

La protection naturelle des vins blancs contre l'oxydation prématurée lors de l'élevage en fûts

Utilisation d'un outil innovant de mesure de capacité antioxydante (CAOX)

Marie Mirabel, Vincent Renouf

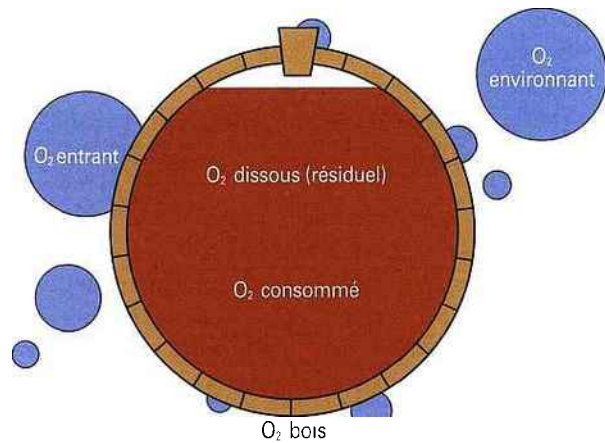
Chêne & Cie - Saint André de Cubzac - France.

Introduction

L'oxydation prématurée est un vieillissement précoce et non voulu affectant la fraîcheur, la typicité aromatique, la couleur et les qualités gustatives d'un vin. La problématique concerne principalement les vins blancs. Le phénomène est fréquent. C'est aujourd'hui, la principale cause de dépréciation des grands vins blancs dans de nombreux vignobles à travers le monde (Bordeaux, Bourgogne, Allemagne, Australie...). Plusieurs hypothèses tentent d'expliquer ce phénomène : manque de soufre, de bourbes, usage de bouchons défectueux, techniques de pressurage inappropriées, rendements excessifs, bâtonnage... Plus en amont le changement climatique serait aussi une explication possible de l'augmentation du phénomène (Bessis 2007). Probablement que les évolutions de l'appréciation de l'état de maturité sont également parties prenantes de la problématique.

Toutes les opérations susceptibles d'affecter les interactions entre l'oxygène et certains constituants des vins ont leur part de responsabilité. L'élevage en fûts est, également, une opération essentielle des phénomènes d'oxygénation et d'oxydation. Le bois est chargé d'oxygène. Le bois est constitué à environ 60 % de vide d'air, l'air étant composé approximativement de 20 % d'oxygène, on calcule rapidement que 12 % du volume du bois d'une barrique serait formé d'oxygène ! Même si les phénomènes ne sont pas encore décrits avec précision, il est probable que cet oxygène est cédé au vin durant l'élevage. Le bois est aussi un matériau poreux qui doit laisser transiter de l'air de l'extérieur vers l'intérieur de la barrique. Mais le bois approvisionne aussi le vin de nombreux composés susceptibles d'interagir avec l'oxygène et/ou des produits de l'oxydation de certains composés du vin ce qui complexifie le phénomène (figure 1). À bien des égards (apport d'oxygène et

■ Figure 1 : Illustration des interfaces bois/vin en matière d'oxygène.



de composés réagissant avec ce dernier), l'élevage en fût conditionne fortement les phénomènes d'oxydation des vins. Durant l'élevage en fût, l'intégration de l'oxygène dans le vin est primordiale. Cette intégration découle en partie, de phénomènes électrochimiques entre l'oxygène et de multiples entités chimiques présentes initialement dans le raisin puis dans le vin et d'autres cédés par le bois. Appréhender avec précision chaque mécanisme moléculaire est impossible. Une vue d'ensemble des phénomènes est préférable. Cet article est basé sur le développement d'un outil innovant de mesure électrochimique destiné à appréhender et à quantifier les phénomènes d'oxydoréduction dans leur globalité. Grâce à cet outil il est possible de tirer bénéfice de l'élevage en fûts pour participer à la protection naturelle des vins blancs contre l'oxydation.

Oxygène et gestion du contenu phénolique des moûts et des vins

L'élaboration de grands vins blancs réside en partie sur la gestion du contenu phénolique des moûts puis des vins. Ce contenu phénolique découle du raisin et du bois. Les composés phénoliques issus des raisins peuvent être classés en deux grandes familles : les non-flavonoïdes et les flavonoïdes. Les composés non-flavonoïdes regroupent les acides phénols et leurs dérivés. Au sein des acides phénols, l'acide caftarique appartient aux groupes des acides cinnamiques tout comme l'acide férulique et l'acide coumarique. L'acide caftarique est le principal acide phénol dans les moûts et les vins blancs. Ses teneurs varient entre 10 et 100 mg/L. L'acide caftarique est localisé majoritairement dans la pulpe des raisins. Il est donc libéré dès le début du pressurage. Les flavonoïdes sont des métabolites secondaires du raisin. Ils sont plutôt localisés dans les pépins et la pellicule. Ils sont donc extraits préférentiellement au cours du pressurage et/ou des opérations de stabulations. Les principaux flavonoïdes sont la catéchine et l'épicatéchine. Ces unités sont aussi la base de constitution des tanins procyanidiques.

Le rôle essentiel de ces composés phénoliques dépend en grande partie de l'interaction de ces composés avec l'oxygène par des voies d'oxydo-réduction. Du fait des phénomènes de délocalisation électronique, le cycle phénolique est en effet un « très bon donneur d'électrons », c'est-à-dire un réducteur. L'oxygène en revanche, est un accepteur d'électrons (oxydant) ; il va donc capter les électrons des cycles phénoliques et transformer ceux-ci en quinones. Ces quinones vont alors piéger les arômes (Nikolantonaki 2010) et dévier les composés colorés vers des teintes orangées très marquées.

Outre les composés phénoliques, les jus de raisins puis les vins qui en découlent possèdent d'autres composés présentant des réactivités électrochimiques particulières. C'est le cas du SO₂ ajouté lors des vendanges, à la fin des fermentations (mais aussi naturellement produit par les levures au cours de la fermentation alcoolique) et du glutathion. Le glutathion est naturellement présent dans les moûts et il est aussi restitué par les levures lors de la fermentation alcoolique (Park et al., 2000). Le glutathion comme les composés phénoliques est un très bon réducteur (donneur d'électrons). Le glutathion réagit directement avec l'oxygène et se présente alors sous sa forme oxydée de disulfure. Il protège de cette façon les arômes d'un vieillissement prématuré.

Mais le glutathion peut aussi réagir avec les quinones issues de l'oxydation des composés phénoliques pour former différents dérivés dont le GRP (Grape Reaction Product) qui est oxydable en présence de laccase. Le glutathion pourrait également interagir avec les

tanins issus du bois de chêne lors de l'élevage en fûts (Quideau et al., 2005, Lavigne et al., 2007). La présence dans les moûts de raisins blancs puis dans les vins d'activités enzymatiques de type laccase, tyrosinase ou peroxydase entre donc également en jeu. Outre les diverses activités enzymatiques, les composés phénoliques et l'oxygène moléculaire, des espèces « autoxydantes » sont naturellement présentes dans le moût de raisin blanc : il s'agit des ions métalliques : Fe²⁺, Cu⁺ qui peuvent donner naissance à des peroxydes instables. Ceux-là vont à leur tour oxyder d'autres composés qui ne seraient pas oxydés par l'oxygène moléculaire lui-même.

Les mécanismes oxydatifs sont donc véritablement très complexes. Il s'agit d'un véritablement capharnaüm d'entités chimiques diverses et instables qui rend impossible une stratégie de dosages précis de chaque molécule en vue d'évaluer les potentialités d'oxydation ou de stabilité. Enfin n'oublions pas également que les moûts puis les vins sont des milieux vivants où cohabitent de nombreux microorganismes qui eux aussi vont interagir directement avec les teneurs en oxygène dissous et le potentiel RedOx.

Tous ces phénomènes sont donc relativement complexes. Pour avoir une vision fonctionnelle et relativement exhaustive deux questions sont essentielles : i) Comment peut-on appréhender les risques d'oxydation et/ou

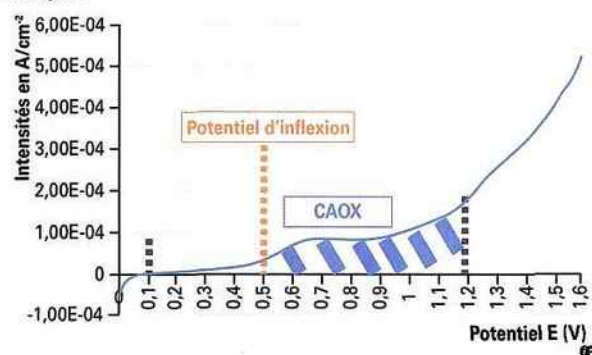
l'aptitude d'un moût puis d'un vin à s'oxyder? ii) Comment en fonction de i) et les objectifs produits peut-on maîtriser l'oxydation du moût puis du vin? Plutôt que de se focaliser sur chacun des types de composés susceptibles d'intervenir, la stratégie la plus opportune nous a semblé être de nous intéresser au point commun qui relie tous ces composés, c'est-à-dire la transition d'électrons entre les espèces réductrices et les espèces oxydantes.

La mesure de la capacité antioxydante

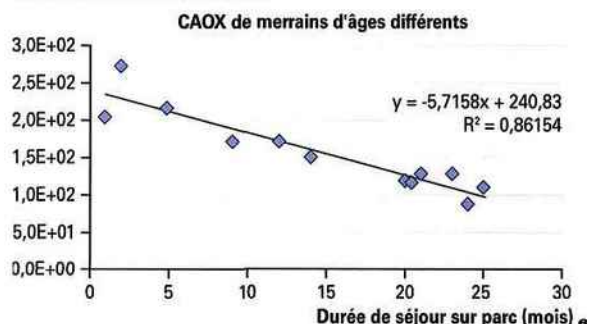
Le département R&D de Chêne & Cie a donc mis au point une mesure innovante de la capacité antioxydante (CAOX) du bois de chêne. Cette technique est basée sur une méthode similaire à la mesure du potentiel RedOx puisqu'il s'agit d'une méthode électrochimique. L'innovation réside dans la conception du capteur qui permet une mesure directement dans le vin mais également sur le bois. Cela permet de réaliser des mesures globales sur vin mais également sur bois afin de connaître dans quelle mesure ces composés issus de la barrique peuvent intervenir dans la « stabilisation » du potentiel RedOx du vin lors du contact bois/vin. Cette méthode (Brevet FR1361871) est en outre non destructive. Elle permet de caractériser en amont, à la tonnellerie, les bois.

La méthode est basée sur la mesure des intensités de courant

■ Figure 2: Voltamogramme obtenu avec le capteur et son analyse.



■ Figure 3: Illustration de l'effet de la durée de vieillissement sur parc sur la capacité antioxydante (nommée CAOX et exprimée en A/cm²) des bois.



proportionnelles aux teneurs d'antioxydants présents à la surface du bois ou dans le vin. Il s'agit donc d'une méthode globale mais liée à tous les composés sensibles à l'oxydation.

La **figure 2** symbolise le type de profil obtenu à partir de la surface du bois de chêne. Il s'agit d'une courbe représentant les intensités de courant mesurées par le capteur par surface de bois en contact en fonction du balayage de potentiel appliqué, autrement appelé voltamogramme. L'application de cette différence de tension force les composés en surface du bois à s'oxyder. La courbe montre une allure spécifique de vagues d'oxydation correspondants à des familles de composés, telles qu'en présentent les acides phénols, les tanins procyanidiques ou d'autres composés phénoliques (*Kilmartin et al. 2001*). L'exploitation d'une telle courbe est réalisable à partir de l'extraction de 2 paramètres importants que sont :

– L'aire en bleu sous la courbe : la CAOX (Capacité AntiOXydante) est l'intégration de l'intensité du signal sur une plage de potentiels délimitée par deux potentiels précis. Elle correspond à une quantité d'électricité. Cette quantité d'électricité est directement liée au nombre de composés oxydables sur la surface du bois. Plus l'aire en bleu est importante, plus l'échantillon de bois ou de vin contient des composés qui peuvent interférer dans la transition des électrons entre les molécules d'intérêts qualitatifs pour le vin (arômes, composés colorés...) et l'oxygène ;

– Le potentiel à l'inflexion, c'est-à-dire le potentiel à partir duquel se forme l'oxydation des composés du bois.

On dispose ainsi de deux informations complémentaires. Premièrement, la facilité à s'oxyder des composés du bois : le potentiel d'inflexion ; plus il est bas, plus c'est facile et rapide et le vin sera plus rapidement protégé de

l'oxydation précoce en début d'élevage. Deuxièmement, la capacité à s'oxyder des composés du bois : la CAOX ; plus elle est élevée, plus le fût a la capacité de protéger le vin dans la durée. Ces informations sont les mêmes lors des mesures sur vins.

Optimiser l'élevage en fûts

L'utilisation de l'outil de mesure précédemment évoqué a permis d'étudier l'influence de différents facteurs tonneliers sur la capacité antioxydante du bois. Notre travail a donc consisté à mesurer les CAOX de merrains de grains et d'âges différents, puis de douelles de différentes chauffe. Nous avons ainsi pu déterminer l'impact de ces principaux paramètres tonneliers que sont le grain, la durée de vieillissement du bois sur parc et la chauffe.

Par exemple, la capacité antioxydante décroît significativement avec le vieillissement des bois (**figure 3**). Les bois les plus vieux sont les moins riches en composés susceptibles de freiner les phénomènes d'oxydoréduction. De même la capacité antioxydante décroît avec l'intensité de chauffe. Probablement que la température dégrade certains composés susceptibles d'interférer dans le transfert d'électrons. Autre exemple d'intérêt : à l'interface bois/vin, pour les mêmes paramètres tonneliers, la capacité antioxydante du vin logé en fût décroît avec le volume du contenant (**figure 4**). Plus le rapport surface de bois/volume de vin diminue, plus la capacité antioxydante du vin diminue ce qui semble logique car les composés antioxydants du bois cédés au vin sont dilués dans un plus grand volume de liquide. Nous avons dès lors cherché à optimiser les paramètres tonneliers qui permettent d'obtenir un fût ayant une capacité antioxydante la plus élevée possible tout en conservant une empreinte boisée discrète.

Nous avons alors conçu des fûts « prototypes » en choisissant les paramètres tonneliers précédemment évoqués de façon à ce que la CAOX soit optimale pour chacun d'eux. Ces différents prototypes ont été testés principalement en Bourgogne mais également à Bordeaux et à l'étranger. À chaque fois, ces prototypes étaient comparés à la référence de fût standard de chaque chai. Les mesures de CAOX étaient réalisées sur les vins à intervalle de temps régulier tout au long de l'élevage. L'exemple de la **figure 5** démontre bien l'intérêt du fût à CAOX optimisée: au fur et à mesure du contact bois/vin, le vin élevé dans ce fût se charge en composés antioxydants du bois et sa CAOX augmente (+ 60 % alors que la CAOX du vin élevé dans le fût « classique » baisse de 6 %).

La compilation des résultats des essais a permis de définir une « recette » permettant de concilier CAOX optimisée et qualités organoleptiques. Cette recette est celle des fûts baptisés Pure T. Systématiquement, les CAOX sont significativement supérieures pour les vins élevés dans ces fûts Pure T par rapport à des fûts « classiques » ne prenant pas en considération le paramètre CAOX (**figure 6**). Les barriques Pure T diffusent davantage de composés antioxydants qui protègent ainsi les vins qui y sont logés de l'oxydation.

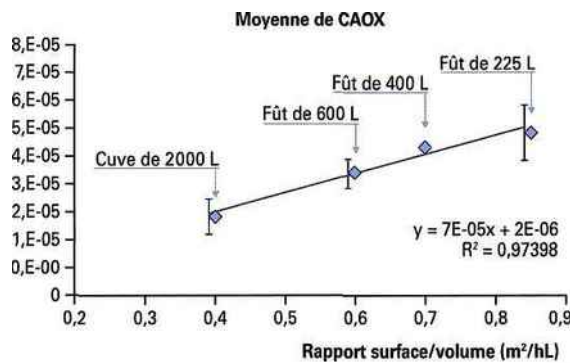
Outre ces considérations analytiques, la dégustation comparative a permis de juger de la qualité aromatique et gustative de ces fûts: le nez fruité des chardonnays est respecté, renforcé, la minéralité et la tension sont bien présentes et conformes au cahier des charges des propriétés. En somme, le vin a été respecté, protégé de l'oxydation, ses qualités sensorielles mises en valeurs et le fût prototype ont démontré sa faculté à remplir l'objectif fixé par notre objectif initial, à savoir présenter une CAOX optimale tout en ayant un impact boisé discret.

Conclusions

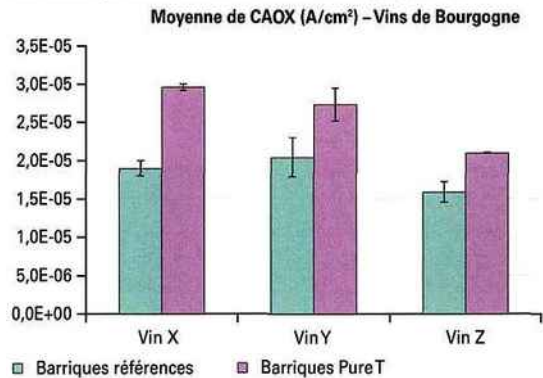
En introduction du concours mondial du sauvignon en 2011, lors d'une conférence traitant du phénomène de l'oxydation prématurée, le professeur Denis Dubourdiou expliqua que « pour l'œnologue l'accompagnement d'un mouvement naturel (ici en l'occurrence le phénomène d'oxydation) par l'œnologue signifie intervenir le moins possible et connaître les phénomènes naturels pour les guider ». Ce

■ Figure 4: Sur vins blancs, la CAOX (A/cm²) est parfaitement corrélée (r² = 0,974) au rapport surface/volume du contenant bois. Moins il y a de surface de bois en contact avec le vin, moins d'antioxydants ont diffusé dans le vin.

Le même moût en fermentation a été entonné dans des contenants de différents volumes. 6 mois après la fin des fermentations, la modalité présentant la CAOX la plus élevée est le vin élevé en fûts de 225 l. Les autres mesures ont été réalisées sur des vins élevés dans des fûts de 400 l, 600 l et une cuve de 2000 l (par ordre décroissant de la CAOX).



■ Figure 6: Capacité antioxydante (A.cm²) de wvins de chardonnay de 3 propriétés prestigieuses du vignoble bourguignon (vins X, Y et Z) élevés dans des fûts Pure T et des fûts représentant la référence de la propriété.



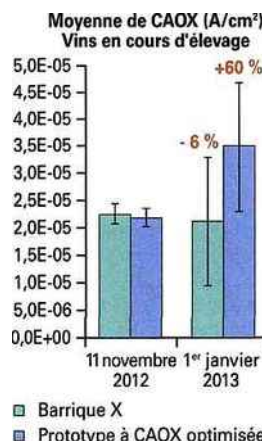
principe peut être la base d'une vinification où de manière raisonnée et anticipée, les aspects négatifs de l'oxydation seraient contrecarrés par différents outils naturels utilisés à bon escient. Cela peut être une gestion habile de la dynamique microbienne durant les fermentations, une optimisation des antioxydants naturels libérés par les lies de levures mais également par une meilleure exploitation des potentialités du bois de la barrique en termes d'antioxydants.

Les ellagitanins sont des tanins très réactifs vis-à-vis de l'oxygène, davantage que les tanins du

raisin. Au fur et à mesure de l'élevage en fût, ils vont être libérés dans le vin et vont consommer l'oxygène, protégeant ainsi naturellement les arômes et la couleur du vin. Mais une fois encore résumer le phénomène à une seule entité chimique serait trop restrictif. Il est nécessaire d'avoir une vision plus globale qui intègre aussi les relations entre chaque composant, c'est-à-dire l'échange d'électrons. Caractériser le potentiel tannique d'un bois ne suffit pas, encore faut-il caractériser son implication dans les phénomènes électrochimiques qui auront lieu lors du contact avec le vin.

L'outil de mesure électrochimique CAOX évoqué ici présente l'avantage de pouvoir caractériser les prédispositions du bois mais également d'évaluer la conséquence directe de son usage au contact du vin. Cet outil innovant a permis le développement d'une nouvelle barrique destinée à l'élaboration des grands vins blancs. Cette barrique baptisée Pure T présente l'avantage de fournir au vin un pool de composés antioxydants qui s'opposent aux variations de potentiel RedOx du vin et donc limiteront les risques d'oxydation prématurée.

■ Figure 5: Suivi de la CAOX d'un même vin élevé dans deux fûts différents dont l'un (le prototype) fut développé en optimisant les paramètres tonneliers liés à la CAOX du bois.



NDLR: Les références bibliographiques concernant cet article sont disponibles sur simple demande auprès de la Revue des Œnologues.
- Par courrier joindre une enveloppe affranchie, avec les références de l'article
- Sur internet www.œno.tm.fr