVIGNON : Maîtrise de l'oxygène de l'élevage à la mise en bouteilles

Christine Pascal, responsable R&D vin Vivelys

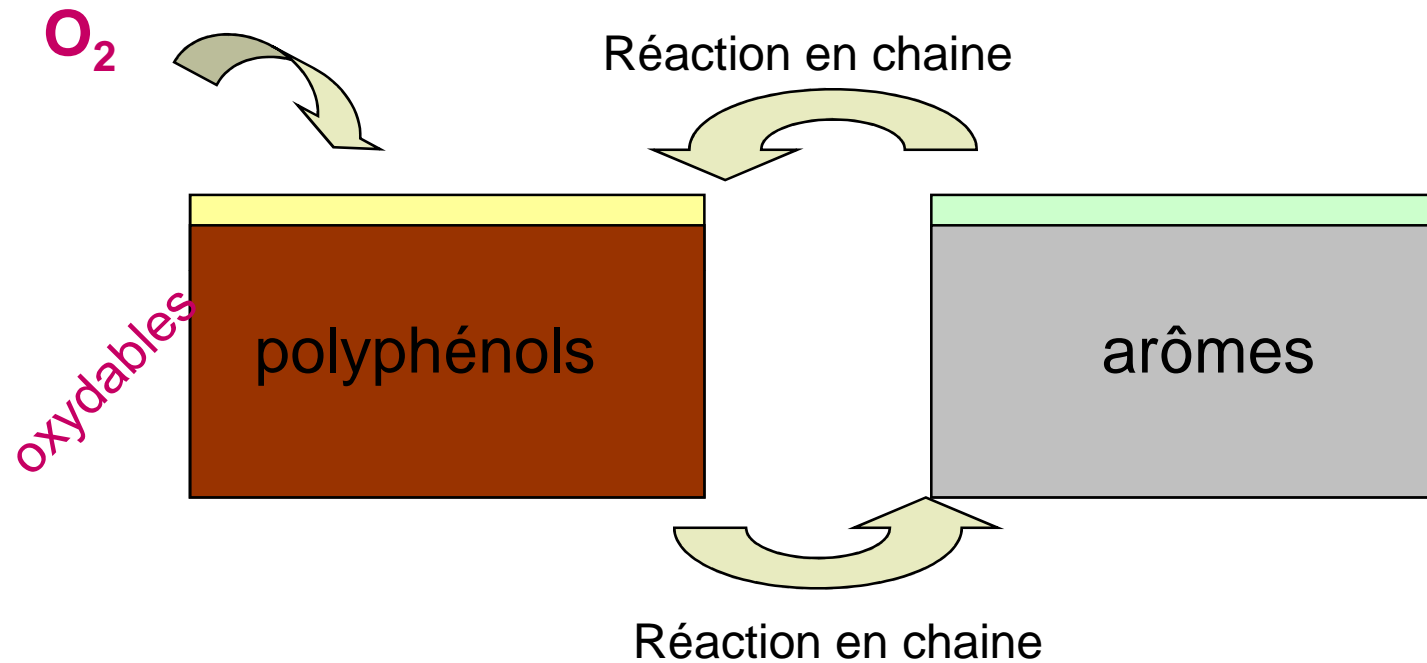
Romain Renard, consultant Vivelys

Plan

- Contexte
- Les oxydations: mécanisme
 - Polyphénols
 - Arômes
- Problématique
- L'ajout d'antioxydants
- L'élevage sur lies
- Gestion de l'oxygène dissous
- Mise en bouteille

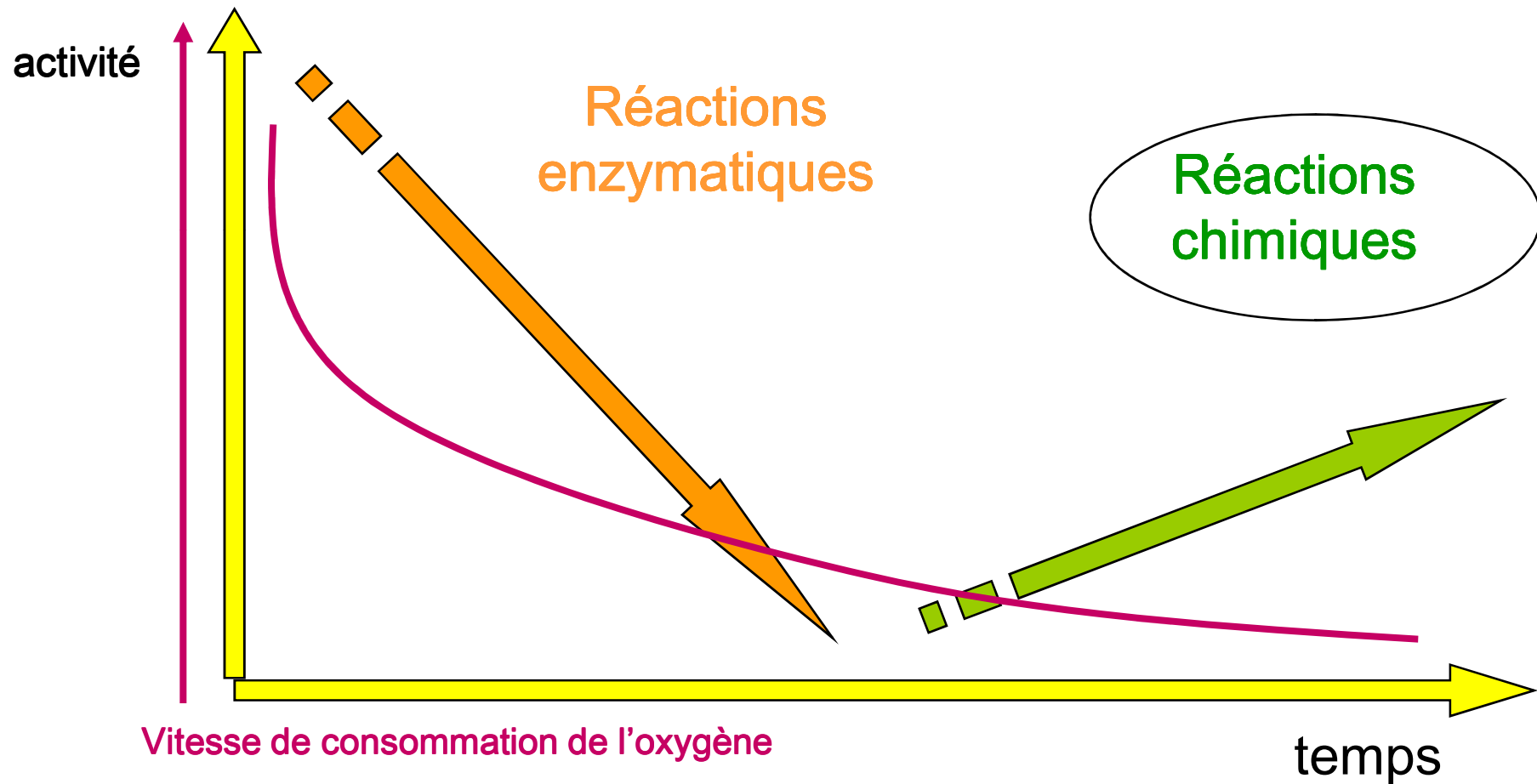
Contexte

- Vins blancs



Evolution des vins préjudiciable à la qualité du produit fini :
couleur / aromatique

Oxydation sur moût et sur vin

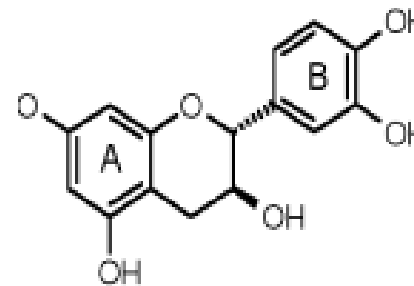


Plan

- Contexte
- **Les oxydations: mécanisme**
 - Polyphénols
 - Arômes
- Problématique
- L'ajout d'antioxydants
- L'élevage sur lies
- Gestion de l'oxygène dissous
- Mise en bouteille

La scène du crime

- Les victimes: les polyphénols
- Le coupable: O₂
- Les complices: ions métalliques Fe (II et III) et Cu (I et II)
- L'arme du crime: réaction d'oxydoréduction

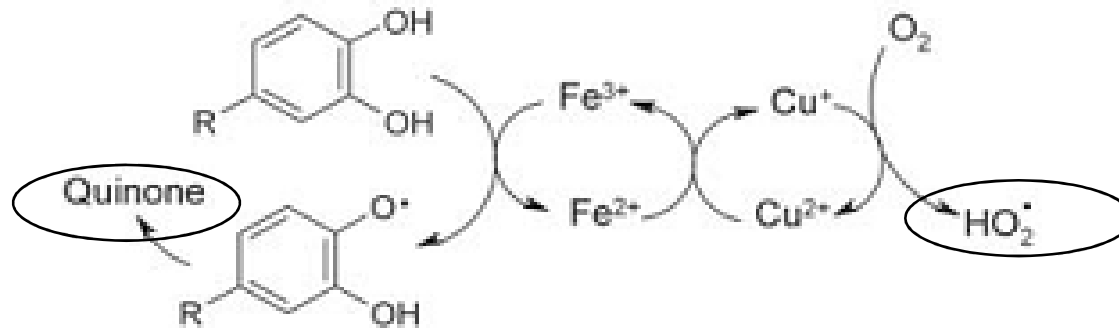


catéchol

- **Réducteur** = donne 1 ou plusieurs électrons
- **Oxydation:**
réducteur(1) → oxydant(1) + ne⁻
- Les dégâts collatéraux: les arômes (thiols et autres)

Rôle du Fer et du Cuivre dans le mécanisme d'oxydation

Pas de réaction directe possible entre O_2 et polyphénols: intervention du fer et du cuivre



Dans vin:

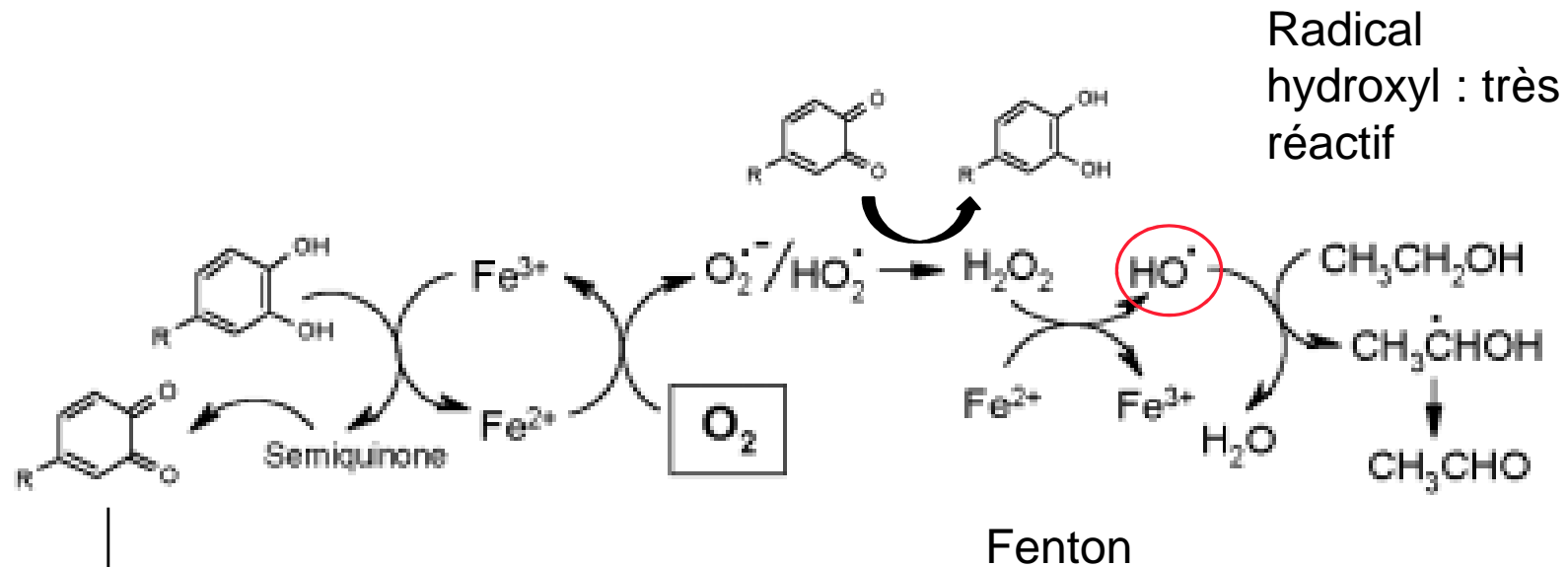
Fe 5 mg/L

Cu 0,1 mg/L

Danilewicz, 2007, AJEV

Cheyrier *et al.*, 1998, œnologie fondement scientifiques et technologiques

Mécanisme d'oxydation global



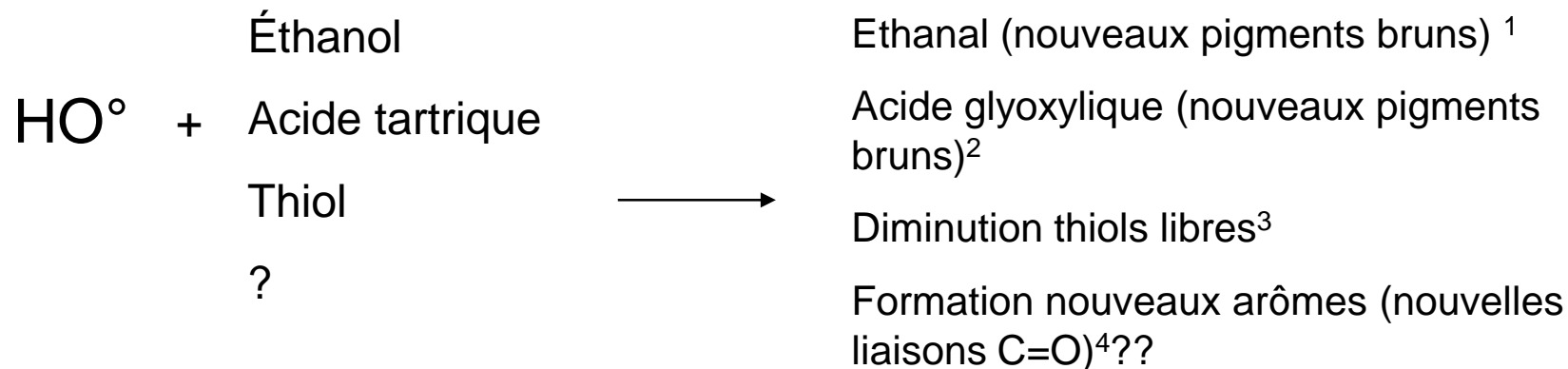
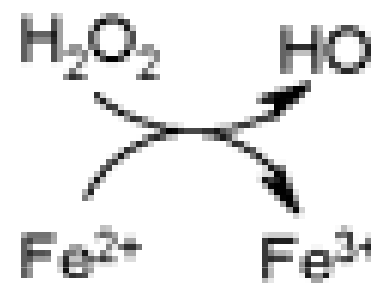
Polymérisation avec autres polyphénols¹: pigments bruns

¹Simpson, 1982, Vitis et Fernandez-Zurbano et al., 1995, JAFC

Danilewicz, 2003, AJEV

Mécanisme d'oxydation: la réaction de Fenton

Fenton: formation de HO°



¹ Es Safi *et al.*, 1999, JAFC et Drinkine *et al.*, 2005, JAFC

² Es Safi *et al.*, 2000, JAFC et Clark *et al.*, 2003, JAFC

^{3,4} Fulcrand, 2008, Conférence Vinitech

Quid des arômes?

- Pas de mécanismes connus sauf pour les thiols (mécanisme supposé)
- Dans la littérature, des constats:
 - Oxygène diminue la qualité et le caractère fruité des vins blancs¹
 - La perte aromatique peut avoir lieu avant le changement de couleur²
 - effet de la température, du pH et de la quantité de SO₂¹
 - Pas d'effet de la présence d'acétaldéhyde³

¹ Du Toit et al, 2006, S Afr J Enol Vitic

² Singleton, 1979, AJEV; Boulton, 1996, practise of winemaking; Silva Ferreira, 2003, JAFC

³ Escudero et al, 2002, Food Chem

Arômes et oxydation

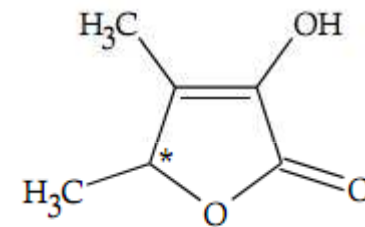
Des arômes apparaissent...

Compound	Associated flavours	Concentration (µg/L)
Furfural	Woody, cooked vegetables	90.2
t-2-nonenal	Cooked vegetables, woody	62.6
Eugenol	Cooked vegetables, woody	6.2
5-M-furfural	Woody	40.5
Benzaldehyde	Cooked vegetables, woody	165
Hexenal	Pungent	62.3
Phenylacetaldehyde	Honey-like	80-120
Methional	Farm-feed	30-40
TDN	Spicy, kerosene-like	90
Vitispirane	Camphor, eucalyptus	360

Du Toit *et al*, 2006, S Afr J Enol Vitic; Simpson, 1978, Vitis; Margalit, 1997, concepts in wine chemistry; Silva Ferreira *et al*, 2002, JAFC

Apparition du sotolon

- Vins jaunes du Jura¹, Porto², vins blancs au vieillissement défectueux³



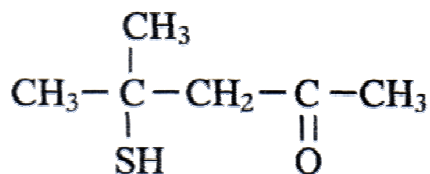
- Mécanismes supposés de formation à partir de la thréonine⁴ ou de l'acide ascorbique⁵

¹Guichard 1993; ²Ferreira 2003; ³Lavigne, 2002

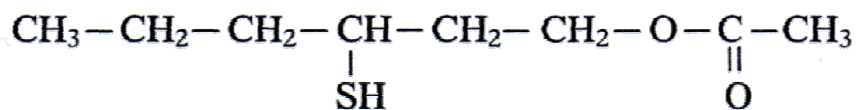
⁴ Du Toit *et al*, 2006, S Afr J Enol Vitic; Takahashi, 1976, Agric Biol Chem

⁵ Pons *et al*, 2008, exposé Vinitech

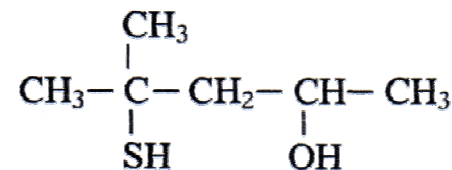
Thiols odorants



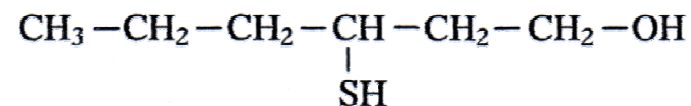
4-mercapto-4-méthylpentan-2-one (4MMP)



Acétate de 3-mercaptohexyl (A3MH)



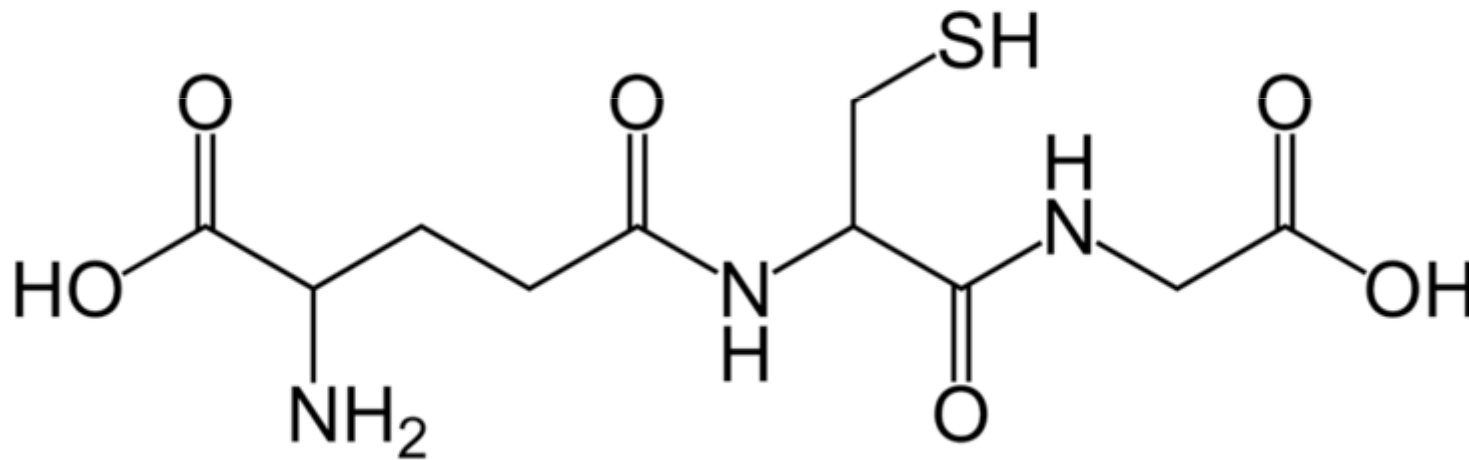
4-mercapto-4-méthylpentan-2-ol
(4MMPOH)



3-mercaptohexanol (3MH)

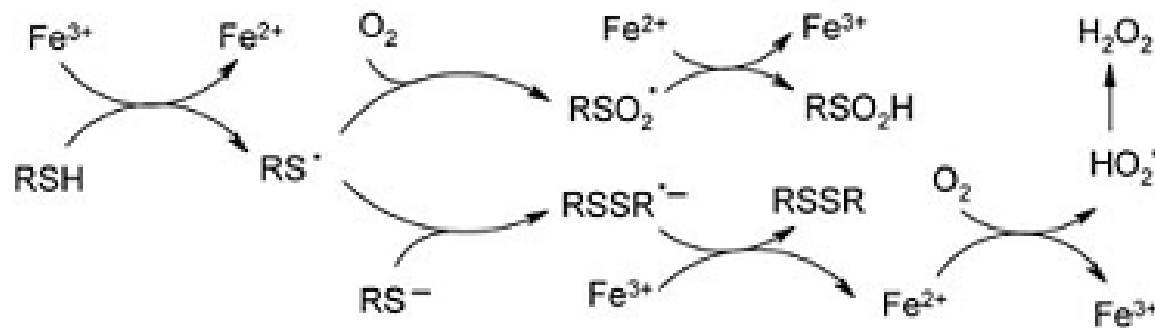
Un thiol non odorant

Le glutathion



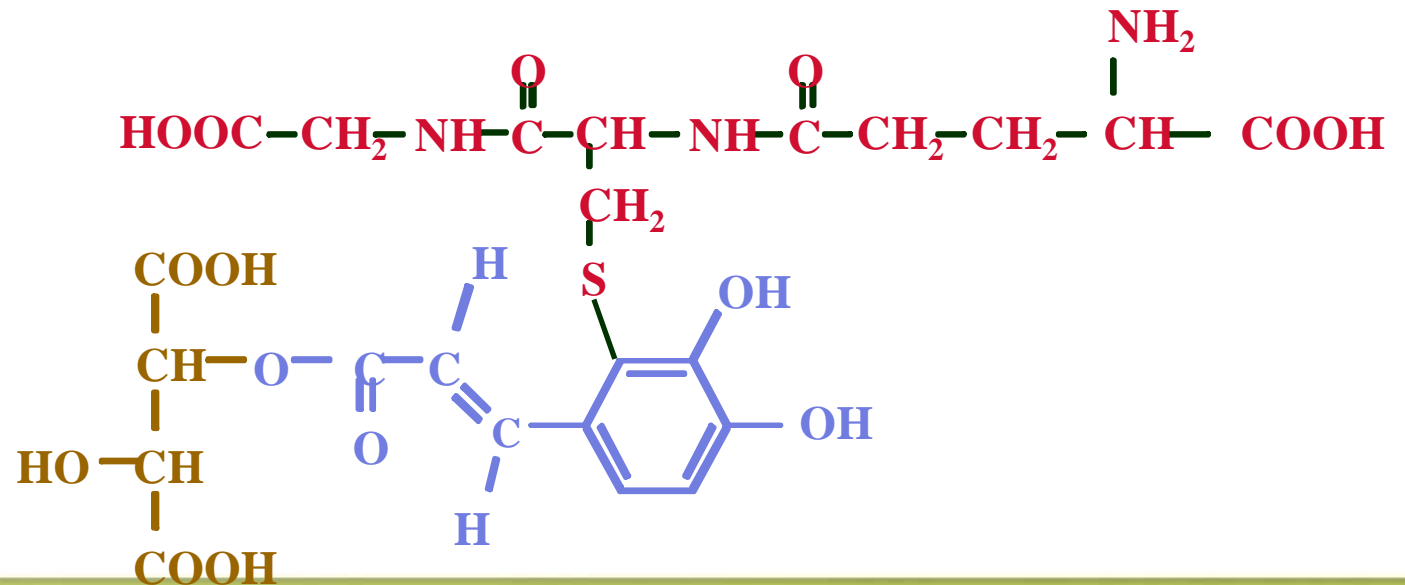
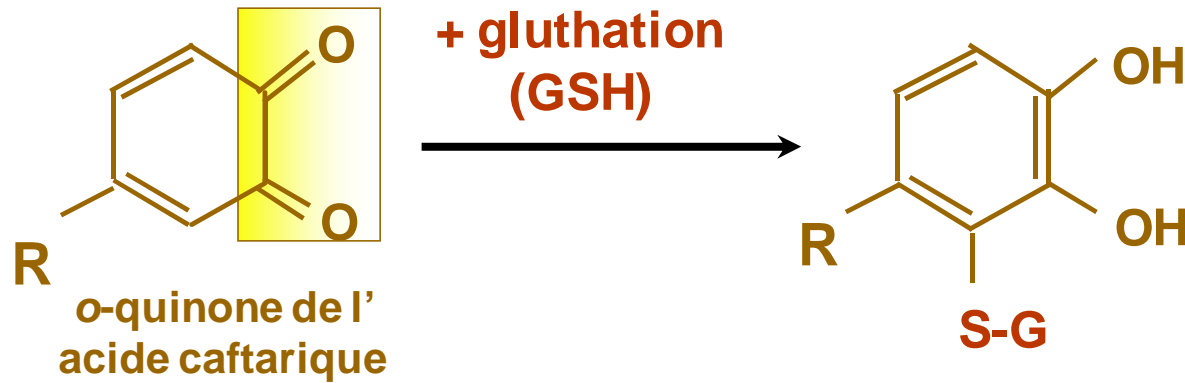
Oxydation des thiols

Oxydation directe des thiols en présence de Fe



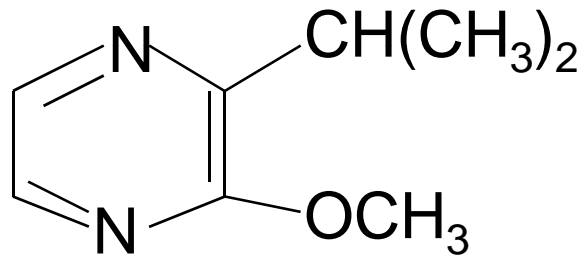
Réaction possible avec des quinones par addition

Additions des thiols sur les quinones



Certains arômes ne sont pas sensibles à l'oxydation

- pyrazines



IBMP,
isobutylméthoxypyrazine

Plan

- Contexte
- Les oxydations: mécanisme
 - Polyphénols
 - Arômes
- **Problématique**
- L'ajout d'antioxydants
- L'élevage sur lies
- Gestion de l'oxygène dissous
- Mise en bouteille

Problématique générale

- Comment protéger les vins de l'oxydation (aromatique + polyphénols) en élevage et éviter l'apparition de notes de réduction?
- Solutions proposées:
 - Ajout d'antioxydants (glutathion, acide ascorbique et SO₂)
 - Élevage sur lies
 - Eviter la dissolution d'oxygène

Plan

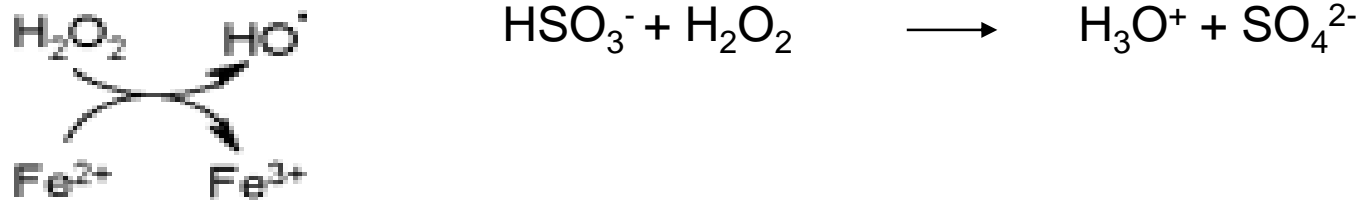
- Contexte
- Les oxydations: mécanisme
 - Polyphénols
 - Arômes
- Problématique
- **L'ajout d'antioxydants**
- L'élevage sur lies
- Gestion de l'oxygène dissous
- Mise en bouteille

Les sulfites

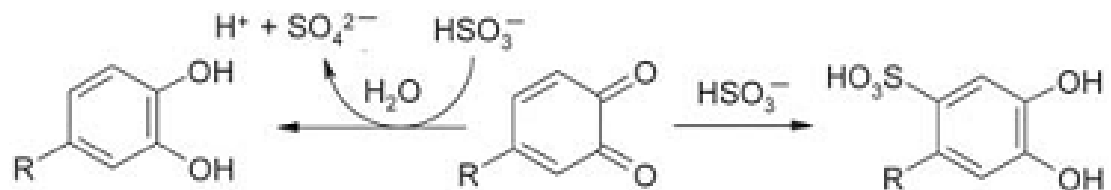
- Au pH du vin, forme majoritaire: HSO_3^-
- Mécanisme d'action (antioxydant):
 - Pas de réaction directe avec O_2 sans intervention d'un ion métallique (Fe)
 - Dans le vin, autoxydation possible (présence de Fe) mais réduction immédiate par les quinones

Mécanisme d'action des sulfites

- Réaction avec H_2O_2 : en compétition avec la réaction de Fenton¹ (n'empêche pas totalement la réaction)



- Réaction avec les quinones: réduction des quinones et addition



¹ Danilewicz, 2003, AJEV; Danilewicz, 2008, AJEV; Wildenradt, 1974, AJEV, Boulton 1996, principles and practise of winemaking

Le glutathion

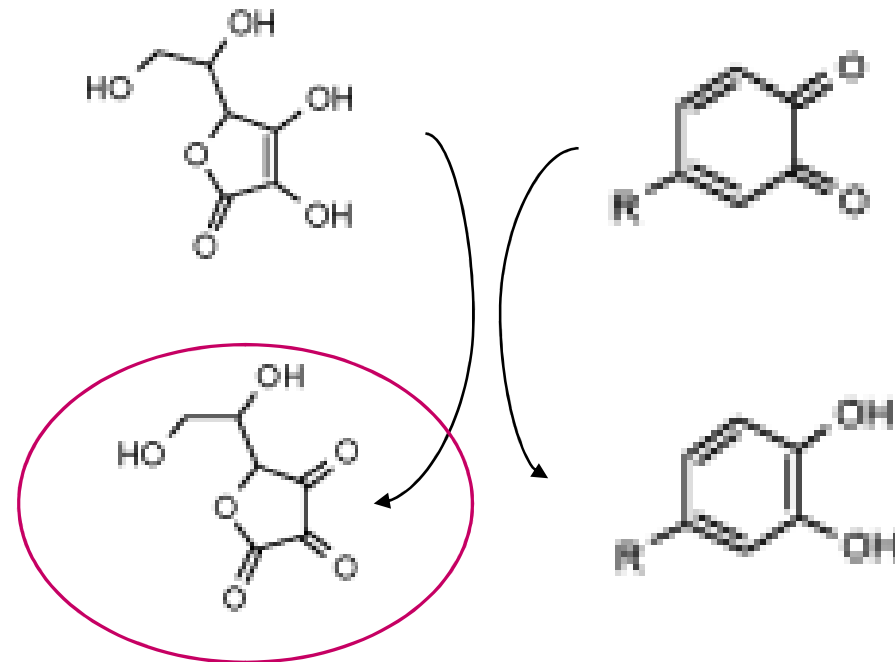
- Glutathion: interdit en ajout direct mais possible d'ajouter des extraits de levure riches en glutathion
- Glutathion = tripeptide avec une fonction thiol
- Mécanisme d'action:
 - Addition sur les quinones
$$\text{Quinone} + \text{GSH} \longrightarrow \text{Grape Reaction Product}$$

Acide ascorbique

- Très utilisé en agro alimentaire (vitamine C)
- Mécanisme d'action: réduction des quinones

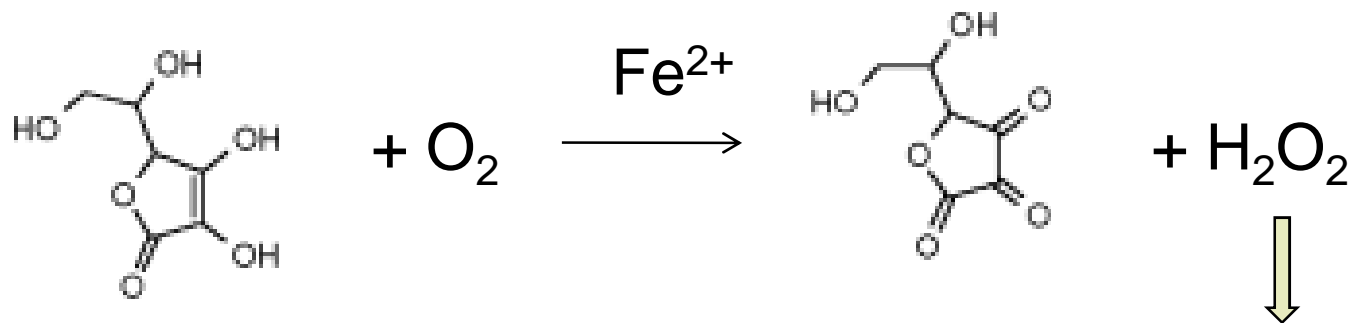
Très instable: ses produits de dégradation accélère la production de pigments bruns

PRO OXYDANT



Acide ascorbique

- Réaction d'oxydation de l'acide en présence de Fe^{2+} possible



réaction de Fenton: attaque
d'éthanol, acide tartrique,
thiols etc...

PRO OXYDANT

Association SO₂ / acide ascorbique

- Pour limiter l'effet pro oxydant de l'acide ascorbique, association avec du SO₂: limite le brunissement¹
- Mécanisme:
 - pas de réduction de l'acide déhydroascorbique mais un « blanchissement » des pigments par le SO₂^{1,2}.
 - Limitation de la réaction de Fenton (consomme H₂O₂)

¹ Du Toit *et al*, 2006, S Afr J Enol Vitic

² Bradshaw *et al*, 2004, JAFC

Plan

- Contexte
- Les oxydations: mécanisme
 - Polyphénols
 - Arômes
- Problématique
- L'ajout d'antioxydants
- **L'élevage sur lies**
- Gestion de l'oxygène dissous
- Mise en bouteille

Elevage sur lies

- Lies: levures qui subissent une autolyse enzymatique suite à la mort des cellules
- Relargage de lipides, de polysaccharides (mannoprotéines) et de composés azotés dont le glutathion: rôle antioxydant
- Consommation d'oxygène (autoxydation des composés de la biomasse¹)

¹ Du Toit *et al*, 2006, S Afr J Enol Vitic

Consommation d'oxygène par les lies

Tableau 1 - Vitesses de consommation d'oxygène mesurée à 20°C d'un vin blanc (cépage Ugni blanc) conservé 6 mois à 14°C en présence de lies (population cellulaire : $1,7 \times 10^8$ cellules ml^{-1})

Echantillons	Vitesse de consommation d'oxygène	
	$\mu\text{g l}^{-1} \text{h}^{-1}$	$\mu\text{g h}^{-1} 10^{-9}$ cellules
Vin sur lies	1 193,7	7,0
Vin filtré (0,8 μm)	0,2	-
Lies seules ^a	899,7	5,3
Lies thermotraitées ^b	198,9	1,2

a : Lies resuspendues à même densité dans un tampon citrate/malate 0,033 M (pH 3,5).

b : traitement

Les lies consomment l'O₂ plus vite que le vin propre : entre 7 fois (vins rouges) et 4000 fois (vins blancs) plus vite

Les thiols et les lies... relation ambiguë!

- Protection des thiols



		4 MMP (ng/L)	3MH (ng/L)
Barrique usagée	Fin FA	11	1501
	Mois d'avril suivant	13	1318
Barrique usagée soutirée	Fin FA	11	1501
	Mois d'avril suivant	10,1	717
Barrique neuve	Fin FA	10	1406
	Mois d'avril suivant	8,3	1235
Barrique neuve soutirée	Fin FA	10	1406
	Mois d'avril suivant	5,5	520

Dubourdieu et Lavigne, 2002, symposium international d'œnologie Montpellier
 Ribeyreau Gayon, 2004, traité d'œnologie tome 2

- Lies: adsorbent des thiols (notamment nauséabonds)

Lavigne et Dubourdieu, 1996, J Int Sci Vigne Vin

Oxygène et élevage sur lies

- Principe de base: éviter d'oxygéner sur un milieu non turbide. En milieu turbide, les lies joueront leur rôle protecteur.
- Lors de soutirage ou cliquage: préférer remettre les lies en suspension
- Apparition de caractères réduits lors de l'élevage sur lies: nécessité d'oxygéner les lies puis de les réincorporer

Plan

- Contexte
- Les oxydations: mécanisme
 - Polyphénols
 - Arômes
- Problématique
- L'ajout d'antioxydants
- L'élevage sur lies
- **Gestion de l'oxygène dissous**
- Mise en bouteille

Gestion de l'oxygène

- Prise d'oxygène lors des principales opérations de cave

Opération	Prise d'oxygène constatée mg/L	Commentaires
Transport en citerne	+ 0,1 à + 1,9	Plus si citerne en vidange
Pompage	+ 0,1 à + 1	Jusqu'à 3 mg/L si cavitation
Filtration sur terre	+ 0,1 à + 1,7	
Filtration tangentielle	+ 0,6 à + 2,2	
Centrifugation	+ 1	
Electrodialyse	+ 0,6 à + 2,1	
Stabulation à froid	+ 2,3 à >5	
Mise en bouteille	+ 0,2 à + 3,9	
Mise en BIB	+ 0,1 à + 4	

Données Vivelys

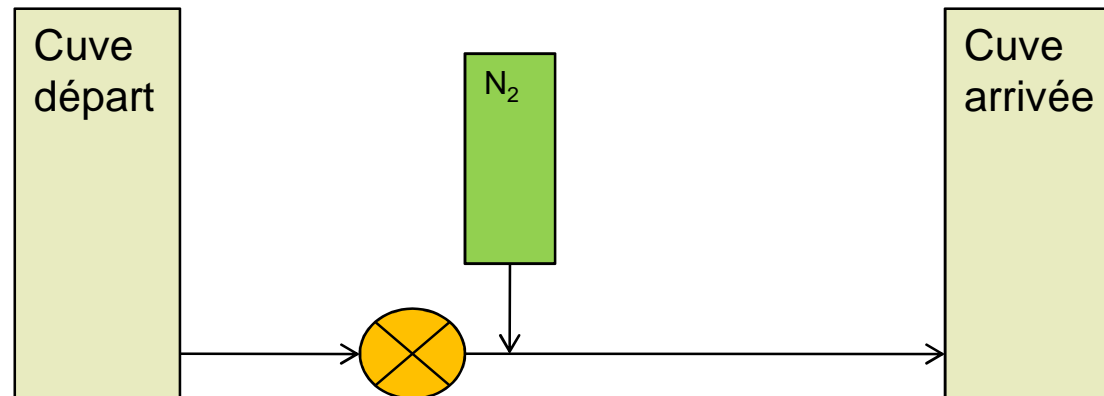
Vidal, 2008, conférence Vinitech
 Vidal et al., 2001, 2003, 2004, RFOE
 Vialis et al, 2008, conférence Vinitech

Des mesures préventives

- Rationaliser ses procédures:
 - Inertiser cuves (balayage à l'azote ou utilisation de neige carbonique)
 - Protéger le vin en début et fin de pompage (inertage des tuyaux)
 - Utiliser des circuits courts sans coudes, adapter le diamètre des tuyaux au débit de la pompe
 - Contrôler l'oxygène dissous à l'aide d'un oxymètre

Une mesure corrective: la désoxygénation

- Si présence d'oxygène dissous: désoxygénation
 - Par ajout d'azote lors d'un transfert ou en cuve (moins efficace)



- Membrane de désoxygénation

Comment désoxygéner?

Débit d'Azote (en l/min) à injecter à 15°C pour éliminer 1 mg/l d'oxygène dissous en fonction du débit de la pompe (en hl/h)

Débit de la pompe (hl/h)				
50	100	150	200	250
4,2	8,3	12,5	16,6	20,8

Longueur de tuyau (en m) en fonction du débit de la pompe (en hl/h) et du diamètre des tuyaux (en mm)

Diamètre du tuyau	Débit de la pompe (hl/h)				
	50	100	150	200	250
40 mm	7 m	13 m	20 m	-	-
50 mm	-	9 m	13 m	17 m	21 m
60 mm	-	-	9 m	12 m	15 m

Plan

- Contexte
- Les oxydations: mécanisme
 - Polyphénols
 - Arômes
- Problématique
- L'ajout d'antioxydants
- L'élevage sur lies
- Gestion de l'oxygène dissous
- **Mise en bouteille**

A propos du bouchage

- 2 paramètres à prendre en compte liés à la performance de la chaîne de mise et à la qualité du bouchon:
 - Quantité d'oxygène dans le dégarni et concentration de dissous (embouteillage)
 - Perméabilité du bouchon à l'oxygène



Différents types de bouchons

- Naturel, aggloméré, synthétique, capsule à vis
 - Naturel, aggloméré et synthétique: faible dégarni, perméabilité plus ou moins contrôlée
 - Capsule à vis: dégarni plus important (préférer travailler sous vide), pas de perméabilité à l'oxygène. Apparition d'arômes de réduction possible (bien doser les sulfites)
- Beaucoup d'études dans la littérature: toutes contradictoires car dans des conditions initiales de bouchage différentes

Skouroumounis 2005, Aust J Wine Grape Res
Godden 2001, Aust J Wine Grape Res
Mas 2002, J Food Sci

En résumé...

- Oxydation des vins: phénomène chimique, lent, catalysé par la présence d'ions Fe ou Cu
- Implique l'apparition de pigments bruns, altère l'aromatique (apparition de nouveaux arômes, dégradation des thiols, certains arômes ne sont pas sensibles)

En résumé

- Objectif: protéger les vins de l'oxydation mais éviter l'apparition de notes de réduction
- Solution:
 - Ajout d'antioxydant (sulfites, glutathion, acide ascorbique)
 - Elevage sur lies
 - Eviter la dissolution d'oxygène en rationalisation ses pratiques / désoxygéner
 - Adapter le bouchage et le SO₂ en fonction des performances de sa chaine de mise et de son objectif produit



“C’est l’oxygène qui fait le vin, [...] c’est lui qui modifie les principes acerbés du vin nouveau et en fait disparaître le mauvais goût.”

Etudes sur le vin - Louis PASTEUR 1866