

G R A N D P R I X 2 0 0 6

Paulo LOPEZ

ETUDE

des phénomènes oxydatifs

pendant le vieillissement

des vins en bouteille.

Rôle de l'obturateur.

ACADEMIE



MORIM

PRÉFACE

Le Groupe Amorim, né du liège en 1870 au Portugal, a fondé les bases de son développement sur cette extraordinaire matière première, à travers la production de cet humble mais inséparable compagnon du Vin : le bouchon de liège.

Notre volonté de servir la cause du vin s'est toujours exprimée dans la recherche technologique sur la filière liège, base de notre activité.

En 1992, nous avons souhaité aller plus loin et nous engager davantage aux côtés des chercheurs en œnologie en créant l'Académie Amorim, un lieu de rencontre et d'échange entre œnologues, ingénieurs, professeurs, sommeliers, auteurs, artistes... tous animés d'une même passion du Vin.

Chaque année, notre Académie encourage et soutient la recherche en œnologie par la remise d'un Prix à un chercheur ou à une équipe de chercheurs ayant fait paraître des travaux significatifs qui concourent à la défense et à la promotion de la qualité du Vin. Que soient ici saluées les personnalités, membres de cette Académie, qui contribuent si généreusement à cette mission. Je formule le vœux que cette collection, dédiée aux Lauréats du Grand Prix de l'Académie, devienne, au fil des ans, une référence et la mémoire vivante des efforts et des travaux engagés dans le monde entier pour servir la noble cause du Vin.

Americo Ferreira de AMORIM

Président du Groupe Amorim

GRAND PRIX DE L'ACADÉMIE AMORIM

Grand Prix 2006 - Paulo LOPEZ

*"Etude des phénomènes oxydatifs pendant le vieillissement des vins en bouteille.
Rôle de l'obturateur"*

~

Grand Prix 2005 - Stéphane LA GUERCHE

"Les défauts moisis terreux des vins : la géosmine identifiée comme principale responsable"

~

Grand Prix 2004 - Michael JOURDES

*"Réactivité, sythèse, couleur et activité biologique d'Ellagitannins C-Glycosidique
et Flavano-Ellagitannins"*

~

Grand Prix 2003 Dominique ROUJOU DE BOUBEE

"Recherches sur la 2-méthoxy-3-isobutylpyrazine dans les raisins et dans les vins"

~

Grand Prix 2002 - Catherine PEYROT DES GACHONS

"Recherches sur le potentiel aromatique des raisins de Vitis vinifera L.cv Sauvignon"

~

Grand Prix 2001 - René SIRET

*"Etude du polymorphisme génétique de la vigne cultivée (Vitis vinifera L.) à l'aide de marqueurs
microsatellites : application à la caractérisation des cépages dans les vins"*

~

Grand Prix 2000 - Takatoshi TOMINAGA

*"Recherches sur l'arôme variétal des vins de Vitis vinifera
L. cv. sauvignon blanc et sa genèse à partir de précurseurs inodores du raisin"*

~

Grand Prix 1999 - Isabelle CUTZACH-BILLARD

*"Etude sur l'arôme des vins doux naturels non muscatés au cours de leur élevage
et de leur vieillissement. Son origine. Sa formation"*

~

Grand Prix 1998 - Virginie MOINE-LEDOUX

*"Recherches sur le rôle des Mannoprotéines de levure
vis à vis de la stabilité protéique et tartrique des vins"*

~

Grand Prix 1997 - Valérie LAVIGNE-CRUEGE

*"Recherche sur les composés soufrés formés par la levure au cours de la vinification
et l'élevage des vins blancs secs"*

~

Grand Prix 1996 - Sylvie BIAU

"Etude de la matière colorante des vins blancs de Bordeaux"

~

Grand Prix 1995 - Samuel LUBBERS

*"Etude des interactions entre les macromolécules d'origine levurienne
du vin et les composés d'arôme"*

~

Grand Prix 1994 - Ziya GÜNATA

*"Etude et exploitation par voie enzymatique
des précurseurs d'arôme du raisin, de nature glycosidique"*

~

Grand Prix 1993 - Pierre-Louis TEISSEBRE

"Le plomb, du raisin au vin"

~

Grand Prix 1992 - Pascal CHATONNET

*"Incidence du bois de chêne sur la composition chimique et les qualités
organoleptiques des vins, applications technologiques"*

Paulo LOPEZ

Étude des phénomènes oxydatifs

pendant le vieillissement des vins en bouteille.

Rôle de l'obturateur.

LAURÉATS DE L'ACADÉMIE AMORIM

Coup de Cœur 2006 - Gilles MASSON

"Le nuancier des vins rosés, genèse, mise au point et développement"

~

Coup de Cœur 2005 - François AUDOUZE

"Etude sur les bouchons des vins anciens et leurs messages"

~

Coup de Cœur 2004 - Cristina DEL VAL GOMEZ

"Le paradoxe juridique du vin"

~

Coup de Cœur 2001 - Frédéric BROCHET

*"La dégustation. Etude des représentations des objets chimiques
dans le champ de la conscience"*

~

Coup de Cœur 2000 - Jean-Pierre GOT

*"Le verre de vin dans la peinture hollandaise de l'Age d'Or.
Les vins de Bergerac et les Provinces-Unis"*

~

Prix Chêne-Liège 1999 - Noël HEYES

*"La Perméabilité à l'oxygène de la cire de paraffine macrocristalline et sa conséquence sur les
traitements de surface des bouchons en liège naturel destinés aux vins tranquilles"*

Coup de Cœur 1999 - Julien PILLOT & Jean-Christian LAMBORELLE

"Le décret du 1^{er} décembre 1936 dit "code du vin" : étude critique"

~

Coup de Cœur 1998 - Marie-Laure CHAMUSSY-BOUTEILLE

"Colette : un vin d'écrivain"

~

Prix Chêne-Liège 1996 - Guillem ROIG I JOSA - Héctor RIU SAVALL

Josep SANCHO I VALLS

"Traitement des résidus de l'industrie du liège par la culture des champignons"

~

Mention d'Honneur du Jury 1995 - P.L. TEISSEDRE - A.L. WATERHOUSE

R.L. WALZEM - J.-B. GERMAN - E.N. FRANKEL - A.J. CLIFFORD

"Composés phénoliques du raisin et du vin et santé"

Les obturateurs jouent un rôle fondamental lors du vieillissement des vins en bouteille ; de leur perméabilité à l'oxygène dépend l'évolution colorimétrique et la qualité organoleptique des vins.

Pendant cette période, de nombreuses et complexes réactions ont lieu, mettant notamment en jeu les composés phénoliques.

Comprendre le rôle de l'obturateur sur les phénomènes d'oxydoréduction des vins lors du vieillissement en bouteille ; mesurer l'impact de l'oxygène sur les réactions chimiques impliquant les composés phénoliques :

Voilà un véritable challenge pour les scientifiques du monde de l'Oenologie et les amateurs de vin.

C'est ce défi qu'a relevé brillamment Paulo Lopes, mettant en évidence que les bouchons en liège aggloméré/technique et les capsules à vis sont très peu perméables à l'oxygène au contraire des bouchons synthétiques qui ont un fort taux de perméabilité.

En position intermédiaire, le bouchon de liège semble le mieux adapté aux échanges favorisant le bon vieillissement du vin.

Bravo à notre Lauréat 2006 qui apporte une forte contribution au débat sur les modes de bouchage des vins !

Robert TINLOT
Président de l'Académie Amorum

I. INTRODUCTION

Le vieillissement en bouteille correspond à une évolution du vin en état de réduction, vers une qualité organoleptique supérieure à celle qu'il possédait au départ. Lors de cette période le vin est susceptible d'être plus ou moins enrichi en oxygène en fonction de l'étanchéité du dispositif d'obturation ; de leur perméabilité à l'oxygène dépend l'évolution du vin (1).

Pasteur (1873) avançait que « l'oxygène est le pire ennemi du vin », mais aussi « c'est l'oxygène qui fait le vin, c'est par son influence qu'il vieillit ». Une oxydation poussée est plutôt défavorable, alors qu'une dissolution lente et continue d'oxygène est susceptible de jouer un rôle positif sur l'évolution de la couleur et la saveur des vins rouges (2,3). En revanche, la qualité des vins blancs est généralement altérée par une exposition à l'oxygène (4,5).

Les composés phénoliques sont en partie responsables de la consommation de l'oxygène par le vin (6). Ces composés sont majoritairement des flavonoïdes qui proviennent du raisin. Ces flavonoïdes (tannins condensés et anthocyanes) sont localisés dans les parties solides du raisin comme les pépins et la pellicule, et sont extraits durant la fermentation alcoolique et la macération post-fermentaire (7). Dès lors, les tannins condensés et les anthocyanes participent à de nombreuses réactions chimiques conduisant à la formation de nouveaux composés responsables de l'évolution de la couleur et de l'astringence du vin au cours de son vieillissement (2,8). La malvidine-3-O-glucoside est l'anthocyane majoritaire et l'un des principaux composés phénoliques du raisin et du vin. Au cours du vieillissement, sa concentration diminue en raison des réactions de condensation avec d'autres constituants du vin (tannins, acides phénols...) et des réactions de dégradation dues à des agents extérieurs (température, lumière, oxygène,...). Ces réactions sont à l'origine de changements de la couleur et de la saveur du vin rouge et même être responsables de troubles et sédiments. Ribéreau-Gayon (1933) a été le premier à mettre en évidence la perméabilité à l'oxygène des bouchons en liège naturel ; 0,10 à 0,38 mL d'O₂ diffusent pendant les 3 premières semaines de conservation, puis de 0 à 0,07 mL pendant les 4 mois suivants (6). Depuis, ses travaux toute la technique de bouchage a évolué, tant au niveau des bouteilles et des boucheuses, ainsi que l'apparition des nouveaux types d'obturateurs. Plus récemment, des études réalisées ont montré le type d'obturateur influence l'évolution chimique et organoleptique des vins pendant vieillissement en bouteille (1,9-13). Les vins obturés avec des obturateurs peu perméables (capsules à vis) développent des caractères aromatiques de réduction (caoutchouc, sulfites, chou), tandis que ceux obturés avec des obturateurs synthétiques, plus perméables, conduisent à une sensibilité accrue vis-à-vis des phénomènes oxydatifs comparativement au bouchage en liège et surtout aux bouchons en liège agglomérés et composites (1,13,14).

2 RÉACTIONS DE DÉGRADATION DE LA MALVIDINE 3-O-GLUCOSIDE

2.1 Dégradation oxydative et thermique de la malvidine

Dans le but de recherche de nouveaux marqueurs chimiques de l'état d'oxydo-réduction des vins, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de l'oxygène et de la température sur les réactions mettant en jeu la malvidine-3-O-glucoside. Toutes ces réactions ont, dans un premier temps, été réalisées en milieu modèle du vin pour pouvoir appréhender et comprendre les mécanismes de dégradation de la malvidine en s'affranchissant de toute

autre réaction pouvant se produire dans un milieu complexe tel que le vin. La malvidine-3-O-glucoside obtenue avec une pureté supérieure à 90% et aux concentrations (250 mg/L) et pH du vin (pH 3,4) est solubilisée dans une solution modèle du vin (12% éthanol, 5g/L d'acide tartrique). 2 mL du milieu réactionnel est versé dans des flacons de 2 mL sous atmosphère inerte (azote) afin d'appauvrir le milieu en oxygène. D'autre part, 2 mL sont versés dans de flacons de 4 mL afin de saturer le milieu en oxygène. Les milieux réactionnels sont portés à une température de 90°C, et l'évolution des réactions a été suivie par CLHP analytique. Après 24 heures de réaction, la disparition de la malvidine-3-O-glucoside (Mv) est presque totale en fonction du niveau d'enrichissement en oxygène du milieu, alors que dans un même temps des nouveaux composés apparaissent, traduit par une correspondante évolution de la couleur de la solution, du rouge vers le marron-orangé (figure 1). Des études structurales réalisées par CLHP/DAD/SM-ESI ont permis d'identifier avec certitude quatre de ces composés : le 2,4,6-trihydroxybenzaldéhyde (2), l'acide syringique (3) et différentes formes de chalcones glucosides (A et B) (15). Des études par RMN ont permis de caractériser pour la première fois l'acide 8-β-D-glucopyranosyl-2,6-dihydroxy-4-oxo-cyclohexa-2,5-dienylidene acétique (1, malvidone A) (figure 2). Cette molécule n'avait jamais été mise en évidence comme composé issu de la dégradation de la malvidine-3-O-glucoside. Une forme ouverte non glycosylée de la malvidine-3-O-glucoside a été également caractérisée partiellement (4).

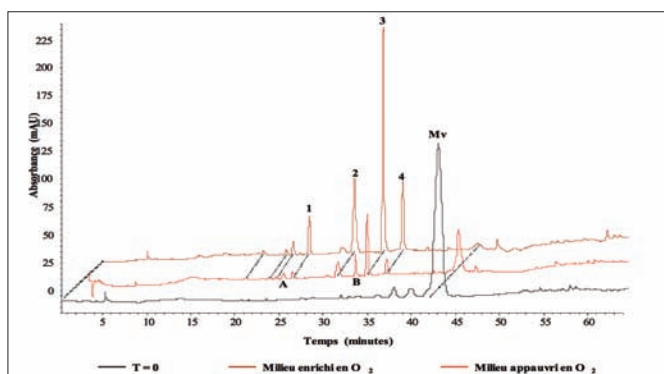


Figure 1 – Chromatogrammes à 280 nm de la dégradation de la malvidine-3-O-glucoside en solution hydroalcoolique (pH 3,4) et des composés formés après 24 heures d'incubation à 90°C en fonction du niveau d'enrichissement en oxygène du milieu.

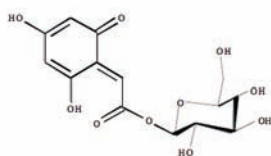


Figure 2 – Structure chimique de l'acide 8-β-D-glucopyranosyl 2,6-dihydroxy-4-oxo-cyclohexa-2,5-dienylidene acétique (malvidone A).

2.2 Mécanisme de dégradation de la malvidine 3-O-glucoside

Aux concentrations et pH du vin, la malvidine 3-O-glucoside se dégrade au cours du temps en de nouveaux composés. La température et l'oxygène orientent fortement ces réactions (16,17). Les études cinétiques de dégradation de la malvidine 3-O-glucoside ont montré que la diminution du pH (pH 3,9 à pH 2,5) du milieu réactionnel favorise le déplacement de l'équilibre vers les formes chalcones glucosides, notamment en milieu appauvri en oxygène (18-20). Sous une température élevée, les chalcones dérivent vers le 2,4,6-trihydroxybenzaldéhyde (2) et l'acide syringique (3) selon le mécanisme proposé par Piffaut et al. (1994) (Dégradation thermique) (figure 3). En milieu riche en oxygène le pH 2,5 favorise la formation de la malvidone A (1). Ces résultats montrent que ces composés sont formés préférentiellement à partir du cation flavylum (A⁺) de la malvidine 3-O-glucoside (forme majoritaire à pH 2,5). La présence d'un catalyseur d'oxydation, tel que le fer en solution augmente fortement la dégradation de la malvidine-3-O-glucoside en favorisant la formation d'acide syringique et principalement de la malvidone A (1) tout particulièrement lorsque le milieu est riche en oxygène. Ces résultats suggèrent que ces composés sont effectivement formés à partir d'un mécanisme oxydatif de dégradation de la malvidine-3-O-glucoside sous la forme cation flavylum.

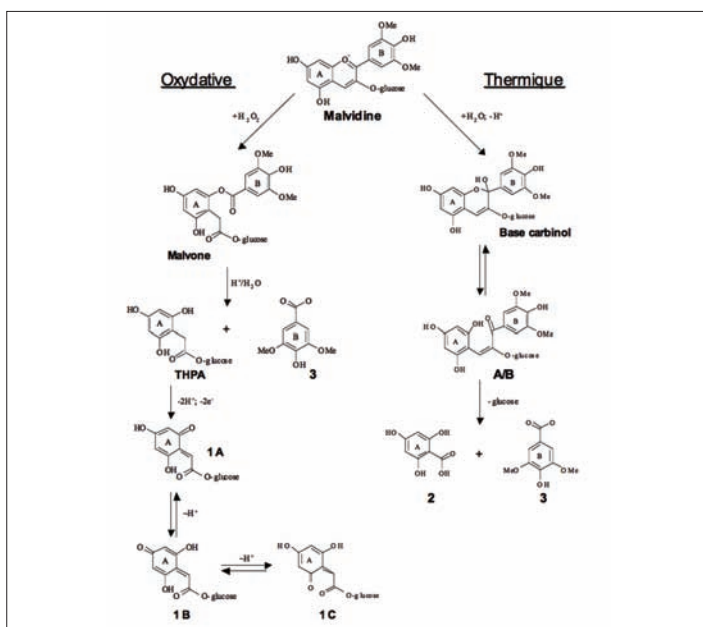


Figure 3 – Mécanisme de dégradation oxydative et thermique de la malvidine 3-O-glucoside.
(1A : malvidone A, 1B et 1C : isomères de malvidone, 2 : 2,4,6- trihydroxybenzaldéhyde, 3 : acide syringique, THPA : 2,4,6-trihydroxyphénylacétique-glucoside, 4 : acide syringique, A/B : Chalcones glucosides).

L'oxygène moléculaire est très peu réactif vis-à-vis des combinaisons avec d'autres structures organiques. La présence de traces de cations métalliques, tels que le fer catalyse la réaction de dégradation de la malvidine-3-O-glucoside. Les électrons du fer sont facilement transférés sur l'oxygène moléculaire par les réactions de Fenton, en formant des radicaux libres tels que le peroxyde d'hydrogène (21). Ce composé très nucléophile attaque le carbone 2 du cation flavylium, entraînant une rupture du cycle pyrilium pour former des esters o-benzolyloxyphénylacétique (malvones) selon une oxydation du type Baeyer-Villiger (22,23). Les malvones sont facilement hydrolysées en milieu acide en acide syringique et en acide 2,4,6-trihydroxyphénylacétique-glucoside (24). La cascade de réactions oxydatives probablement continue, doit aboutir à la formation de la malvidone A qui est en équilibre avec ses différents isomères (1B et 1C) (Dégradation oxydative) (figure 3).

2.3 Dosage des composés de dégradation de la malvidine dans les vins

Parmi les principaux composés de dégradation de la malvidine-3-O-glucoside étudiés dans ce travail, seul l'acide syringique a été détecté et dosé dans les différents vins rouges. La concentration en acide syringique dans les trois vins analysés varie de 4,1 à 7,2 mg/L . Seulement des traces de 2,4,6-trihydroxybenzaldéhyde ont été détectées. Ceci peut être attribué à sa réactivité avec d'autres composés présents dans le vin, probablement des unités de flavan-3-ols par un mécanisme identique au sinapaldéhyde (25). La malvidone A n'a pas été détectée dans les vins, car d'une part les quinones sont des composés électrophiles très réactifs vis à vis des composés nucléophiles dont le vin rouge est très riche et d'autre part de faibles quantités de ce composé seront formés à la température normal de conservation des vins.

3 DOSAGE DE L'O₂ DIFFUSÉ À TRAVERS LES DIFFÉRENTS OBTURATEURS AU COURS DU VIELLISSEMENT EN BOUTEILLE PAR COLORIMÉTRIE

3.1 Mise au point de la méthode

Dans ses travaux, Ribéreau-Gayon (1933) avait développé plusieurs techniques de dosage de l'oxygène, parmi lesquelles une méthode respectant l'intégrité du bouchage (sans ouverture de la bouteille) permettant de contrôler la diffusion d'oxygène durant la conservation en bouteille. Cette méthode met en jeu des réactions d'oxydation-réduction du carmin indigo. Ce composé, très utilisé comme indicateur redox : sa forme oxydée est bleue, sa forme réduite jaune pâle. Le dithionite de sodium est un réducteur très puissant. En additionnant ce composé (2,25 g/L) à une solution aqueuse de carmin indigo (250 mg/L) et benzoate de sodium (5 g/L), elle devient jaune vif. Celle-ci redevient progressivement bleue par réaction avec les micro-quantités oxygène injectés (0,13 mL) (Figure 4). Des analyses réalisées par sonde polagraphique (O₂ dissous) ont montré que la totalité de l'oxygène ajouté est

consommé par la solution de carmin d'indigo réduite. Pour rendre cette méthode plus précise, ces changements de couleur ont été mesurés par spectrocolorimétrie (L^* , a^* , b^*) (26).

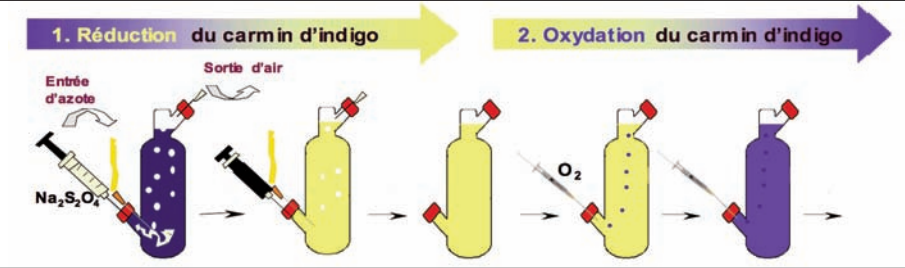


Figure 4 – Etalonnage de la méthode (réduction et oxydation de la solution de carmin d'indigo en bouteille étalon).

Une relation exponentielle décroissante est établie entre la coordonnée chromatique de couleur L^* et les ajouts d'oxygène à la bouteille entre 0,25 mL et 2,5 mL d'O₂ ($R^2 = 0,9991$) (figure 5).

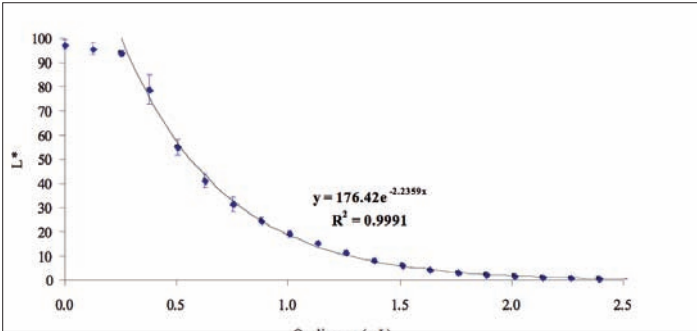


Figure 5 - Courbe d'évolution de la coordonnée L^* de la solution de carmin d'indigo en fonction des ajouts d'oxygène.

3.2 Etude de la diffusion d'O₂ par colorimétrie à travers les différents obturateurs pendant la conservation en bouteille

3.2.1 Effet de la position de conservation

Cette technique a été appliquée à des bouteilles commerciales (375 mL) bouchées avec différents types d'obturateurs, afin d'étudier leur perméabilité et les profils de diffusion de l'oxygène vers l'intérieur de la bouteille. Les obturateurs testés étaient : trois bouchons liège naturel de différents diamètres (22 mm, 24 mm et 26 mm), un liège colmaté, un liège aggloméré, un Twin Top (aggloméré plus deux rondelles) et le bouchon aggloméré Neutrocork et deux synthétiques (Supremecorq et Nomacorc). Pour la première fois, une technique innovatrice de bouchage en verre scellé à feu est utilisée (témoin). Les bouteilles ont été stockées en position horizontale et verticale pendant 24 mois et 12 mois respectivement, à une température de 20°C (± 1). Après 24 mois de conservation en position horizontale, seul le bouchage en verre (témoin) s'est avéré complètement étanche ; tous les autres obturateurs sont perméables à l'oxygène (Figure 6).

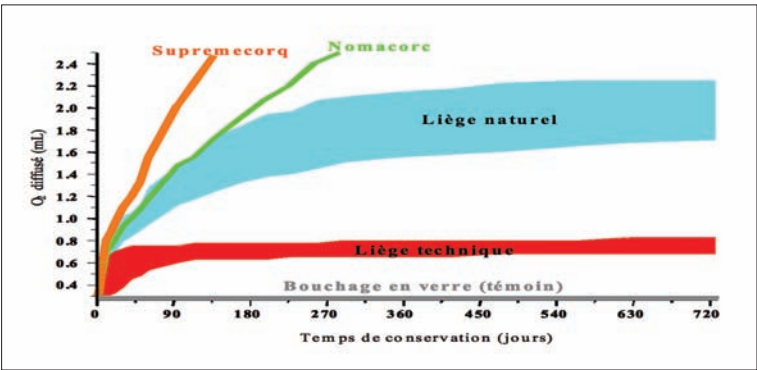


Figure 6 - Cinétiques moyennes de diffusion d'oxygène à travers différents modes d'obturation : bouchage en verre (témoin), liège technique, liège naturel et synthétiques (Nomacorc, Supremecorq).

Le premier mois de conservation est la période où la diffusion d'oxygène est la plus élevée, variant entre 12 μ L/jour (Neutrocork) et 37 μ L/jour (Supremecorq). Cette diffusion représente, dans le cas des bouchons en liège dits techniques, 90% de la quantité totale

d'oxygène diffusé pendant les 24 mois de conservation. Alors que dans le cas des bouchons en liège naturel la diffusion de l'oxygène représente 30-50% et dans le cas ses synthétiques, 35-45% de l'oxygène total diffusé. Les bouchons en liège naturel présentent des taux de diffusion (> 1 mois) variables, mais restent dans des valeurs comprises entre 1 et 6 μ L d'oxygène par jour (1 à 12 mois de stockage) et 0,1 à 3 μ L d'oxygène par jour (après 12 mois de stockage). Les synthétiques se sont révélés les plus perméables, présentant des taux de diffusion à l'oxygène de 12 à 14 μ L/jour pour le Supremecorc et 6 μ L/jour pour le Nomarcorc. Les bouchons en liège dits techniques (Aggloméré, Twin Top et Neutrocork) se sont révélés être les moins perméables à l'oxygène en laissant pénétrer de 0,1 à 1 μ L d'oxygène par jour.

Les bouteilles ont été stockées en position horizontale durant 730 jours. Lorsque les bouteilles sont conservées en position verticale, la cinétique de diffusion de l'oxygène est similaire à celle obtenue avec la conservation horizontale pour la majorité des obturateurs, du moins pendant les 12 premiers mois de conservation. Seul le témoin est imperméable à l'oxygène. L'augmentation de la perméabilité à l'oxygène apparaît pour les bouchons synthétique Nomacorc (+ 15%), liège naturel de diamètre 26 mm (+ 300%) et plus particulièrement le liège aggloméré (+ 6000%), et ces types de bouchons sont statistiquement plus perméables à l'oxygène lorsque les bouteilles sont conservées en position verticale (figure 7). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Ribéreau-Gayon (1933), qui a montré que dans le cas des bouchons en liège naturel, la diffusion d'oxygène lors d'un stockage en position verticale « n'était pas forcément plus élevée qu'en position horizontale mais surtout plus variable » (6).

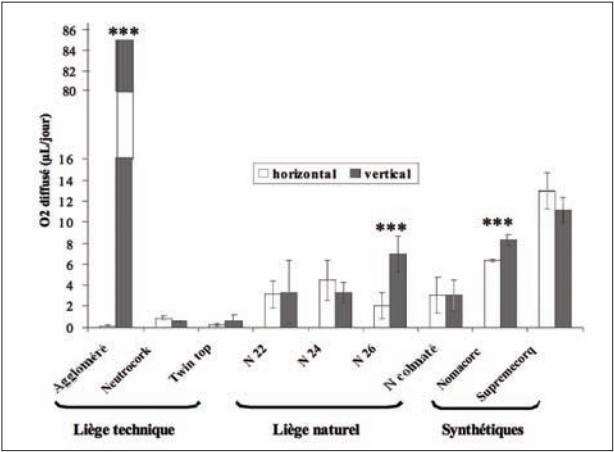


Figure 7 - Taux de diffusion de l'oxygène (2-12 mois) à travers les différents obturateurs en fonction du temps de stockage en position horizontale et position verticale. *** = significatif à $p < 0,001$.

3.2.2 Capsules à vis

Plus récemment, des études de perméabilité ont été réalisées sur quatre capsules à vis : deux types capsules Stelvin avec un joint saran, Auscap, Cospak et CSA. Les bouteilles ont été conservées en position horizontale pendant 150 jours à une température de 20°C (± 1). Les premiers résultats montrent que la diffusion d'oxygène est plus élevée pendant les 2 premiers jours de conservation (1,2 à 1,4 mL d'oxygène) (figure 8). Cet oxygène provient certainement de l'opération de mise en bouteille car lors de la réduction du carmin d'indigo et du sertissage, les bouteilles sont exposées pendant quelques instants à l'oxygène atmosphérique avant de déposer de la capsule sur la bague de la bouteille.

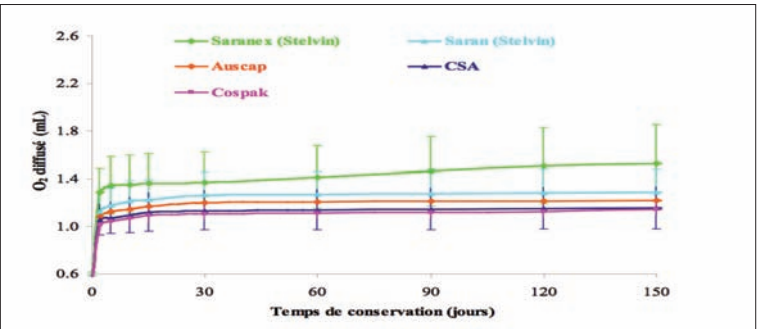


Figure 8 - Cinétique de diffusion de l'oxygène à travers différentes capsules à vis. Les bouteilles ont été stockées en position horizontale durant 150 jours.

Après le 2ème jour de conservation, l'oxygène diffuse à travers la majorité des capsules à des taux de 0,1 à 0,7 μ L par jour (5 mois de conservation position horizontale), valeurs identiques à celles des bouchons liège technique des bouteilles conservées en position horizontale. Ces valeurs sont identiques à celles signalées par l'étude de l'Australian closure Fund (2 à 8 μ L/jour) (27). Alors que les capsules à vis avec un joint saranex sont plus perméables à l'oxygène (1 à 3 μ L d'oxygène par jour).

3.2.3 Mécanisme de diffusion de l'O2 au cours des 12 premiers mois de conservation

Trois types d'obtérateurs (Liège naturel, liège technique et Nomacorc) ont été choisis pour l'étude du mécanisme de transfert de l'oxygène vers l'intérieur de la bouteille. L'ajout d'un vernis imperméable à l'interface supérieure bouchon/verre et d'une plaque en verre sur le bouchon (conservation dans une enceinte sous atmosphère inerte) (figure 9) permet de fournir des informations complémentaires quant à l'origine de l'oxygène consommé par la solution de carmin d'indigo. Cet oxygène peut avoir différentes origines : l'oxygène contenu dans les bouchons, l'oxygène atmosphérique diffusé entre l'interface bouchon/verre et l'oxygène atmosphérique diffusé à travers le bouchon.

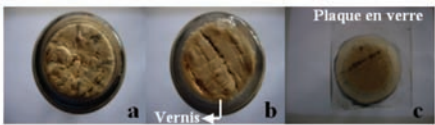


Figure 9 – Différentes modalités en bouchage de liège naturel. Bouchage normal (a), vernis de polyuréthane entre l'interface supérieure bouchon/verre (b) et agrémenté d'une plaque de verre collée avec du vernis de polyuréthane sur le bouchon (c).

Après 12 mois de conservation en position horizontale, les bouteilles obturées avec des bouchons liège naturel et liège technique (Neutrocork) ne présentent pas des différences significatives ($p = 0,05$) de diffusion d'oxygène, entre l'obturation dite normale, l'obturation avec vernis à l'interface bouchon/verre et l'obturation avec un verre collé sur le bouchon (figure 10). Dans le cas des bouchons Nomacorc, la diffusion d'oxygène est statistiquement plus faible (-1,8 mL d'O2) lorsque les bouchons ont une plaque en verre collée sur la bague de la bouteille (conservation sous atmosphère pauvre en oxygène).

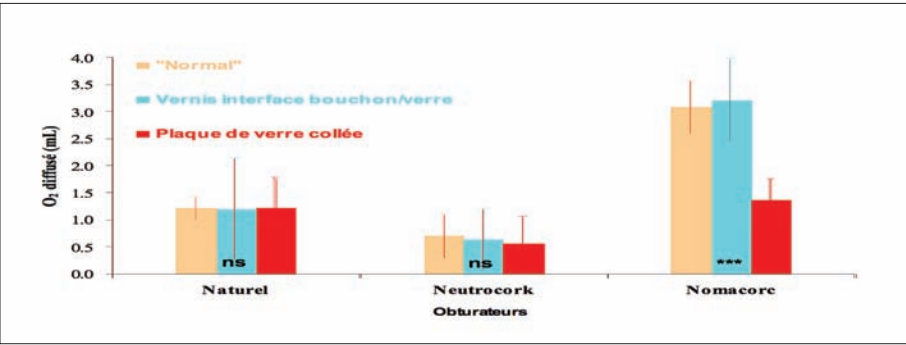


Figure 10 - Diffusion d'oxygène au cours de 12 premiers mois de conservation en position horizontale en fonction du type d'obturation (Naturel, Neutrocork, Nomacorc) et du mode bouchage (normal, vernis de polyuréthane entre l'interface bouchon/verre et agrémenté d'une plaque de verre collée + conservation sous atmosphère inerte).

Ces résultats mettent en évidence que l'oxygène atmosphérique diffuse à travers le bouchon Nomacorc vers l'intérieur de la bouteille, particulièrement après les 30 premiers jours de conservation. L'interface bouchon/verre est parfaitement étanche. Dans le cas des bouchons dits liège technique (Neutrocork) et en liège naturel, l'oxygène est issu principalement de l'air, contenu dans le bouchon, libéré lors de la compression du bouchon dans le goulot. Cet oxygène provient des cellules du liège et des interstices liés à la qualité du collage des particules de liège (bouchon en liège technique). Le passage d'oxygène à travers le bouchon et l'interface bouchon/verre est négligeable après 12 mois de conservation. Probablement, dans le cas du bouchon de liège (naturel et technique) les parois se déforment lors de la compression (diamètre 24 mm à 15,8 mm) et reprennent ensuite l'équilibre élastique dans le goulot de la bouteille (18-19 mm). En revanche, dans le cas du bouchon synthétique l'action mécanique semble perturber la résistance de la matrice et conduit à une diminution de l'étanchéité. On comprend ainsi que ces bouchons deviennent partiellement perméables au cours du temps.

4 VIEILLISSEMENT D'UN VIN ROUGE EN BOUTEILLE

4.1 Influence du type des différents types d'obturbateurs

Enfin, des expériences ont été réalisées directement sur un vin rouge (Saint-Emilion AOC, 100% Merlot) afin de déterminer l'influence du type de bouchage (liège naturel, liège technique, synthétique, capsules à vis et bouchage en verre) et la position de conservation sur l'évolution chimique et organoleptique du vin rouge en relation avec l'appréciation des phénomènes oxydo-réducteurs qui contrôlent la stabilité du vin au cours du vieillissement en bouteille. Les bouteilles ont été stockées sous température contrôlée (13-15°C). Après les 20 premiers mois de conservation horizontale, l'évolution chimique et organoleptique du vin est similaire pour tous les types de bouchons, malgré des variations dans les taux d'oxygène des vins. L'interprétation de l'analyse en composantes principales montre que le vieillissement en bouteille (représenté par l'axe 1) est indépendant du type d'obturbateur utilisé dans cette étude, puisque les « individus » ne sont pas discriminés selon leur nature au sein des groupes formés (figure 11). Le vieillissement en bouteille est caractérisé dans un premier temps par une dégradation de la composition phénolique du vin, tout particulièrement celle des anthocyanes avec parallèlement formation d'aldéhydes dû à l'opération de la mise en bouteille (le vin subit une oxydation plus importante). Dans un second temps, pendant la conservation horizontale les phénomènes oxydatifs sont très réduits : on constate des réarrangements de structures des tannins (T) et des anthocyanes (A) avec les aldéhydes qui conduisent à une diminution du DPM des tannins et à des structures A-éthyl-T qui sont instables et évoluent vers la formation des structures du type A-vinyl-T conduisant à une augmentation de la teinte (diminution du d520% et augmentation du d420%). L'estimation des quantités d'oxygène diffusées pendant les 20 premiers mois de conservation (bouteilles 75 cL) selon la méthode colorimétrique, est de :

- synthétique Nomacorc (No) ~ 9 mg/L
- liège naturel 3,5 à 4,5 mg/L
- capsule à vis (saranex) ~ 4 mg/L
- liège technique ~ 1,5 mg/L
- capsule à vis (saran) ~ 1,5 mg/L

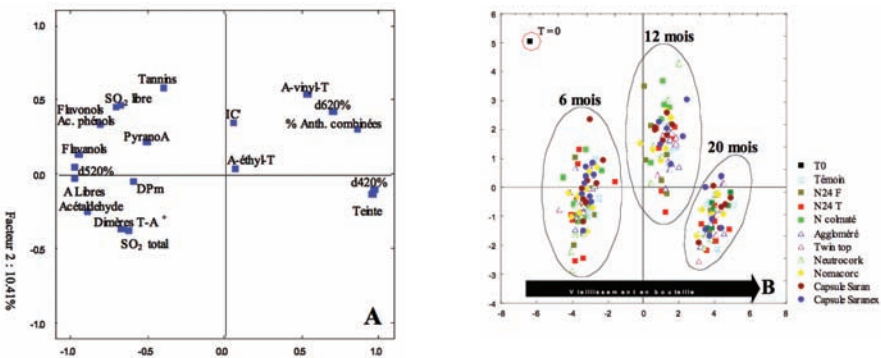


Figure 11 – Représentation graphique de la relation des paramètres analytiques analysés (A) et des différents obturbateurs (B) dans le plan défini par les deux premières composantes.

Les quantités d'oxygène susceptibles d'être diffusées à travers les différents obturbateurs utilisés dans cette étude semblent être assez faibles pour avoir un impact sur l'évolution chimique et organoleptique du vin rouge. L'utilisation d'un témoin, qui n'a pas subi d'oxygénation après la mise en bouteille, suggère que l'apport d'oxygène à travers les obturbateurs utilisés est trop faible pour avoir un impact sur l'évolution chimique et organoleptique du vin rouge, lors des 20 premiers mois de vieillissement.

4.2 Effet de la position de conservation

Afin d'étudier l'influence de la position de conservation sur l'évolution chimique et organoleptique du vin rouge, des bouteilles obturées avec des bouchons en liège naturel de troisième qualité ont été stockées en position horizontale et verticale sous température contrôlée (13-15°C). Le vieillissement en bouteille est un processus d'évolution lent de la composition chimique du vin rouge. Dans notre étude, la conservation verticale accélère les réactions de disparition et combinaison des anthocyanes après 20 mois de stockage, qui conduit à une intensité colorante légèrement plus importante (tableau 1). L'évolution chimique de tous les autres paramètres analytiques est indépendante de la position de conservation.

Position de conservation	Anthocyanes libres (mg/L)	Anthocyanes combinées (%)	Intensité colorante
Horizontale	73,9 (7,2)	93,1 (0,6)	9,8 (0,1)
verticale	62,2 (3,4)	94,1 (0,5)	10,0 (0,1)
Différences entre position	**	**	*

Tableau 1 – Teneurs en anthocyanes libres, % d'anthocaynes combinées et intensité colorante d'un vin rouge après 20 mois de stockage en position horizontale et verticale (entre parenthèses sont représentés les écarts-type de l'analyse de 6 bouteilles) et les résultats ANOVA. * = significatif à $p < 0.05$; ** = significatif à $p < 0.01$

L'analyse sensorielle à 20 mois de conservation met en évidence une différence significative entre les échantillons conservés en position verticale et horizontale. Le vin conservé en position verticale est perçu plus oxydé au nez et plus astringent en bouche.

5 CONCLUSION

Les obturateurs jouent un rôle fondamental lors du vieillissement des vins en bouteille ; de leur perméabilité à l'oxygène dépend l'évolution colorimétrique et la qualité organoleptique des vins. Pendant cette période, de nombreuses et complexes réactions ont lieu, mettant notamment en jeu les composés phénoliques, tel que la malvidine-3-O-glucoside. Aux concentrations et pH du vin, cette molécule se dégrade au cours du temps en de nouveaux composés : le 2,4,6-trihydroxybenzaldéhyde, l'acide syringique et la malvidone A. Jusqu'à présent, cette molécule n'avait jamais été mise en évidence, comme étant un composé issu de la dégradation de la malvidine-3-O-glucoside. La température, l'oxygène et des catalyseurs d'oxydation (tel que le fer) orientent fortement ces réactions. Cependant, seul l'acide syringique a été détecté et dosé dans différents vins rouges. Une méthode colorimétrique respectant l'intégrité du bouchon a été développée et permet d'estimer des microquantités d'oxygène comprises entre 0,25 et 2,5 mL. Cette technique a été appliquée à l'étude de la perméabilité à l'oxygène des différents obturateurs. Après 24 mois de conservation en position horizontale, seul le bouchage en verre (témoin) s'est révélée complètement hermétique ; tous les autres obturateurs sont perméables à l'oxygène. Des groupes de diffusion à l'oxygène sont ainsi formés :

- Diffusion réduite ($< 1 \mu \text{ L/mois}$) : bouchons en liège technique et capsules à vis,
- Diffusion intermédiaire ($0,1 \text{ à } 6 \mu \text{ L/jour}$) : bouchons en liège naturel
- Diffusion élevée ($> 6 \mu \text{ L/jour}$) : bouchon synthétique

La position de conservation a un faible effet sur le profil de diffusion de l'oxygène au moins pendant les 12 premiers mois de conservation. Seuls, les bouchons synthétique Nomacorc, liège naturel (diamètre 26 mm) et plus particulièrement le liège aggloméré, permettent une diffusion d'oxygène plus importante lorsque les bouteilles sont conservées en position verticale. Après 12 mois de conservation, les résultats montrent que dans le cas des bouchons en liège (naturel et technique), l'oxygène diffusé provient surtout de la structure cellulaire du liège alors que dans le cas des bouchons synthétiques Nomacorc, l'apport est issu de l'oxygène atmosphérique. Enfin, des expériences conduites directement sur un vin rouge (Saint-Emilion AOC, 100% Merlot) conservé 20 mois en position horizontale ont montré une évolution chimique et organoleptique du vin similaire et indépendant du type d'obturateur. Ainsi, on peut conclure que l'oxygène susceptible de diffuser à travers les obturateurs utilisés est trop faible pour avoir un impact sur l'évolution du vin rouge au moins pendant les 20 premiers mois de conservation.

Bibliographie

- (1) Godden, P.; Francis, L.; Field, J.; Gishen, M.; Coulter, A.; Valente, P.; Hoj, P.; Robinson, E. Wine bottle closures: physical characteristics and effect on the composition and sensory properties of a semillon wine I. Performance up to 20 months post-bottling. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 2001, 7, 64-105.
- (2) Ribéreau-Gayon, P.; Pontallier, P.; Glories, Y. Some interpretations of colour changes in young red wines during their conservation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 1983, 34, 505-516.
- (3) Castellari, M.; Matricardi, L.; Arfelli, G.; Galassi, S.; Amati, A. Level of single bioactive phenolics in red wine as a function of the oxygen supplied during storage. *Food Chemistry* 2000, 69, 61-67.
- (4) Singleton, V. L.; Kramling, T. E. Browning of white wines and an accelerated test for browning capacity. *American Journal of Enology and Viticulture* 1976, 27, 157-160.
- (5) Singleton, V. L.; Trousdale, E.; Zaya, J. Oxidation of wines. I. young white wines periodically exposed to air. *American Journal of Enology and Viticulture* 1979, 30, 49-54.
- (6) Ribéreau-Gayon, J. Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins. Application à l'étude de vieillissement et des cases: Bordeaux-France, 1933.
- (7) Ribéreau-Gayon, P. Les composés phénoliques du raisin et du vin II. Les flavanoides et les anthocyanosides. *Ann. Physiol. Vég.* 1964, 211-242.
- (8) Glories, Y. La couleur des vins rouges II. Mesure, origine et interprétation. *Connaissances de la Vigne et du Vin* 1984, 1165-1174.
- (9) Caloghiris, M.; Waters, E. J.; Williams, P. J. An industrial trial provides further evidence for the role of corks in oxidative spoilage of bottled wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 1997, 3, 9-17.
- (10) Mas, A.; Puig, J.; Llado, N.; Zamora, F. Sealing and storage position effects on wine evolution. *Journal of Food Science* 2002, 67, 1374-1378.
- (11) Waters, E. J.; Peng, Z.; Pocock, K. F.; Williams, P. J. The role of cork in oxidative spoilage of white wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 1996, 2, 191-197.
- (12) Jung, R.; Zürn, F. Nouveautés dans les bouchons en plastique. *Revue Française d'Oenologie* 2000, 183, 29-32.
- (13) Francis, L.; Field, J.; Gishen, M.; Coulter, A.; Valente, P.; Lattery, K.; Hoj, P.; Robinson, E.; Godden, P. The AWRI closure trial: sensory evaluation data 36 months after bottling. *The Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker* 2003, 59-64.
- (14) Chatonnet, P.; Labadie, D. Caractéristiques physiques et comportement vis-à-vis de l'oxydation du vin de différents types de bouchons chevilles. *Revue des Oenologues* 2003, 106, 13-20.
- (15) Piffaut, B.; Kader, F.; Girardin, M.; Metche, M. Comparative degradation pathways of malvidin 3,5-diglu-
- cosides after enzymatic and thermal treatments. *Food Chemistry* 1994, 50, 115-120.
- (16) Daravingas, G. Thermal degradation of black Raspberry anthocyanin pigments in model systems. *Journal of Food Science* 1968, 33, 138-142.
- (17) Meschter, E. E. Effects of carbohydrates and other factors on strawberry products. *Agricultural and Food Chemistry* 1953, 1, 574-579.
- (18) Adams, J. B. Thermal degradation of anthocyanins with particular reference to the 3-glycosides of cyanidin. I. In acidified aqueous solution at 100°C. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 1973, 24, 747-762.
- (19) Furtado, P.; Figueiredo, P.; Neves, H. C.; Pina, F. Photochemical and thermal degradation of anthocyanidins. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry* 1993, 113-118.
- (20) Preston, N. W.; Timberlake, C. F. Separation of anthocyanin chalcones by high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography* 1981, 222-228.
- (21) Fenton, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *Journal of Chemistry Society* 1894, 65, 899-910.
- (22) Hrazdina, G. Oxidation of the anthocyanidin-3,5-digluco-sides with H2O2: The structure of malvone. *Phytochem.* 1970, 9, 1647-1652.
- (23) Jurd, L. Anthocyanins and related compounds - XIII. Hydrogen peroxide oxidation of flavylum salts. *Tetrahedron* 1968, 24, 4449-4457.
- (24) Hrazdina, G.; Franzese, A. Oxidation products of acylated anthocyanins under acidic and neutral conditions. *Phytochemistry* 1974, 13, 231-234.
- (25) De Freitas, V.; Sousa, C.; Silva, A. M. S.; Santos Buelga, C.; Mateus, N. Synthesis of a new catechin-pyrylium derived pigment. *Tetrahedron Letters* 2004, 45, 9349-9352.
- (26) Kahn, N. Role du bouchon de liège sur le vieillissement des vins en bouteille. Etudes de l'apport du liège et des phénomènes oxydatifs. *Sciences Biologiques et Médicales. Oenologie-Ampélogie, Université Victor Segalen Bordeaux 2*, 2000.
- (27) Godden, P. International Screwcap Symposium, Blenheim, New Zealand.

