



**HAL**  
open science

## Effet de l'obturateur sur l'évolution de la qualité sensorielle du vin

Maria Adelaide Monteiro de Araujo Silva

► **To cite this version:**

Maria Adelaide Monteiro de Araujo Silva. Effet de l'obturateur sur l'évolution de la qualité sensorielle du vin. Ingénierie des aliments. Université de Bordeaux Ségalen (Bordeaux 2), 2011. Français. NNT : . tel-02810472

**HAL Id: tel-02810472**

**<https://hal.inrae.fr/tel-02810472>**

Submitted on 6 Jun 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Université Victor Segalen Bordeaux 2

Année 2011

Thèse n°1902

## THÈSE

pour le

### DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 2

**Mention : Sciences, Technologie, Santé**

**Option : Œnologie**

**Présentée et soutenue publiquement le 16 décembre 2011**

par

**Maria Adelaide MONTEIRO DE ARAÚJO SILVA**

Née le 16 juin 1980 à Porto, Portugal

## **Effet de l'obturateur sur l'évolution de la qualité sensorielle du vin**

### **Membres du Jury**

M. S. FABRE, Professeur, Ecole d'Ingénieurs de Changins, Suisse .....Président  
Mme. D. RAUHUT, Professeur, Forschungsanstalt Geisenheim, Allemagne .....Rapporteur  
Mme. O. LAUREANO, Professeur, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal .....Rapporteur  
M. P. DARRIET, Professeur, Université Bordeaux Segalen .....Examineur  
M. P.-L. TEISSEDRE, Professeur, Université Bordeaux Segalen .....Directeur de thèse



# Résumé

L'évolution des vins lors de la conservation en bouteille est un processus lent et complexe où les obturateurs jouent un rôle fondamental, conséquence directe de leur perméabilité à l'oxygène mais aussi des interactions physico-chimiques avec les constituants du vin.

Dans un premier temps nous avons étudié l'effet de la conservation en bouteille des vins de Sauvignon blanc après 24 mois d'embouteillage. Dans cette étude, la combinaison des conditions de mise en bouteille et des taux de transfert d'oxygène à travers les bouchons ont eu un effet significatif sur le développement du Sauvignon après l'embouteillage. Les vins fermés hermétiquement en bouteille « ampoule » ou avec des obturateurs à très faible taux de transfert d'oxygène comme les capsules à vis, présentent les plus fortes concentrations en dioxyde de soufre, en acide ascorbique, et en thiols variétaux, mais aussi des niveaux élevés de sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), qui ont complètement masqué le fruité des vins, par rapport au caractère réduit dominant. Les plus fortes concentrations en 3-sulfanyl-hexanol (3SH) ont été trouvées pour les vins présents dans les bouteilles « ampoules » suivi des bouteilles scellées avec des bouchons à vis saran et des bouchons agglomérés. Les teneurs les plus faibles en 3SH ont été trouvées pour les bouteilles scellées avec des bouchons synthétiques (Nomacorc classic). Le développement du vin à partir de deux mois semble être plutôt lié aux propriétés de perméabilité des différents obturateurs utilisés.

Dans un deuxième temps nous avons voulu étudier l'incidence de sept types d'obturateurs (bouchon en liège : naturel, naturel colmaté, microaggloméré, ciré, bouchons synthétiques, capsules à vis : saran et saranex) sur des marqueurs chimiques d'oxydation et de réduction, sur les teneurs en oxygène du vin, ainsi que sur la composition phénolique et aromatique des vins issus de cinq cépages (Merlot, Cabernet Sauvignon, Syrah, Sauvignon blanc et Riesling). Nous avons vérifié que la concentration d'oxygène dans l'espace de tête après embouteillage varie selon le type d'obturateurs, celle-ci peut être jusqu'à trois fois plus importante dans le cas des capsules à vis. Les teneurs en oxygène apportées lors de la mise en bouteille pourraient être responsables de l'absence de discriminations des paramètres chimiques entre les différentes modalités d'obturateurs, après 24 mois de conservation en bouteille. Nous avons mis en évidence une évolution de la composition des vins, avec une diminution importante des concentrations de certains composés (certaines anthocyanes telles que la malvidine et la cyanidine-3-O-glucoside ont diminuées de 60%, des flavanols monomères et dimères présentent des diminutions de l'ordre de 20%) pour les cépages rouges et une augmentation pour d'autres composés, comme l' $H_2S$  ou la 3-méthyl-2,4-nonanedione (MND, augmentation de 10%) ou le 1,1,6-triméthyl-1,2-dihydronaphtalène (TDN), dans le cas du Riesling; il est intéressant de remarquer que l'évolution de ce dernier semble être dépendante du type de bouchon, alors que les taux d'autres composés comme le sulfure de diméthyl (DMS) ne semblent pas être affectés par l'obturateur.

L'étude des interactions entre les différents obturateurs et les composés soufrés du vin, tel que le sulfure d'hydrogène, responsables des odeurs désagréables couramment appelés « odeurs de réduction » a été réalisée. Nous constatons pour la première fois l'existence d'une sorption/ « scalping » de 75% d' $H_2S$  ou de DMS en solution, après 25 jours de macération par les bouchons en liège. Nous montrons que certains des obturateurs étudiés peuvent sorber/scalper ces molécules, en milieu modèle hydroalcoolique, ouvrant ainsi les portes à des futures expérimentations portant sur l'obturateur en tant que constituant actif d'un emballage jouant un rôle dans la composition, l'évolution et la perception sensorielle du vin.

## Effect of closures on the evolution of the sensorial quality of wine

# Abstract

The evolution of wine post-bottling constitutes a slow and complex process where the wine closures play a fundamental role either as a result of their oxygen permeability or as a consequence of physicochemical interactions with constituents of wine. In our study we evaluated the impact of seven types of closures on chemical oxidation and reduction markers as well as phenolic and aromatic composition of wines from five grape varieties (Merlot, Cabernet Sauvignon, Syrah, Sauvignon Blanc and Riesling). The oxygen taken into the bottle during the bottling process seems to be responsible for the lack of discrimination between different forms of closures, even after 24 months of storage in bottles.

We also studied the interactions between different closures and several sulfur compounds present in wine, such as hydrogen sulfide. We have shown that some of these closures, like cork stoppers, can sorb these molecules, in wine-like medium, thus anticipating future experiments in which the stoppers may be regarded as active food packaging.

**Mots clés :** vieillissement du vin, scalping, obturateurs, bouchons en liège, capsules à vis, bouchons synthétiques, polyphénols, arômes, analyse sensorielle.

**Keywords:** wine ageing in bottle, scalping, wine closures, cork, screw caps, synthetic closures, polyphenols, wine aromatic compounds, sensory analysis

# Table des Matières

<b>Résumé</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Table des Matières</b>	<b>viii</b>
<b>Liste des Figures</b>	<b>xiii</b>
<b>Liste des Tableaux</b>	<b>xix</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1</b>	<b>4</b>
<b>Etude bibliographique</b>	<b>4</b>
1. Evolution du vin en bouteille : généralités	5
2. Les composés phénoliques du vin	6
2.1. Les flavanoïdes	8
2.1.1. Les anthocyanes	8
2.1.2. Les flavan-3-ols et proanthocyanidines	11
2.1.3. Les flavonols	13
2.1.4. Les flavanonols	14
2.1.5. Les flavones	15
2.2. Les non-flavanoïdes	16
2.2.1. Les acides phénols	16
2.2.2. Les ellagitannins	18
2.2.3. Les stilbènes	19
2.3. Evolution des composés phénoliques durant le vieillissement du vin	20
2.3.1. Condensation directe flavanol-anthocyanidine et anthocyanidine-flavanol	22
2.3.2. Condensation flavanol-anthocyanidine et flavanol-flavanol par l'intermédiaire d'acétaldéhyde	22
2.3.3. Copigmentation	23
3. Les arômes du vin	24

3.1. Arômes variétaux	25
3.1.1. Arômes libres du raisin	25
3.1.2. Arômes variétaux libérés à partir de précurseurs présents dans les raisins	26
3.2. Arômes fermentaires	29
3.2.1. Alcools supérieurs	29
3.2.2. Acides gras à nombre pair d'atomes de carbone	30
3.2.3. Esters	30
3.2.4. Composés soufrés	31
3.3. Arômes de vieillissement	33
3.4. Transfert des composés volatils à travers l'emballage	35
4. L'oxygène dans le vin	36
4.1. L'exposition du vin à l'oxygène lors de la conservation en bouteille	36
5. Les obturateurs	38
5.1. Bouchons en liège	39
5.1.1. Les défauts organoleptiques liés aux bouchons en liège	41
5.1.2. Les molécules volatiles impliquées dans le « goût de bouchon »	42
5.2. Bouchons synthétiques	42
5.3. Capsules à vis	42

## **CHAPITRE 2** **44**

<b>Matériel et Méthodes</b>	<b>44</b>
1. Introduction	45
2. Solvants et réactifs	45
3. Matériels	47
3.1. Spectrophotométrie	47
4. Echantillons	47
4.1. Expérimentation présentée au chapitre 3	47
4.1.1. Les vins	47
4.1.2. Les bouteilles	47
4.1.3. Les obturateurs	48
4.2. Expérimentation présentée au chapitre 4 et 5	48
4.2.1. Les vins	48
4.2.2. Les bouteilles et la mise en bouteille	49
4.2.3. Les obturateurs	49
5. Analyses chimiques « classiques » des vins	50
5.1. pH	50
5.2. Acidité totale	50
5.3. Titre alcoométrique volumique (TAV)	50
5.4. Anhydride sulfureux libre et total	50

5.5. Indices chromatiques	51
5.5.1. Intensité colorante (IC) et (IC')	51
5.5.2. Teinte (T)	51
5.5.3. Composition de la couleur	51
5.5.4. Mesure par CIELab	52
5.6. Dosage des composés phénoliques	52
5.6.1. Composés phénoliques totaux	52
5.6.2. Anthocyanes totales	52
5.6.3. Tannins totaux	53
6. Analyse des composés phénoliques dans les vins par HPLC-UV/Vis-FI-MS	54
6.1. Méthode d'analyse du degré de polymérisation moyen	58
7. Analyse des composés aromatiques	61
7.1. Dosage des composés soufrés légers par GC-FPD	61
7.2. Dosage du sotolon par GC-MS	62
7.3. Dosage des thiols volatils (3SH et 4MSP) par GC-MS	63
7.3.1. Extraction des thiols volatils : 500 mL de vin	63
7.3.2. Extraction des thiols volatils : 50 mL de vin	64
7.3.3. Détermination colorimétrique de la concentration en thiols	64
7.4. Dosage de la MND par GC-MS	65
8. Mesure de l'Oxygène en Bouteille	65
9. L'analyse sensorielle	67
10. Analyse statistique des données	68

## **CHAPITRE 3** **69**

### **Recherche préliminaire sur l'impact de différents obturateurs sur les propriétés**

<b>organoleptiques d'un vin</b>	<b>69</b>
1. Introduction	70
2. Résultats et discussions	71
2.1. La composition du vin	71
2.2. L'acide ascorbique	73
2.3. Le dioxyde de soufre	75
2.4. La couleur	77
2.5. Mesure CIELab	77
2.6. Les thiols volatils	79
2.7. Le sulfure d'hydrogène	81
2.8. Le sotolon	82
2.9. Analyse en composantes principales et corrélations	83
2.10. Les analyses sensorielles	84
3. Conclusion	86

<b>CHAPITRE 4</b>	<b>89</b>
<b>Evolution du vin selon le type d'obturateur : Riesling et Sauvignon blanc</b>	<b>89</b>
1. Introduction	90
2. Résultats et discussions	91
2.1. Les deux vins blancs	91
2.2. Composition initiale des vins	92
2.2.1. Riesling	92
2.2.2. Sauvignon blanc	92
2.3. Etude de l'évolution des vins au cours des 24 mois de conservation en bouteille	93
2.3.1. Evolution des teneurs en oxygène dans la bouteille pour chaque type d'obturateur	93
2.3.2. Evolution du SO <sub>2</sub> libre et du SO <sub>2</sub> total	97
2.3.3. Evolution de la DO420	100
2.3.4. Evolution des composés phénoliques	101
2.4. Evolution des composés aromatiques	105
2.4.1. Riesling	105
2.5. Analyse en composantes principales : Riesling	110
2.6. Analyse en composantes principales : Sauvignon blanc	113
<b>CHAPITRE 5</b>	<b>115</b>
<b>Evolution du vin selon le type d'obturateur : Merlot, Cabernet Sauvignon et Syrah</b>	<b>115</b>
1. Introduction	116
<b>CHAPITRE 6</b>	<b>164</b>
<b>Etude de l'effet « scalping »</b>	<b>164</b>
1. Introduction	165
2. Matériel et Méthodes	166
2.1. Essais de macération	167
2.2. Analyses par la technique de l'espace de tête	167
2.3. Calibration et quantification	168
3. Résultats et discussion	168
3.1. Considérations analytiques	168
3.2. L'absorption du sulfure d'hydrogène	169
3.3. L'absorption du sulfure de diméthyle	171
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>173</b>
<b>Références Bibliographiques</b>	<b>177</b>



# Liste des Figures

Figure 1. Structure générale des flavonoïdes. ....	8
Figure 2. Structures des principaux anthocyanes du vin.....	9
Figure 3. Transformations structurales des anthocyanes du vin (Brouillard & Lang 1990). ....	10
Figure 4. Structure chimique des principaux flavanols monomères du raisin et du vin. ....	11
Figure 5. Dimères de flavanols du raisin et du vin. ....	11
Figure 6. Structure des polymères de flavanols du raisin et du vin (Kennedy & Jones 2001).....	12
Figure 7. Hydrolyse acide des proanthocyanidines polymères et réaction avec nucléophile.....	13
Figure 8. Structure des flavonols du vin.....	14
Figure 9 : Structures de flavanonols du vin.....	15
Figure 10. Structures de flavones du vin.....	15
Figure 11. Structures des acides benzoïques.....	16
Figure 12. Structures des acides hydroxycinnamiques.....	17
Figure 13. Structures des esters d'acides hydroxycinnamiques.....	17
Figure 14. Exemples d'ellagitannins retrouvés dans le vin. ....	18
Figure 15. Structure des stilbènes du vin.....	19
Figure 16 : Réactivité des anthocyanes (adaptée de (Monagas & Bartolomé 2009). ....	21
Figure 17. Réactions de condensations par l'intermédiaire acétaldéhyde (adaptée de (Terrier <i>et al.</i> 2009b).....	23
Figure 18 : Terpènes trouvés dans le raisin.....	25
Figure 19 : Thiols variétaux présents dans le vin.....	27
Figure 20 : Composés sulfurés légers retrouvés dans le vin. ....	31
Figure 21 : Composés variétaux C13-norisoprénoïdes du vin. ....	33
Figure 22 : Lactones retrouvés dans le vin après stage en barrique.....	34
Figure 23 : Structure chimique du sotolon. ....	34
Figure 24.. Structure du joint saran.....	43
Figure 25. Structure du joint saranex.....	43
Figure 26 : Schéma illustratif d'une bague BVS.....	43
Figure 27 : Chromatogramme illustrant la séparation des flavan-3-ols (détection par fluorescence, $\lambda_{em}$ : 320 nm; $\lambda_{ex}$ : 280 nm) quantifiés dans les vins rouges. C : Catéchine, EC : Epicatéchine, B1-B4 : Procyanidines B1 à B4, C1 : Procyanidine C1.....	55
Figure 28 : Chromatogramme illustrant la séparation des anthocyanes ( $\lambda=520$ nm) des vins rouges. ....	56
Figure 29 : Chromatogramme illustrant la séparation des acides phénols ( $\lambda=320$ nm) des vins blancs. ....	57
Figure 30: Principe de la réaction de phloroglucinolyse : exemple pour un dimère. ....	60
Figure 31 : Lecture de teneurs en oxygène gazeux et dissous dans le vin.....	66
Figure 32 : Schéma illustratif de la mesure utilisant la sonde en fibre optique.....	67
Figure 33 : Teneurs en oxygène chaque type d'obturateur.....	73
Figure 34 : Variation de niveaux d'acide ascorbique pendant 24 mois d'embouteillage.....	74

Figure 35. Variation de niveaux de SO <sub>2</sub> (libre et total) pendant 24 mois d'embouteillage.....	75
Figure 36 : Variation des caractéristiques de la couleur pour les premiers 24 mois en bouteille. ....	79
Figure 37 : Représentation ACP des individus et des variables dans l'espace défini par les deux premières composantes principales pour le vin de Sauvignon blanc.....	84
Figure 38 : Caractérisation sensorielle obtenue pour le vin de Sauvignon blanc pour chaque type d'obturateur. ....	86
Figure 39 : Evolution de l'oxygène présent dans l'espace de tête du vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	94
Figure 40 : Evolution de l'oxygène dissous dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	94
Figure 41 : Evolution de l'oxygène présent dans l'espace de tête du vin de Sauvignon selon le type d'obturateur. ....	95
Figure 42 : Evolution de l'oxygène dissous dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur. ....	96
Figure 43 : Evolution du SO <sub>2</sub> total dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	97
Figure 44 : Evolution du SO <sub>2</sub> total dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	98
Figure 45 : Evolution du SO <sub>2</sub> total dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur. ....	99
Figure 46 : Evolution du SO <sub>2</sub> libre dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur. ....	99
Figure 47 : Evolution de la DO <sub>420</sub> dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	100
Figure 48 : Evolution de la DO <sub>420</sub> dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur. ....	101
Figure 49 : Evolution des teneurs en acide caftarique dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	102
Figure 50 : Evolution des teneurs en acide caféique dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	102
Figure 51 : Evolution des teneurs en acide sinapique dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.....	103
Figure 52 : Evolution des teneurs en quercétine dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.....	103
Figure 53 : Evolution des teneurs en acide gallique dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.....	103
Figure 54 : Evolution des teneurs en tyrosol dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	103
Figure 55 : Evolution des teneurs en acide caftarique dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	104
Figure 56 : Evolution des teneurs en acide caféique dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	104
Figure 57 : Evolution des teneurs en quercétine dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.....	104
Figure 58 : Evolution des teneurs en acide gallique dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.....	104
Figure 59 : Evolution des teneurs en procyanidine B1 le vin de Riesling selon le type d'obturateur.....	105
Figure 60 : Evolution des teneurs en tyrosol dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	105
Figure 61 : Evolution des teneurs en épicatechine dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur .....	105
Figure 62 : Evolution des teneurs en catéchine dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	105
Figure 63 : Evolution de l'hydrogène sulfuré dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	106
Figure 64 : Evolution du MeSH dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	106
Figure 65 : Evolution du DMS dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	106
Figure 66 : Evolution du TDN dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	107
Figure 67 : Evolution du CS <sub>2</sub> dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	107
Figure 68 : Evolution de la β-damascenone dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur. ....	108
Figure 69 : Evolution du sotolon dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.....	108
Figure 70 : Evolution de l'hydrogène sulfuré dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur. ....	109
Figure 71 : Evolution de le MeSH dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur. ....	109
Figure 72 : Evolution de le DMS dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur. ....	109
Figure 73 : Evolution de le CS <sub>2</sub> dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur. ....	110
Figure 74 : Evolution du 3SH dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur.....	110
Figure 75 : Représentation ACP des individus et des variables dans l'espace défini par les deux premières	

composantes principales pour le vin de Riesling. ....	112
Figure 76 : Représentation ACP des individus et des variables dans l'espace défini par les deux premières composantes principales pour le vin de Sauvignon blanc.....	114
Figure 77 : Evolution de l'oxygène dissous dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.....	120
Figure 78 : Evolution de l'oxygène dissous dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur. ....	120
Figure 79 : Evolution de l'oxygène dissous dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur. ....	120
Figure 80 : Evolution de l'oxygène présente dans l'espace de tête (Merlot) selon le type d'obturateur. ....	122
Figure 81 : Evolution de l'oxygène présente dans l'espace de tête (Cabernet Sauvignon) selon le type d'obturateur.....	122
Figure 82 : Evolution de l'oxygène présente dans l'espace de tête (Syrah) selon le type d'obturateur.....	123
Figure 83 : Evolution du SO <sub>2</sub> total dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.....	124
Figure 84 : Evolution du SO <sub>2</sub> libre dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.....	125
Figure 85 : Evolution du SO <sub>2</sub> total dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur. ....	126
Figure 86 : Evolution du SO <sub>2</sub> libre dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur. ....	126
Figure 87 : Evolution du SO <sub>2</sub> total dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur. ....	127
Figure 88 : Evolution du SO <sub>2</sub> total dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur. ....	128
Figure 89 : Evolution de l'IC dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.....	129
Figure 90 : Evolution de l'IC dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur. ....	129
Figure 91 : Evolution de l'IC dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur. ....	130
Figure 92 : Evolution de la teinte dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.....	131
Figure 93 : Evolution de la teinte dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur. ....	131
Figure 94 : Evolution de la teinte dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur. ....	131
Figure 95 : Evolution de l'éclat pour le vin de Merlot selon le type d'obturateur. ....	132
Figure 96 : Evolution de l'éclat pour le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.....	132
Figure 97 : Evolution de l'éclat pour le vin de Syrah selon le type d'obturateur. ....	133
Figure 98 : Evolution du DPM dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur. ....	134
Figure 99 : Evolution de la teneur en anthocyanes libres dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur. ....	134
Figure 100 : Evolution de la concentration en tanins proanthocyanidiques dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.....	134
Figure 101 : Evolution des teneurs en composés phénoliques totaux dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.....	134
Figure 102 : Evolution du DPM dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur. ....	135
Figure 103 : Evolution de la teneur en anthocyanes libres dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.....	135
Figure 104 : Evolution de la concentration en tanins proanthocyanidiques dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.....	135
Figure 105 : Evolution de l'IFC pour le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.....	135
Figure 106 : Evolution du DPM dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.....	135
Figure 107 : Evolution de l'IFC dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur. ....	136
Figure 108 : Evolution de la teneur en anthocyanes libres dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur. ....	136
Figure 109 : Evolution de la concentration en tanins proanthocyanidiques dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.....	136
Figure 110 : Evolution des teneurs en malvidine 3-O-glucoside dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur .....	137

Figure 111 : Evolution des teneurs en cyanidine 3-O-glucoside dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.	137
Figure 112 : Evolution des teneurs en pétunidine 3-O-glucoside dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.	137
Figure 113 : Evolution des teneurs en delphinidine 3-O-glucoside le vin de Merlot selon le type d'obturateur.	137
Figure 114 : Evolution des teneurs en paeonidine 3-O-glucoside dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.	137
Figure 115 : Evolution des teneurs en paeonidine 3-O-glucoside dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.	138
Figure 116 : Evolution des teneurs en malvidine 3-O-glucoside dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.	138
Figure 117 : Evolution des teneurs en cyanidine 3-O-glucoside dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.	138
Figure 118 : Evolution des teneurs en pétunidine 3-O-glucoside dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.	138
Figure 119 : Evolution des teneurs en delphinidine 3-O-glucoside le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.	138
Figure 120 : Evolution des teneurs en paeonidine 3-O-glucoside dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.	139
Figure 121 : Evolution des teneurs en malvidine 3-O-glucoside dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.	139
Figure 122 : Evolution des teneurs en cyanidine 3-O-glucoside dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.	139
Figure 123 : Evolution des teneurs en pétunidine 3-O-glucoside dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.	139
Figure 124 : Evolution des teneurs en delphinidine 3-O-glucoside le vin de Syrah selon le type d'obturateur.	139
Figure 125 : Evolution des teneurs en catéchine dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.	140
Figure 126 : Evolution des teneurs en épicatechine dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.	140
Figure 127 : Evolution des teneurs en B1 dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.	140
Figure 128 : Evolution des teneurs en B2 dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.	140
Figure 129 : Evolution des teneurs en B3 dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.	141
Figure 130 : Evolution des teneurs en C1 dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.	141
Figure 131 : Evolution des teneurs en catéchine dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.	141
Figure 132 : Evolution des teneurs en épicatechine dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.	141
Figure 133 : Evolution des teneurs en B1 dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.	141
Figure 134 : Evolution des teneurs en B2 dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.	141
Figure 135 : Evolution des teneurs en B4 dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.	142
Figure 136 : Evolution des teneurs en B3 dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.	142
Figure 137 : Evolution des teneurs en C1 dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.	142
Figure 138 : Evolution des teneurs en catéchine dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.	142
Figure 139 : Evolution des teneurs en épicatechine dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.	142
Figure 140 : Evolution des teneurs en B1 dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.	143

Figure 141 : Evolution des teneurs en B2 dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.....	143
Figure 142 : Evolution des teneurs en B4 dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.....	143
Figure 143 : Evolution des teneurs en B3 dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.....	143
Figure 144 : Evolution des teneurs en C1 dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur. ....	143
Figure 145 : Evolution des teneurs en acide caftarique dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur. ....	144
Figure 146 : Evolution des teneurs en acide caféique dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur. ....	144
Figure 147 : Evolution des teneurs en acide p-coumarique dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur. ...	145
Figure 148 : Evolution des teneurs en acide gentisique dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.....	145
Figure 149 : Evolution des teneurs en acide p-hydroxybenzoïque dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.....	145
Figure 150 : Evolution des teneurs en quercétine pour le vin de Merlot selon le type d'obturateur .....	145
Figure 151 : Evolution des teneurs en acide gallique pour le vin de Merlot selon le type d'obturateur. ....	145
Figure 152 : Evolution des teneurs en acide caftarique dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.....	146
Figure 153 : Evolution des teneurs en acide caféique dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.....	146
Figure 154 : Evolution des teneurs en acide p-coumarique dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.....	146
Figure 155 : Evolution des teneurs en acide gentisique dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.....	146
Figure 156 : Evolution des teneurs en acide p-hydroxybenzoïque dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.....	146
Figure 157 : Evolution des teneurs en acide gallique pour le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.....	146
Figure 158 : Evolution des teneurs en acide caféique dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur. ....	147
Figure 159 : Evolution des teneurs en acide p-coumarique dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur....	147
Figure 160 : Evolution des teneurs en acide gentisique dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur. ....	147
Figure 161 : Evolution des teneurs en acide p-hydroxybenzoïque dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.....	147
Figure 162 : Evolution des teneurs en quercétine pour le vin de Syrah selon le type d'obturateur .....	147
Figure 163 : Evolution des teneurs en acide gallique pour le vin de Syrah selon le type d'obturateur.....	147
Figure 164 : Evolution de l'hydrogène sulfuré dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur. ....	149
Figure 165 : Evolution de le MeSH dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur. ....	150
Figure 166 : Evolution de le DMS dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur. ....	150
Figure 167 : Evolution de l'hydrogène sulfuré dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur. ....	151
Figure 168 : Evolution de le MeSH dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.....	151
Figure 169 : Evolution de le DMS dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.....	151
Figure 170 : Evolution de l'hydrogène sulfuré dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur. ....	152
Figure 171 : Evolution de le MeSH dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur. ....	152
Figure 172 : Evolution de le DMS dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur. ....	152
Figure 173 : Evolution de la MND dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur. ....	154
Figure 174 : Evolution de la MND dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.....	154
Figure 175 : Evolution de la MND dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.....	155
Figure 176 : Analyse sensorielle du vin de Merlot (24 mois après la mise en bouteille). ....	156

Figure 177 : Analyse sensorielle du vin de Cabernet Sauvignon (24 mois après la mise en bouteille).....	156
Figure 178 : Analyse sensorielle du vin de Syrah (24 mois après la mise en bouteille).....	157
Figure 179 : Analyse en composantes principales pour le vin Merlot. ....	158
Figure 180 : Analyse en composantes principales pour le vin Cabernet Sauvignon.....	159
Figure 181 : Analyse en composantes principales pour le vin Syrah. ....	162
Figure 182 : Evolution de la concentration de H <sub>2</sub> S dans la solution de macération selon le type d'obturateur.	169
Figure 183 : Evolution de la concentration de H <sub>2</sub> S dans la solution de macération selon le type d'obturateur (rondelles de 10 mm).....	170
Figure 184 : Evolution de la concentration de DMS dans la solution de macération selon le type d'obturateur. ....	171
Figure 185 : Evolution de la concentration de DMS dans la solution de macération selon le type d'obturateur (rondelles de 10 mm).....	172

# Liste des Tableaux

Tableau 1 : Concentrations des principaux composés phénoliques dans le vin rouge. ....	6
Tableau 2 : Seuils de perception et descripteurs des certains composés soufrés légers. ....	32
Tableau 3 : Solvants et réactifs utilisés. ....	45
Tableau 4 : Les différents vins étudiés et leur provenance. ....	48
Tableau 5 : Les différents obturateurs étudiés et leur provenance. ....	49
Tableau 6 : Description des conditions et du système d'analyse pour le dosage des composés phénoliques du vin rouge. ....	55
Tableau 7 : Description des conditions et du système d'analyse pour le dosage des anthocyanes du vin rouge. ....	56
Tableau 8 : Description des conditions et du système d'analyse pour le dosage des composés phénoliques du vin blanc. ....	57
Tableau 9 : Paramètres de validation de la méthode pour l'analyse des composés phénoliques dans le vin. ...	58
Tableau 10 : Description des conditions et du système d'analyse pour la détermination du DPm dans les vins rouges. ....	59
Tableau 11 : Composés formés lors de la phloroglucinolyse et masses moléculaires d'ionisation spécifique. ....	61
Tableau 12 : Composition du vin avant et après la mise en bouteille. ....	72
Tableau 13. Teneurs en 4 MSP, 3SH, H <sub>2</sub> S et sotolon après 24 mois de conservation en bouteille. ....	80
Tableau 14 : Caractérisation du vin de Riesling à l'embouteillage. ....	92
Tableau 15 : Caractérisation du vin de Sauvignon blanc à l'embouteillage. ....	93
Tableau 16 : Caractérisation du vin de Merlot à l'embouteillage. ....	117
Tableau 17 : Caractérisation du vin de Cabernet Sauvignon à l'embouteillage. ....	118
Tableau 18 : Caractérisation du vin de Syrah à l'embouteillage. ....	118

# Introduction Générale

---

L'évolution des vins lors de la conservation en bouteille est un processus lent et complexe au cours duquel les propriétés organoleptiques des vins devraient se bonifier pour délivrer au consommateur un produit harmonieux et désirable.

Ce développement qualitatif et progressif des vins est ainsi le résultat de l'expression d'un terroir, d'un cépage, de raisins vendangés à maturité optimale dans des conditions sanitaires irréprochable, de technique de vinifications adaptés à l'extraction des meilleures molécules des baies, et surtout de facteurs tels que la mise en bouteille et les conditions de stockage.

Depuis plus d'un siècle, des chercheurs consacrent leur savoir-faire à l'étude des réactions chimiques se produisant dans le vin, notamment lorsque celui-ci se trouve dans la bouteille.

En effet, à un développement harmonieux au cours de la conservation en bouteille, peut s'opposer une évolution négative, conséquence d'altérations provoquées par des expositions trop poussés ou trop faibles du vin à l'oxygène.

De manière générale, un vin rouge pourra tirer bénéfice d'une dissolution lente et progressive d'oxygène alors qu'un vin blanc s'exprimera mieux en son absence. Le rôle de l'obturateur devient ainsi très important puisqu'il est responsable de l'apport « idéal » d'oxygène aux vins.

De nombreux types d'obturateurs sont disponibles sur le marché. Les bouchons en liège naturel ou en liège aggloméré, les capsules à vis ou les bouchons synthétiques, possèdent tous des caractéristiques particulières, notamment en ce qui concerne leur perméabilité à l'oxygène. De plus, des interactions physico-chimiques entre les composants des obturateurs et les molécules du vin ont déjà été rapportées, conférant aux obturateurs un rôle de « packaging fonctionnel » jusqu'ici réservé à d'autres types de matériel et de produits.

- L'un des objectifs de ces travaux de thèse a été de rechercher l'existence éventuelle d'interactions entre les obturateurs et certains composés du bouquet aromatique du vin, notamment ceux responsables des défauts olfactifs dits de « réduction ». Cela vise à éclaircir les mécanismes selon lesquels des vins exposés à des apports identiques d'oxygène vont révéler des dissemblances de défauts de réduction. L'hypothèse étant qu'un effet appelé communément « scalping » soit à la base de ces différences de niveaux de réduction.
- Une approche globale sur la problématique d'évolutions de la qualité organoleptique du vin lors de la conservation en bouteille a également été envisagée. Pour cela, nous avons mis en place un essai d'embouteillage permettant l'étude du vieillissement chimique et sensoriel de cinq types de vin embouteillés avec sept genres d'obturateurs différents (capsules à vis, bouchons en liège naturel, bouchons en liège naturel colmaté, bouchons en liège technique, bouchons synthétiques, en comparaison au liège naturel ciré).
  
- Dans un premier temps, nous présentons une étude bibliographique concernant la composition des vins et certains aspects liés à leur évolution en bouteille.
- Dans une deuxième partie nous décrivons l'ensemble des matériels et méthodes utilisés durant ces travaux de thèse.
- La troisième partie de ce travail est dédiée à la poursuite d'une étude portant sur l'évolution d'un vin de Sauvignon blanc et sur l'incidence de défauts de réductions lors de sa conservation en bouteille.
- Le chapitre quatre s'intéresse à l'étude globale du vieillissement en bouteille des vins blancs issus de deux cépages, Sauvignon blanc et Riesling. Nous avons essayé d'évaluer l'incidence des sept types d'obturateurs sur des marqueurs chimiques d'oxydation et de réduction, sur les teneurs en oxygène, ainsi que sur la composition phénolique et aromatique et la perception sensorielle du vin.
- Le chapitre cinq est consacré à l'étude globale du vieillissement en bouteille des vins rouges issus de trois cépages, Cabernet Sauvignon, Merlot et Syrah. L'impact de sept types d'obturateurs sur la composition et la perception sensorielle du vin a été étudié ainsi que leur effet sur des composés clé de l'évolution en bouteille, directement liés à l'état oxydo-réductif des vins.
- Finalement, le chapitre 6 est focalisé sur l'étude de l'effet « scalping ». Nous

montrons, à l'échelle du laboratoire, que certains composés peuvent être sorbés par différents types d'obturateurs, ouvrant ainsi les portes à de futures expérimentations portant sur l' « obturateur en tant que constituant actif d'un emballage ».

# Chapitre 1

---

## Etude bibliographique

## 1. Evolution du vin en bouteille : généralités

Le vieillissement « idéal » d'un vin en bouteille correspond à son développement de façon à ce qu'il atteigne un niveau de qualité olfactive et gustative supérieures à celles du départ. Plusieurs caractères organoleptiques sont susceptibles d'évoluer après la mise en bouteille. Le vin va ainsi être plus complexe, le bouquet va s'affiner et les tanins vont s'adoucir.

Le temps nécessaire pour qu'un vin développe toutes ces qualités après la mise en bouteille, est extrêmement variable selon le type de vin, le cépage ou le terroir. Généralement, ce développement comprend trois phases : la gestation, l'épanouissement et la désagrégation (Dubourdieu 1992).

L'étude de l'évolution d'un vin lors de la conservation en bouteille est un sujet complexe, portant sur un grand nombre de variables qui interviennent dans des processus sophistiqués et en grande partie méconnus (Simpson 1979).

Pourtant, la compréhension du fonctionnement de ces systèmes constitue un élément clé qui doit permettre de présenter au consommateur des vins dans des conditions idéales.

Il est communément accepté que l'évolution après la mise en bouteille dépend à la fois de la composition du vin, des conditions de stockage (température, lumière, humidité relative) ainsi que du type d'obturateur (Boulton *et al.* 1996; Ribéreau-Gayon *et al.* 1998). Ce dernier serait déterminant dans la mesure où il permet de réguler l'exposition à l'oxygène, un aspect central du vieillissement du vin, sujet de nombreuses études depuis le travail de Louis Pasteur au XIX<sup>ème</sup> siècle (Pasteur 1866).

D'un point de vue chimique, la composition du vin s'avère extrêmement complexe. Il est principalement constitué d'eau, d'éthanol, d'acides organiques tels que l'acide tartrique, l'acide citrique ou l'acide lactique, de sucres, d'acides aminés, de composés phénoliques et de minéraux. Il renferme également de nombreux composés aromatiques de type ester, alcool supérieur, thiol ou aldéhyde, qui sont présents en quantités très faibles, mais qui ont un impact important sur le bouquet et qui sont considérés comme des composés de référence du vin (Ribéreau-Gayon *et al.* 1998).

Dans le cadre de l'exposition des vins à l'oxygène après mise en bouteille, l'étude des composés phénoliques est spécialement intéressante en raison des propriétés antioxydantes de ces molécules (Frankel *et al.* 1993; Teissedre *et al.* 1996; Teissedre & Waterhouse 2000; Waterhouse & Laurie 2006). Il est également important de considérer les réactions d'oxydation qui sont à l'origine de certains marqueurs moléculaires de

vieillessement, tels que le sotolon (Silva Ferreira *et al.* 2003a; Pons *et al.* 2008a) ou la 3-méthyle-2,4-nonanedione (Pons *et al.* 2008b).

## 2. Les composés phénoliques du vin

Les composés phénoliques sont des molécules d'importance majeure pour le vin. Ils sont à l'origine de sa couleur ainsi que des propriétés organoleptiques telles que l'astringence et l'amertume.

Par définition, un composé phénolique désigne une molécule qui possède un ou plusieurs cycles aromatiques comportant des groupements hydroxyles. La réactivité des composés phénoliques est due aux propriétés acides de leur fonction phénol et au caractère nucléophile du noyau benzénique (Morrison & Boyd 1992).

L'activité antioxydante des composés phénoliques est une conséquence de la capacité des liaisons conjugués à délocaliser des électrons des espèces réactives de l'oxygène ou ROS (de l'anglais, *reactive oxygen species*) (Vermerris & Nicholson 2006).

Les principaux composés phénoliques du vin (Tableau 1) sont généralement classés comme flavanoïdes et non-flavanoïdes (Ribéreau-Gayon 1968; Monagas *et al.* 2005a).

Tableau 1 : Concentrations des principaux composés phénoliques dans le vin rouge.

Composé	Concentration moyenne, mg/L	Gamme de concentrations, mg/L	Références
<b>Anthocyanidines</b>			
Cyanidine-3-O-glucoside	2.1	0.5 – 2.9	1 – 10
Cyanidine 3-O-(6"-acétyl-glucoside)	0.8	0.09 – 9	1 – 4
Delphinidine-3-O-glucoside	10.6	1.7 – 25	1 – 10
Delphinidine 3-O-(6"-acétyl-glucoside)	4.2	0.6 – 12.4	1 – 6
Delphinidine 3-O-(6"-p-coumaroyl-glucoside)	1.8	0.1 – 2.7	1 – 6
Petunidine-3-O-glucoside	14	2.6 – 34.4	1 – 10
Petunidine 3-O-(6"-acétyl-glucoside)	4.7	0.7 – 15.8	1 – 6
Petunidine 3-O-(6"-p-coumaroyl-glucoside)	3.9	0.1 – 11.6	1 – 6
Paeonidine-3-O-glucoside	8.2	1.5 – 59.7	1 – 10
Paeonidine 3-O-(6"-acétyl-glucoside)	5.7	0.8 – 11	1 – 6
Paeonidine 3-O-(6"-p-coumaroyl-glucoside)	5.2	0.2 – 10.2	1 – 6
Malvidine-3-O-glucoside	99.7	0.1 – 382.3	1 – 10
Malvidine 3-O-(6"-acétyl-glucoside)	35.2	4.8 – 112.9	1 – 10
Malvidine 3-O-(6"-p-coumaroyl-glucoside)	19.5	5.8 – 44.7	1 – 6
Malvidine 3-O-glucoside 4-vinylphénol	0.7	0.3 – 1.3	2

Adduit malvidine 3-O-glucoside-acide caffeïque	2.2	0.1 – 17.9	2, 5
Adduit malvidine 3-O-glucoside-acide pyruvique	3.1	0.5 – 9.8	2, 4, 5
<b>Flavan-3-ols</b>			
(+)-Catéchine	68.1	13.8 – 390.1	10 – 17
(+)-Gallocatéchine	0.8	0 – 4.2	10 – 17
(-)-Epicatechine	37.8	0 – 165.1	10 – 17
(-)-Epicatechine 3-O-gallate	7.7	0 – 9.3	10 – 17
(-)-Epigallocatéchine	0.6	0 – 2.8	10 – 17
Procyanidine dimère B1	68.1	13.8 – 390	10 – 17
Procyanidine dimère B2	0.8	0 – 4.2	10 – 17
Procyanidine dimère B3	37.8	0 – 165	10 – 17
Procyanidine dimère B4	7.7	0 – 9.3	10 – 17
Procyanidine dimère B7	0.6	0 – 2.8	10 – 17
Procyanidine trimère C1	41.4	21.5 – 140	10 – 17
Procyanidine trimère T2	49.7	4.3 – 90	10 – 17
Prodelphinidine dimère B3	94.7	0 – 119.6	10 – 17
<b>Flavonols</b>			
Isorhamnétine 3-O-glucoside	3.3	0.063 – 6.5	10 – 17
Kaempferol	2.6	1.6 – 5.1	10 – 17
Kaempferol 3-O-glucoside	2.3	0 – 3.6	10 – 17
Myricétine	7.9	5.7 – 10.8	10 – 17
Quercétine	8.3	0 – 17.9	10 – 17
Quercétine 3-O-arabinoside	8.3	0 – 31.6	10 – 17
Quercétine 3-O-glucoside	4.9	4.4 – 5.4	10 – 17
Quercétine 3-O-rhamnoside	11.4	7.9 – 23.2	10 – 17
<b>Acides phénols</b>			
Acide 2,3-dihydroxybenzoïque	0.8	0 – 6.4	10 – 19
Acide 2-hydroxybenzoïque	0.4	0 – 0.9	10 – 19
Acide 4-hydroxybenzoïque	5.5	0 – 21.8	10 – 19
Acide gallique	35.9	0 – 126	10 – 19
Ethyl ester de l'acide gallique	15.3	13.7 – 17	10 – 19
Acide gentisique	4.6	0 – 8	10 – 19
Acide protocatechuïque	1.7	0 – 9.6	10 – 19
Acide syringique	2.7	0 – 23.3	10 – 19
Acide vanillique	3.2	0 – 7.5	10 – 19
Acide hydroxycinnamique	28.6	28.6 – 11.2	10 – 19
Acide caffeïque	18.8	0 – 77	10 – 19
Acide caftarique	33.5	1.4 – 179.4	10 – 19
Acide férulique	0.8	0 – 10.4	10 – 19
Acide p-coumarique	5.5	0 – 40	10 – 19
Acide p-coumaroyl tartrique	11.8	2.1 – 17.9	10 – 19
Acide sinapique	0.7	0 – 5.4	10 – 19
1 : (Dugo <i>et al.</i> 2004) ; 2 : (De Villiers <i>et al.</i> 2004) ; 3 : (Gonzalez-Neves <i>et al.</i> 2001) ; 4 : (Rossouw & Marais 2004) ; 5 : (Schwarz <i>et al.</i> 2003) ; 6 : (Burns <i>et al.</i> 2002) ; 7 : (Chira <i>et al.</i> 2011) ; 8 : (Monagas <i>et al.</i> 2005c) ; 9 : (He <i>et al.</i> 2006) ; 10 : (Nikfardjam <i>et al.</i> 2006) ; 11 : (Carando <i>et al.</i> 1999) ; 12 : (Goldberg <i>et al.</i> 1998) ; 13 : (Vitrac <i>et al.</i> 2002) ; 14 : (Frankel <i>et al.</i> 1995) ; 15 : (Rodriguez-Delgado <i>et al.</i> 2002) ; 16 : (Pascual-Teresa de <i>et al.</i> 2000) ; 17 : (Teissedre & Landrault 2000) ; 18 : (Gambelli & Santaroni 2004) ; 19 : (E. Revilla <i>et al.</i> 1986) ;			

## 2.1. Les flavanoïdes

Les flavanoïdes forment une famille de composés avec une structure commune en C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> de type phényl-2-benzopyrane (Figure 1). Les différents flavanoïdes sont classés selon l'arrangement du groupement C<sub>3</sub> (Vermerris & Nicholson 2006).

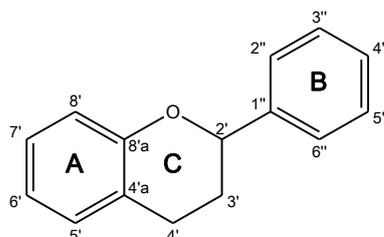


Figure 1. Structure générale des flavanoïdes.

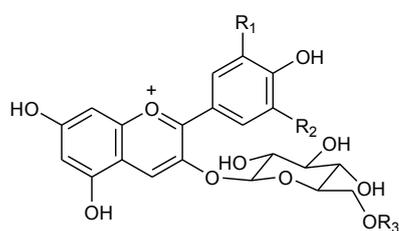
Dans le vin, les flavanoïdes regroupent les flavonols, les flavanols, les anthocyanes, les flavones et les flavanonols (Teissedre & Landrault 2000; Waterhouse 2002; Teissedre 2008).

### 2.1.1. Les anthocyanes

« Parmi les composés phénoliques du vin rouge, les tanins et les anthocyanes jouent le rôle le plus important au niveau de ses caractéristiques, c'est-à-dire couleur et caractères organoleptiques. » (Glories 1978).

Les anthocyanes ont comme structure de base le cation flavylum ou 2-phényl-1-benzopyrilium. Leurs structures se différencient par le nombre et la position de groupes hydroxyles et méthyles sur le noyau B (Brouillard & Dubois 1977).

Les anthocyanes généralement identifiées dans les raisins de *V. vinifera* et dans les vins sont les 3-O-monoglucosides et les 3-O-monoglucosides acylés de cinq anthocyanidines : la delphinidine, la cyanidine, la pétunidine, la paeonidine et la malvidine (Figure 2) (Brouillard 1982).



Anthocyanes	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Cyanidine-3-O-glucoside	OH	H
Delphinidine-3-O-glucoside	OH	OH
Paeonidine-3-O-glucoside	OCH <sub>3</sub>	H
Petunidine-3-O-glucoside	OCH <sub>3</sub>	OH
Malvidine-3-O-glucoside	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>

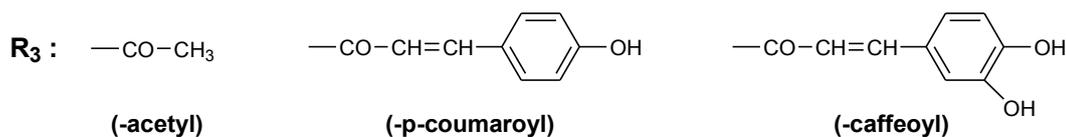


Figure 2. Structures des principaux anthocyanes du vin.

Récemment, des anthocyanidines-3,5-diglucosides ont été aussi détectées dans les raisins et les vins issus de *V. vinifera* alors qu'auparavant, elles ont été uniquement décrites dans les raisins non *V. vinifera* (Alcalde-Eon et al. 2006).

L'acylation de la position C-6 du glucose peut se faire par estérification avec les acides acétique, *p*-coumarique, caféique (Mazza & Miniati 1993) (Figure 2) et lactique (Alcalde-Eon et al. 2006).

Les anthocyanes sont les pigments responsables de la couleur des fleurs, des fruits et des baies allant du rouge au bleu. Leur couleur dépend non seulement de leur structure mais aussi des conditions physico-chimiques du milieu dans lequel elles se trouvent, notamment le pH.

En milieu acide ou neutre, quatre structures différentes d'anthocyanes peuvent exister en équilibre (Figure 3) : le cation flavylium (AH<sup>+</sup>, couleur rouge), les bases quinoniques (A, couleur bleu), la forme hémiacetal ou pseudo-base carbinol (B, incolore) et les chalcones (C, couleur jaune pâle).

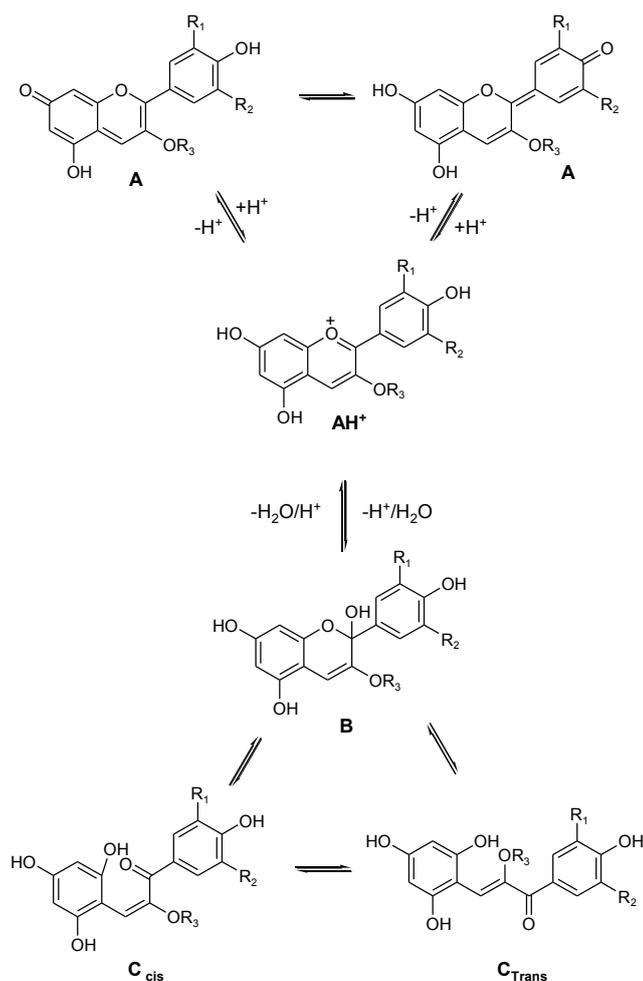


Figure 3. Transformations structurales des anthocyanes du vin (Brouillard & Lang 1990).

Pour les valeurs de pH typiques du vin rouge (pH entre 3 et 4), la structure B est la forme prédominante. A pH 3.5, elle représente 45.2% du total des anthocyanes tandis que la forme  $AH^+$  représente 12.2% (Glories 1984). La couleur des solutions contenant des anthocyanes dépend également de facteurs autres que le pH, tels que la structure et la concentration du pigment, la température, la présence d'ions métalliques, d'enzymes, de copigments, d'oxygène ou de dioxyde de soufre (Mazza & Miniati 1993).

Les anthocyanes sont localisées principalement dans la pellicule de la baie et, lors de la vinification, diffusent rapidement dans le moût.

Durant la vinification et le vieillissement du vin, les anthocyanes sont impliquées dans de nombreuses réactions d'oxydation, d'hydrolyse ou de condensation qui s'avèrent très importantes pour la couleur et pour l'évolution organoleptique du vin (Ribéreau-Gayon *et al.* 1983; Fulcrand *et al.* 2004).

## 2.1.2. Les flavan-3-ols et proanthocyanidines

Les flavan-3-ols ou flavanols sont présents dans les baies de raisin et les vins sous forme de monomères (Figure 4), d'oligomères (Figure 5) ou de polymères (Figure 6).

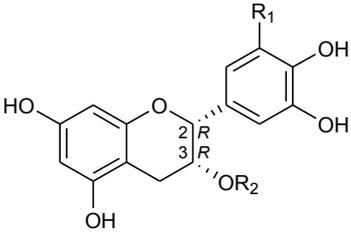
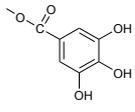
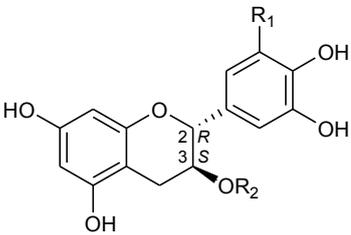
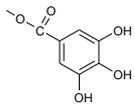
	Flavan-3-ols	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	C-2	C-3
	(+)-Catéchine	H	H	R	S
	(+)-Gallocatéchine	OH	H	R	S
	(+)-Gallocatéchine gallate	OH		R	S
	(-)-Epicatechine	H	H	R	R
	(-)-Epigallocatechine	OH	H	R	R
	(-)-Epicatechine gallate	H		R	R

Figure 4. Structure chimique des principaux flavanols monomères du raisin et du vin.

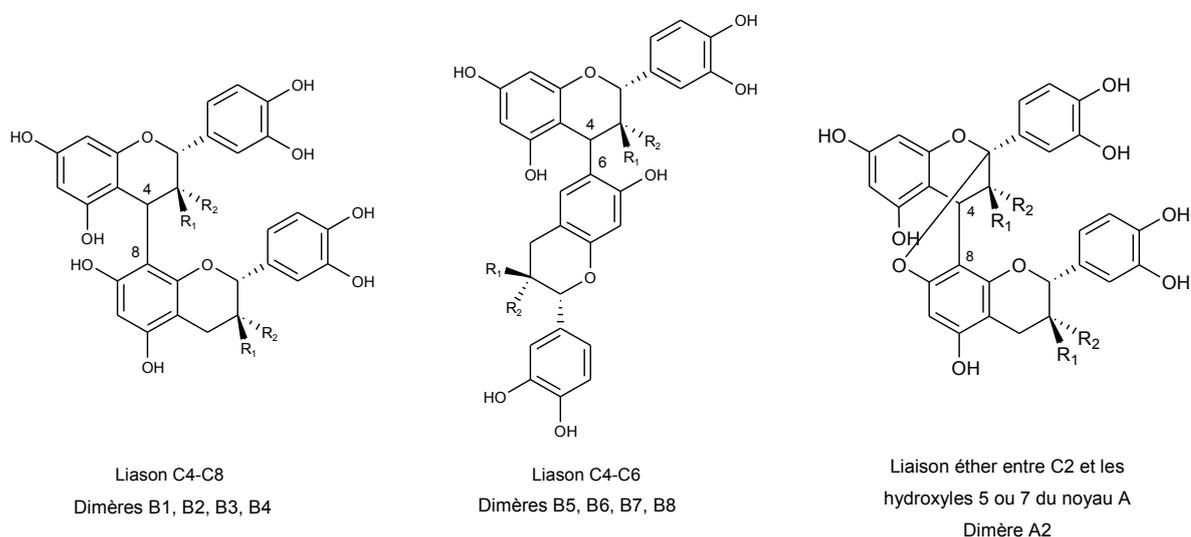


Figure 5. Dimères de flavanols du raisin et du vin.

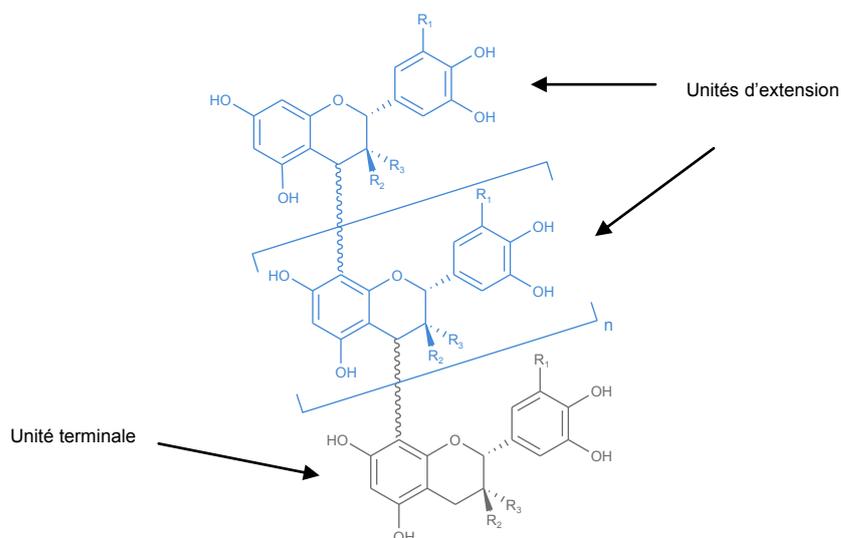


Figure 6. Structure des polymères de flavanols du raisin et du vin (Kennedy & Jones 2001).

Ces derniers sont également appelés tanins condensés ou proanthocyanidines. En effet, ces composés, en milieu acide et à chaud, forment de la cyanidine ou de la delphinidine (Bate-Smith 1954); ainsi, on distingue deux types de composés : les proanthocyanidines ou les prodelphinidines. Les premiers sont des polymères constitués par des unités de catéchine et d'épicatéchine, tandis que les derniers sont constitués de gallocatéchine et d'épigallocatéchine (Moutounet *et al.* 1996).

Les flavanols sont caractérisés par la présence d'un hydroxyle sur l'hétérocycle central en position 3. Le noyau A est de type phloroglucinol et le noyau B est de type catéchol. Les monomères de flavanols se différencient par la stéréochimie des carbones asymétriques C-2 et C-3 et par le niveau d'hydroxylation du noyau B (Figures 1 et 4).

Dans les vins, les formes libres des monomères di et trihydroxylées ont été identifiées et quantifiées, ainsi que plusieurs oligomères tels que les dimères B1 à B8, les dimères B1 à B3-3-O-gallate ou le trimère C1 (Ricardo da Silva *et al.* 1990; Carando *et al.* 1999; Chira *et al.* 2011).

La technique de RP-HPLC, généralement utilisée pour la séparation et l'analyse des flavanols monomères et oligomères dans le vin, s'avère insuffisante pour séparer les polymères présents dans le vin ou dans les extraits de pépin ou de pellicule. D'autres techniques telles que la chromatographie d'adsorption sur colonne Sephadex (Lea & Timberlake 1974) ou Fractogel (Ricardo da Silva *et al.* 1991) et la chromatographie en phase normale (Rigaud *et al.* 1993; Souquet *et al.* 1996) ont permis une meilleure séparation des flavanols du raisin. Cependant, la résolution des pics chromatographiques de fraction polymérique reste limitée.

Les polymères de proanthocyanidines peuvent être analysés par HPLC après hydrolyse acide en présence d'un nucléophile (Prieur *et al.* 1994; Kennedy & Jones 2001). Cette technique comprend la réaction d'un carbocation (formé à partir de chaque unité d'extension après l'hydrolyse) avec un nucléophile (normalement le phloroglucinol ou le benzylmercaptan) (Figure 7).

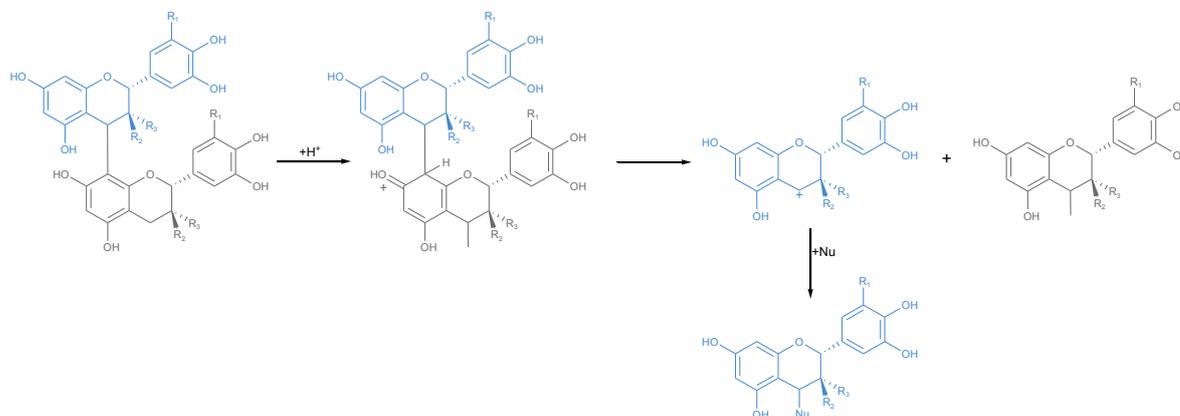


Figure 7. Hydrolyse acide des proanthocyanidines polymères et réaction avec nucléophile (adaptée de (Terrier *et al.* 2009a).

L'analyse par HPLC des produits de cette réaction permet de déterminer la concentration des proanthocyanidines, la nature et les proportions de chaque constituant et le degré moyen de polymérisation (DPM) (Equation 1).

$$DPM = \frac{\sum \text{adduits} + \sum \text{unités terminales}}{\sum \text{unités terminales}} \quad (1)$$

Dans le vin, on peut considérer non seulement les proanthocyanidines ou tanins provenant du raisin (tanins endogènes) mais aussi les tanins d'élevage. Ceux-ci sont des tanins condensés de pépins ou de pellicules, qui peuvent être ajoutés dans le moût ou dans le vin, ou des ellagitannins, si l'élevage comprend un passage en barrique.

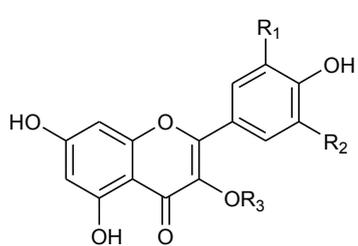
### 2.1.3. Les flavonols

Les flavonols sont des pigments jaunes qui contribuent à la coloration des baies et qui protègent les plantes contre la radiation UV (Flint *et al.* 1985).

Ils sont présents dans les pellicules du raisin, sous forme de glucosides en position 3 de quatre formes aglycones : myricétine, quercétine, kaempferol et l'isoharmnétine (Figure

8) (Ribéreau-Gayon 1964).

Dans le vin, les flavonols sont aussi présents sous la forme d'aglycones suite à l'hydrolyse des formes glycosidiques pendant la vinification ou le vieillissement du vin (Revilla *et al.* 1986; Monagas *et al.* 2005b).



Flavonols	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
Kaempferol	H	H	H
Kaempferol-3-O-glucoside	H	H	Glc
Kaempferol-3-O-galactoside	OCH <sub>3</sub>	OH	Gal
Kaempferol-3-O-glucuronide	H	H	Gluc
Quercétine	OH	H	H
Quercétine-3-O-glucoside	OH	H	Glc
Quercétine-3-O-glucuronide	OH	H	Gluc
Myricétine	OH	OH	H
Myricétine -3-O-glucoside	OH	OH	Glc
Myricétine -3-O-glucuronide	OH	OH	Gluc
Isohamnéatine	OCH <sub>3</sub>	H	H
Isohamnéatine -3-O-glucoside	OCH <sub>3</sub>	H	Glc

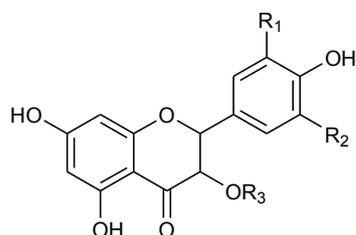
Figure 8. Structure des flavonols du vin.

#### 2.1.4. Les flavanonols

Les flavanonols ou dihydroflavonols (Figure 9) sont des composés généralement retrouvés dans le bois, sous la forme d'aglycone (Quideau *et al.* 2011).

L'astilbine et l'engeletine ont été identifiés chez le raisin, le vin blanc (Trousdale & Singleton 1983) ainsi que dans le vin rouge (Landrault *et al.* 2002; Vitrac *et al.* 2005).

D'autres flavanonols ont été identifiés pour la première fois dans du vin issu du cépage Riesling (Baderschneider & Winterhalter 2001).

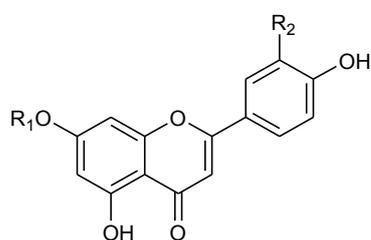


Flavanonols	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
2,3-Dihydrokaempferol	H	H	H
2,3-Dihydrokaempferol-3-O-glucoside	H	H	Glc
2,3-Dihydrokaempferol-3-O-rhamnoside (engeletin)	OCH <sub>3</sub>	OH	Gal
2,3-Dihydroquercétine	OH	H	H
2,3-Dihydroquercétine-3-O-glucoside	OH	H	Glc
2,3-Dihydroquercétine-3-O-rhamnoside (astilbine)	OH	H	Rha
2,3-Dihydroquercétine-3'-O-glucoside	OGlc	H	H
2,3-Dihydroquercétine-3'-O-xyloside	OH	H	Xyl
Myricétine -3-O-rhamnoside	OH	OH	Rha

Figure 9 : Structures de flavanonols du vin.

### 2.1.5. Les flavones

L'hétérocycle des flavones possède un groupement cétone ainsi qu'une liaison C-C insaturée. Les flavones font partie des flavanoïdes les plus abondants chez les plantes où plus de 100 molécules différentes ont été identifiées. Des flavones comme l'apigénine-7-O-glucoside ou la lutéoline-7-O-glucoside ont été décrites dans les feuilles de *Vitis vinifera* (Hmamouchi *et al.* 1996) tandis que les aglycones correspondantes ont été retrouvées dans des vins (Hertog *et al.* 1993; Fang *et al.* 2007) (Figure 10).



Flavones	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Apigénine	H	H
Apigénine-7-O-glucoside	Glc	Glc
Lutéoline	H	OH
Lutéoline-7-O-glucoside	Glc	OH

Figure 10. Structures de flavones du vin.

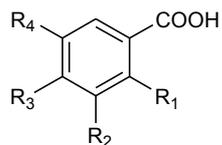
## 2.2. Les non-flavanoïdes

Les composés non-flavanoïdes du vin regroupent les acides phénols (acides hydroxybenzoïques et acides hydroxycinnamiques), les phénols volatiles, les stilbènes et d'autres composés tels que les lignanes et les coumarines. Bien qu'ils ne soient pas colorés, les composés non-flavanoïdes peuvent contribuer à l'augmentation et la stabilisation de la couleur en réagissant avec d'autres composés du vin.

De plus, les phénols volatiles ont un impact non négligeable sur l'arôme du vin et les stilbènes possèdent des activités biologiques remarquables.

### 2.2.1. Les acides phénols

Les acides phénols regroupent les acides hydroxybenzoïques (Figure 11), à 7 atomes de carbone, et les acides hydroxycinnamiques (Figure 12), à 9 atomes de carbone. Dans le raisin, ces composés existent sous forme estérifiée ou hétérosidique (Ribéreau-Gayon 1965, 1968; Singleton & Esau 1969; Ribéreau-Gayon 1971).



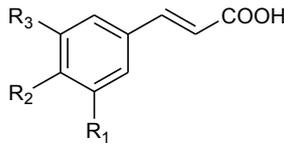
Acides hydroxybenzoïques	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
<i>p</i> -Hydroxybenzoïque	H	H	OH	H
Protocatéchuïque	H	OH	OH	H
Vanillique	H	OCH <sub>3</sub>	OH	H
Gallique	H	OH	OH	OH
Syringique	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>
Salicylique	OH	H	H	H
Gentisique	OH	H	H	OH

Figure 11. Structures des acides benzoïques.

Les acides hydroxybenzoïques sont présents dans le vin surtout sous forme libre (Peña-Neira *et al.* 2000; Monagas *et al.* 2005b).

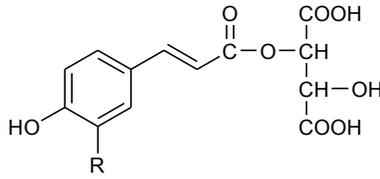
En comparaison avec les teneurs en acides hydroxycinnamiques, la concentration des acides hydroxybenzoïques reste relativement basse.

Dans le vin, les acides hydroxycinnamiques (Figure 12) existent spécialement sous forme de combinaisons de type ester avec l'acide tartrique (Figure 13) ou avec des sucres. Au cours de la vinification et de la conservation, une hydrolyse de ces dérivés contribue à la présence d'acides phénols libres dans les vins (Singleton 1987).



Acides hydroxycinnamiques	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
<i>p</i> -Coumarique	H	OH	H
Caféique	OH	OH	H
Férulique	OCH <sub>3</sub>	OH	H
Sinapique	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>

Figure 12. Structures des acides hydroxycinnamiques.



Esters d'acides hydroxycinnamiques	R
Acide caftarique	OH
Acide coutarique	H
Acide fertarique	OCH <sub>3</sub>

Figure 13. Structures des esters d'acides hydroxycinnamiques.

Ces derniers peuvent aussi s'estérifier avec l'éthanol du vin, avec des vitesses de réaction très dépendantes du pH du milieu (Singleton & Esau 1969).

Les esters d'acides cinnamiques ont un impact dans la couleur des vins, surtout remarquable dans le cas de vins blancs. Leur forme oxydée, des quinones d'hydroxycinnamates, en absence de glutathion, ne peut pas former du GRP (de l'anglais, *Grape Reaction Product*), un composé incolore (Cheynier *et al.* 1990). Les quinones semblent alors réagir avec d'autres composés phénoliques pour obtenir des pigments qui contribueraient au phénomène de brunissement des vins (Rigaud *et al.* 1991).

Le glutathion (GSH), peptide constitué de glycine, de cystéine et d'acide glutamique, participe à l'inhibition des mécanismes de brunissement des jus de fruits et d'autres produits alimentaires (Molnar-Perl 1990). La conservation du glutathion dans les moûts

et dans les vins est reliée aux pratiques œnologiques (sulfitage, inertage, élevage sur lies) mais aussi à la présence d'antioxydants tels que l'acide ascorbique (Lavigne *et al.* 2007).

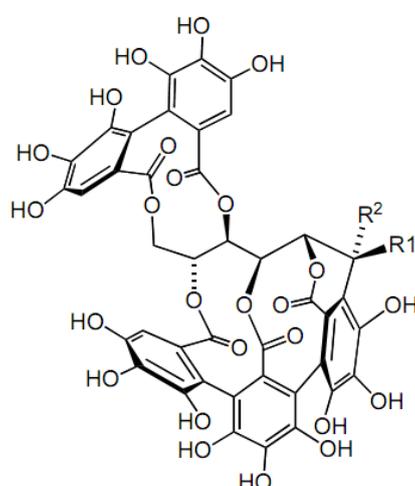
## 2.2.2. Les ellagitannins

Les trois espèces de chêne utilisées en tonnellerie pour la construction des barriques sont le *Quercus robur L.*, le *Quercus petraea L.* et *Quercus alba L.* (Chatonnet 1995). Leur bois est utilisé pour l'élevage des vins ainsi que pour le vieillissement des eaux de vie.

L'élevage en barrique est destiné à favoriser la complexité aromatique et gustative des vins due à l'intervention de plusieurs molécules constitutives du bois et aux apports d'oxygène essentiels à la stabilisation de la couleur et au vieillissement oxydatif (Singleton 1995).

Les ellagitannins proviennent du couplage oxydatif d'au moins deux unités galliques d'un gallotannin. Ce couplage conduit à la formation d'un groupement hexahydroxydiphénol (HHDP) chiral. Les principales variations entre les différents type d'ellagitannins proviennent du degré de galloylation, des couplages oxydatifs existants, de la formation de C-glycosides aromatiques et de la polymérisation à travers des couplages oxydatifs C-O (Quideau & Feldman 1996).

Dans le vin, on peut retrouver des ellagitannins comme la vescalagine ou la castalagine (Figure 14) ainsi que des molécules résultants des réactions des ellagitannins avec d'autres composés phénoliques (flavano-ellagitannins) (Puech *et al.* 1999; Jourdes *et al.* 2011; Michel *et al.* 2011). Des teneurs de 10 mg/L et 2 mg/L ont été rapportées dans un vin de Bordeaux ayant subi un élevage en barrique pendant 18 mois (Saucier *et al.* 2006).



Ellagitannin	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Vescalagine	OH	H
Castalagine	H	OH

Figure 14. Exemples d'ellagitannins retrouvés dans le vin.

### 2.2.3. Les stilbènes

Les stilbènes sont des composés phénoliques contenant au minimum deux noyaux aromatiques reliés par une double liaison, formant un système conjugué. Cette particularité leur confère une grande réactivité due à la résonance des électrons sur la totalité de la molécule.

Les stilbènes sont connus pour leurs propriétés antioxydantes vis-à-vis des lipoprotéines de basse densité (LDL). Ils pourraient ainsi jouer un rôle protecteur contre les maladies cardiovasculaires (Frankel *et al.* 1993). On leur attribue aussi des activités chimio-préventives contre le cancer (Jang *et al.* 1997).

Les plus abondants dans le vin sont le *trans*-resvératrol et son dérivé glycosylé, le piceïde, ainsi que les dimères *trans*-viniférine et pallidol (Ribeiro De Lima *et al.* 1999; Landrault *et al.* 2002; Vitrac *et al.* 2005) (Figure 15).

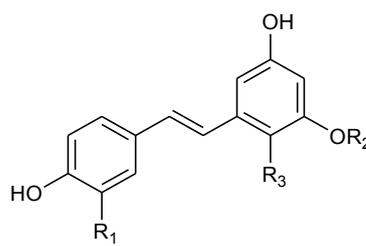
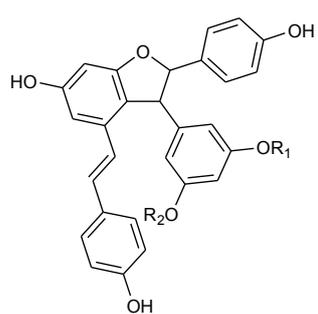
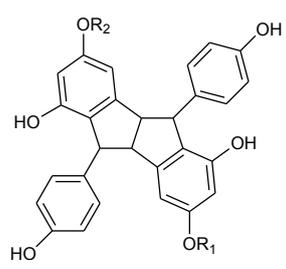
	<b>Stilbènes</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub></b>
	<i>Trans</i> -resvératrol	H	H	H
	<i>Trans</i> -resvératrol-3-O-glucoside (piceïde)	H	Glc	H
	<i>Trans</i> -resvératrol-2-C-glucoside	H	H	Glc
<i>Trans</i> -astringine	OH	Glc	H	
	<b>Stilbènes Dimères</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	
	<i>Trans</i> -ε-Viniférine	H	H	
	<i>Trans</i> -ε-Viniférine-diglucoside	Glc	Glc	
	<b>Stilbènes Dimères</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	
	Pallidol	H	H	
	Pallidol-3-O-glucoside	Glc	H	
	Pallidol-3,3''-glucoside	Glc	Glc	

Figure 15. Structure des stilbènes du vin.

### **2.3. Evolution des composés phénoliques durant le vieillissement du vin**

Lors du vieillissement du vin, de nombreuses réactions se produisent entre ses différents constituants. Parmi ces réactions, la condensation directe entre anthocyanes (A) et flavanols (F), la copigmentation et la condensation F-A ou F-F par l'intermédiaire d'acétaldéhyde (Figure 16) sont les plus importantes.

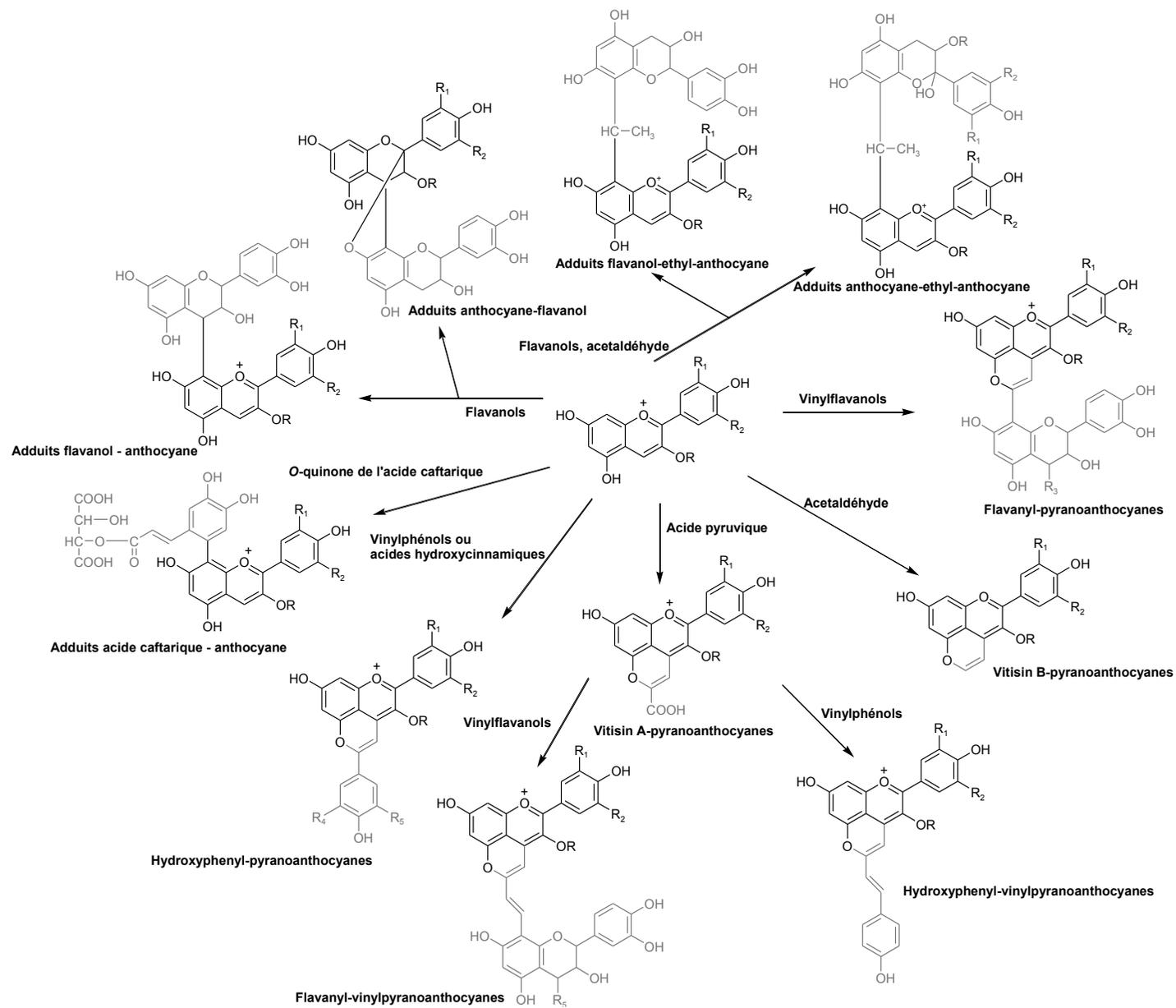


Figure 16 : Réactivité des anthocyanes (adaptée de (Monagas & Bartolomé 2009)).

### **2.3.1. Condensation directe flavanol-anthocyanidine et anthocyanidine-flavanol**

En ce qui concerne les produits de condensation directe F-A ou A-F, leur présence dans le vin a été suggérée par Somers (1971). Depuis, ils ont été très étudiés (Ribéreau-Gayon 1973; Santos-Buelga *et al.* 1995; Vivar-Quintana *et al.* 2002; Monagas *et al.* 2003; Alcalde-Eon *et al.* 2006) et leur structure a été confirmée par RMN (Salas *et al.* 2004a; Salas *et al.* 2004b; Salas *et al.* 2005).

Ces réactions semblent être influencées par le pH et la température du milieu (Malién-Aubert *et al.* 2002; Dueñas *et al.* 2006). La polymérisation peut se poursuivre jusqu'à la formation de polymères de masse moléculaire plus élevée (Ribéreau-Gayon 1973).

### **2.3.2. Condensation flavanol-anthocyanidine et flavanol-flavanol par l'intermédiaire d'acétaldéhyde**

Le vieillissement du vin entraîne des réactions d'oxydation, dont la formation d'acétaldéhyde à partir de l'éthanol en présence de polyphénols (Wildenradt & Singleton 1974).

L'étude de la condensation flavanol-anthocyanine par l'intermédiaire de pont d'éthyle met en évidence la réaction d'acétaldéhyde avec un proton qui va ensuite réagir sur le site 6 ou sur le site 8 du cycle A du flavanol. En milieu acide, un complexe flavanol-carbonium va pouvoir se former pour réagir ensuite sur les sites 6 ou 8 d'une anthocyanine se trouvant sous forme  $AH^+$  (Timberlake & Bridle 1977). Plusieurs études ont montré l'existence de produits de condensation flavanol-éthyle-anthocyanines dans le vin (Guerra & Glories 1996; Atanasova *et al.* 2002b; Mateus *et al.* 2003; Salas *et al.* 2005; Boido *et al.* 2006).

La vitesse de la réaction s'accélère en présence d'oxygène et en milieu acide, à cause de l'augmentation de la formation d'acétaldéhyde dans ces conditions (Atanasova *et al.* 2002a; Boido *et al.* 2006).

La polymérisation des flavanols par des ponts d'éthyle est une conséquence de la réaction de l'acétaldéhyde avec un radical électrophile. Le cation formé réagit sur les sites 6 ou 8 du cycle A du flavanol (Figure 17).

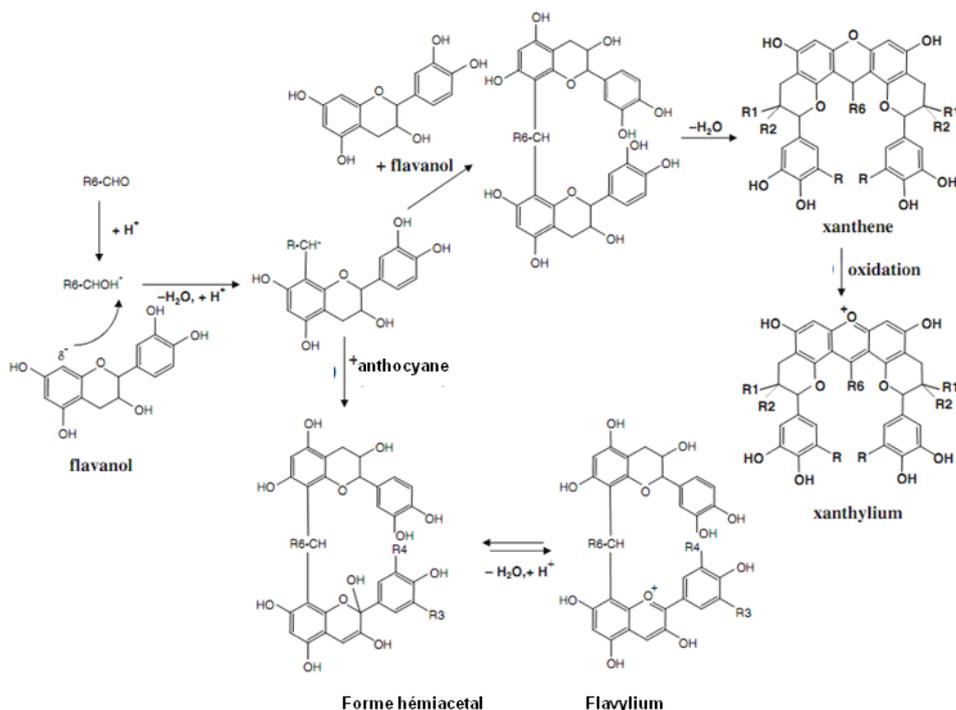


Figure 17. Réactions de condensations par l'intermédiaire acétaldéhyde (adaptée de (Terrier *et al.* 2009b).

Le complexe ainsi formé réagit à son tour avec un sommet négatif d'un autre flavanol (Timberlake & Bridle 1977).

Les produits de polymérisation ainsi formés ont été décrits dans le vin rouge (Saucier *et al.* 1997; Drinkine *et al.* 2007a) ; il a été rapporté que leur concentration augmente lors du vieillissement (Drinkine *et al.* 2007b).

### 2.3.3. Copigmentation

Les différentes formes des anthocyanes et leur couleur peuvent être stabilisées par des phénomènes physico-chimiques, tels que l'auto-association ou la copigmentation intermoléculaire et intramoléculaire, résultant de l'interaction hydrophobe par liaison hydrogène d'un chromophore (anthocyanes sous forme A ou  $AH^+$ ) avec la partie insaturée et électroniquement plane d'un copigment (Brouillard & Dangles 1994).

Ces phénomènes se traduisent par un effet hyperchrome, avec une augmentation de l'intensité d'absorption, et bathochrome, avec le déplacement de la longueur d'onde du maximum d'absorption vers le domaine visible.

La copigmentation intermoléculaire désigne l'association entre deux molécules, l'anthocyanane

et un copigment. Les formes colorées ( $AH^+$ , A) ont des structures assez planes avec une forte délocalisation des électrons permettant un *stacking* avec le copigment.

La formation de ces complexes protège l'anthocyane de l'hydratation, entraînant ainsi une intensification de la couleur due à la stabilisation du cation flavylium (Brouillard & Dangles 1994) (Brouillard & Dangles 1994; Liao, Cai & Haslam 1992; Rein & Heinonen 2004).

La copigmentation intramoléculaire désigne le processus par lequel le copigment et le pigment vont faire partie d'une même molécule (Dangles *et al.* 1993).

Par exemple, dans les anthocyanes coumaroylés et caféoylés, le noyau aromatique de la partie acylée substituant le glucose peut entraîner une stabilisation de la partie anthocyane sous forme flavylium.

Les principaux facteurs qui affectent la copigmentation sont le pH du milieu, la température, ainsi que la concentration et la nature du copigment et du pigment (Mazza & Brouillard 1990). L'effet de copigmentation est plus important à des valeurs de pH entre 3 et 5 et à des températures entre 10 et 15°C (Brouillard & Dangles 1994).

### **3. Les arômes du vin**

« La formation des bouquets est complexe et le passage de l'arôme du vin jeune au bouquet du vin vieux, quelle qu'en soit la nature, est fait de plusieurs phénomènes, successifs ou concomitants ». (Peynaud 1980)

Le bouquet aromatique du vin résulte d'un mélange complexe de nombreux composés volatils et des interactions entre eux ou avec la matrice essentiellement constituée d'eau, d'éthanol, de polyphénols, d'acides gras, de protéines et de polysaccharides. La formation des molécules d'arôme est continue au cours de la vinification et pendant le vieillissement du vin.

Les arômes du vin peuvent être classés en trois familles selon l'origine des composés : arômes variétaux, arômes fermentaires et arômes de vieillissement (Peynaud 1980; Ribéreau Gayon *et al.* 1998)

### 3.1. Arômes variétaux

L'arôme variétal provient du raisin et est responsable en grande partie de la typicité des vins.

Les composés d'arômes variétaux peuvent exister sous forme libre et sont alors directement perceptibles par les récepteurs olfactifs, ou bien, sous forme de précurseurs inodores dans la baie de raisin, dont le clivage en composés odorants intervient au cours des différentes étapes de vendange, de vinification ou de vieillissement.

#### 3.1.1. Arômes libres du raisin

Les arômes libres dans le raisin sont représentés uniquement par trois classes de molécules : les terpénols, dans le cas des cépages muscatés (Ribéreau-Gayon *et al.* 1975), les 2-alkyl-3-méthoxypyrazines notamment pour les vins de Cabernet (Bayonove *et al.* 1975a) et la rotundone (Wood *et al.* 2008), uniquement identifiée dans les raisins et vins de Syrah provenant d'Australie.

Les terpènes rencontrés le plus fréquemment dans le raisin sont des monoterpènes mono ou di-oxygénés. Les espèces mono-oxygénées telles que l' $\alpha$ -terpinéol (squelette cyclique), le linalol, le nérol, le géraniol et le citronellol sont les plus odorants et se situent préférentiellement dans les parties solides des baies (Figure 18).

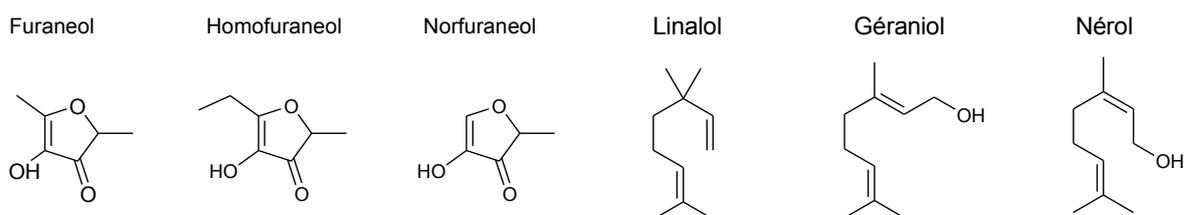


Figure 18 : Terpènes trouvés dans le raisin.

Les opérations de macération favorisent leur extraction dans les moûts. Ils apportent des notes florales typiques des cépages muscatés ou de type Alsacien et Ibérique tels que le Gewürztraminer, l'Alvarinho ou le Loureiro (Guedes de Pinho 1994). Ils sont en général présents dans les vins en quantités supérieures à leurs seuils de perception olfactive, bien que ceux-ci n'aient été mesurés que dans des moûts modèle et non dans des vins modèle.

Dans le cas des vins doux naturels élaborés à partir de Muscat petits grains et de Muscat

d'Alexandrie, le linalol atteint des concentrations importantes sous forme libre (500 à plus de 1000 µg/L), de même que le géraniol (100-400 µg/L) et le nérol (50 à plus de 100 µg/L). Les monoterpènes di-oxygénés sont présents dans diverses variétés de raisin, les plus abondants étant des diols mono-terpéniques, des hydroxylinalols ou des oxydes de linalol.

De façon générale, ces composés sont inodores mais peuvent être impliqués dans des réactions chimiques de réarrangement, d'hydratation et d'oxydation, notamment au cours du vieillissement du vin (Razungles *et al.* 1993).

Les pyrazines sont responsables des odeurs végétales de poivron vert, de pois vert et d'asperge souvent décrites comme négatives (Lacey *et al.* 1991). Identifiées pour la première fois dans des vins de Cabernet Sauvignon (Bayonove *et al.* 1975b), trois pyrazines sont généralement décrites : la 2-méthoxy-3-isobutylpyrazine (IBMP), la 2-méthoxy-3-sec-butylpyrazine et la 2-méthoxy-3-isopropylpyrazine. Leurs teneurs sont légèrement supérieures à leurs seuils de perception olfactive, ces derniers étant variables d'un type de vin à l'autre et généralement de l'ordre du nanogramme par litre.

L'IBMP, quantifiée par dilution isotopique, présente des teneurs comprises entre 3 et 60 ng/L dans les vins de Cabernet Sauvignon (Allen *et al.* 1994; Kotseridis *et al.* 1999) et de Sauvignon Blanc (Lacey *et al.* 1991).

La rotundone, sesquiterpène responsable d'odeurs de poivre noir, grain de poivre ou encore de notes épicées, possède un seuil de perception olfactive de l'ordre de 16 ng/L dans le vin rouge et de 8 ng/L dans l'eau (Siebert *et al.* 2008; Wood *et al.* 2008).

Elle est quantifiée par dilution isotopique (rotundone d5 utilisée comme standard interne) et SPME-GC-MS dans les vins et raisins de Syrah d'origine australienne à des teneurs pouvant atteindre 88 ng/kg.

### **3.1.2. Arômes variétaux libérés à partir de précurseurs présents dans les raisins**

Six groupes de molécules chimiques peuvent être différenciés parmi les arômes variétaux libérés à partir de précurseurs présents dans les raisins.

Le diméthylsulfure (DMS), avec un seuil de perception proche de 25 µg/L, mais très variable en fonction de la matrice, est un produit secondaire du métabolisme azoté de la levure. En effet, il peut être libéré à partir de cystéine, cystine, glutathion ou encore de S-adénosylméthionine durant la fermentation alcoolique.

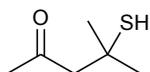
La réduction du diméthylsulfoxyde (DMSO) en DMS, comme elle l'a été rapportée pour la fabrication de la bière, serait envisageable en conditions œnologiques mais la trop faible abondance du DMSO voire son absence dans les moûts, rend impossible cette voie de transformation.

Au cours du vieillissement, les teneurs en DMS dans les vins augmentent et semblent dépendantes de la température de stockage. Par conséquent, l'hypothèse d'une voie de formation autre que fermentaire a été formulée puis validée, qui correspond au clivage de la S- méthyl-méthionine en DMS (Segurel 2004).

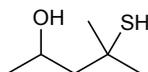
Présent dans les vins à des teneurs variant de 5 à 50 µg/L, le DMS contribue à l'arôme des vins rouges grâce à des odeurs de truffes à fortes teneurs, tandis qu'à plus faibles concentrations, il renforce les notes fruitées (Seigneur *et al.* 1990).

Les thiols variétaux (Figure 19) résultent du clivage, par l'activité  $\beta$ -lyase de la levure, de précurseurs inodores présents dans le raisin sous forme de S-conjugués à la cystéine ou au glutathion.

4-méthyl-4-sulfanylpentan-2-one



4-méthyl-4-sulfanylpentan-2-ol



3-sulfanylhexan-1-ol

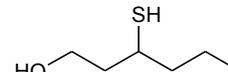


Figure 19 : Thiols variétaux présents dans le vin.

Les phénols volatils présentent des odeurs aux caractéristiques très diverses dont la plupart peuvent être considérée comme des défauts. Le 4-vinylphénol et le 4-vinylgâïacol responsables des odeurs de gouache et de clou de girofle dans les vins, sont produits par la levure *Saccharomyces cerevisiae* à partir des acides coumariques et féruliques, respectivement. Leur formation nécessite une double action enzymatique de la levure de type cinnamyl estérase puis cinnamate décarboxylase.

Le 4-vinylphénol et le 4-vinylgâïacol contribuent positivement à l'arôme des vins tant que leurs teneurs sont inférieures à leurs seuils de perception olfactive : 770 et 440 µg/L respectivement (Guedes de Pinho 1994). Au cours de la conservation du vin, les teneurs en vinylphénols diminuent significativement pour former d'autres espèces : éthoxyéthylphénols et éthylphénols (Dugelay 1995). Ces premiers, résultant de l'addition d'éthanol sur la double liaison vinylique des vinylphénols, ne présentent pas de notes aromatiques aux concentrations trouvées dans les vins. Les éthylphénols sont formés en faibles concentrations

lors de la fermentation malolactique, mais peuvent atteindre de très fortes teneurs lors de la conservation du vin. En effet, la contamination du vin par la levure du genre *Brettanomyces* engendre une forte production de 4-éthylphénol et de 4-éthylgâïacol par réduction enzymatique de la liaison vinyl des vinylphénols (activité enzymatique de type vinylphénol réductase).

A fortes teneurs (> 425 µg/L pour des vins rouges de Bordeaux), les 4-éthylphénol et 4-éthylgâïacol sont responsables d'un défaut aromatique défini par des notes « écurie, animal et cuir » (Chatonnet *et al.* 1992). La formation de ces composés est variable, mais est particulièrement accentuée dans les vins rouges : d'une dizaine de µg/L jusqu'à 6 mg/L (Chatonnet *et al.* 1992). Le 2-éthylphénol et l'alcool benzylique existent sous forme de précurseurs glycosylés dans le raisin, mais leur contribution est très faible par rapport à celle générée lors de la fermentation alcoolique par la levure.

L'oxygène interfère avec les arômes variétaux, en transformant par exemple les composés terpéniques (cas des variétés de raisin muscatés) en oxydes moins aromatiques ou les thiols aromatiques (cas du Sauvignon, du Cabernet Sauvignon, ou du Merlot) en dérivés pouvant présenter des défauts d'odeur.

Les vins blancs oxydés sont décrits avec des descripteurs tels que caramel (par ex. : vanilline, furanéol), fruit trop mûr, pomme écrasée (par ex. : éthyl-2-méthyl butyrate), boisé (par ex. : furfural, eugénol), rance (par ex. : acide hexanoïque), miel (par ex. : phénylacétaldéhyde) ou légumes cuits (Escudero *et al.* 2002).

De façon similaire, l'oxydation des composés soufrés négatifs formés par les levures (H<sub>2</sub>S, méthanthiol) élimine leurs caractères déplaisants (odeurs d'ail, de chou, d'œuf pourri). Dans les élevages de type oxydatif (utilisés pour beaucoup de vins doux naturels, mais aussi pour les vins de Porto), gardés pendant de nombreuses années dans des récipients en vidange, parfois exposés en plein soleil, on observe la formation d'arômes caractéristiques de « rancio » (aldéhydes et cétones). Ce type d'évolution est rejeté pour l'ensemble des autres vins. Dans le cas d'une oxygénation exagérée, les arômes du vin sont irréversiblement altérés pour laisser place à des arômes d'oxydations tels que l'éthanal.

Les composés en C6 de type hexènal et hexanal, sont formés durant l'élaboration des moûts par l'action d'activités enzymatiques de type lipase, lipoxygénase et alcool déshydrogénase sur des acides gras insaturés tels que l'acide linoléique et linoléïque. Du fait de leur mécanisme de formation, les composés en C6 sont classiquement désignés comme des espèces pré-fermentaires, bien qu'une faible partie soit d'origine variétale : identification de dérivés glycosylés dans les baies de raisin. Via l'activité alcool déshydrogénase du raisin, les

alcools correspondants tels que l'hexénol ou l'hexanol sont formés dans les moûts. Les composés en C6 sont responsables d'odeurs herbacées (herbe coupée) qui après fermentation, s'estompent par formation des alcools correspondants, dont les seuils de perception olfactive sont supérieurs aux concentrations effectivement rencontrées.

Le furanéol (2,5-diméthyl-4-hydroxy-(2H)-furan-3-one) est caractéristique des odeurs de caramel ou de fraise selon qu'il est présent dans les vins à fortes ou à faibles concentrations (Rapp *et al.* 1980). Les vins issus de vignes américaines et de leurs hybrides sont très riches en furanéol (> 10 mg/L), dépassant ainsi son seuil de perception olfactive (30-300 µg/L selon la matrice) (Blaise 1998). Dans les vins (*Vitis vinifera*), le furanéol serait issu du métabolisme des sucres. Bien que des arguments militent pour sa présence dans le raisin (Guedes de Pinho & Bertrand 1995), aucune identification formelle d'un précurseur glycosidique n'a été démontrée.

Un homologue du furanéol, l'homofuranéol, a été identifié dans divers vins de Merlot et de Cabernet Sauvignon (Kotseridis 1999) puis de Grenache rosé comme exhausteur de l'arôme du fruit en synergie avec le furanéol. Le mécanisme de formation de l'homofuranéol reste inexplicé à ce jour.

## **3.2. Arômes fermentaires**

Les arômes issus de la fermentation sont généralement divisés en quatre catégories : alcools supérieurs, acides gras à nombre pair de carbones, esters et composés soufrés.

### **3.2.1. Alcools supérieurs**

La production de ces composés est étroitement liée au métabolisme azoté et implique des voies de régulation complexes. Quantitativement, les principaux alcools supérieurs sont les 2- et 3-méthylbutanol, le propanol, le 2-méthylpropanol, le butanol, le pentanol, le 2-phényléthanol, le 3-méthylthiopropanol, le tyrosol et le tryptophol. Globalement, les alcools supérieurs sont peu favorables à l'arôme du vin, à l'exception du 2-phényléthanol qui apporte des notes florales. De façon générale, le ralentissement de la fermentation alcoolique par une diminution de la température, de faibles valeurs de pH du moût, une forte teneur en ions ammonium ou un débouillage poussé limitent la formation des alcools supérieurs par la levure.

### 3.2.2. Acides gras à nombre pair d'atomes de carbone

Cette famille se compose d'acides gras à courte chaîne (C2 à C10) qui sont produits par la levure durant la fermentation alcoolique lors du métabolisme des lipides.

Dans le vin, seuls les acides gras ne comptant que 10 atomes de carbone au maximum sont les plus abondants, car ils parviennent à traverser la membrane cellulaire levurienne. Tout comme les alcools supérieurs, les acides gras contribuent négativement à la qualité aromatique des vins. Leurs concentrations dans les vins ne dépassent que très rarement leur seuil de perception, mais ils semblent nécessaires au bon équilibre de l'arôme fermentaire. L'acide acétique représente près de 95% de l'acidité volatile produite par la levure, avec des teneurs moyennes dans le vin de l'ordre de 250 mg/L avant fermentation malolactique, concentration supérieure à son seuil de perception. Malgré son odeur de vinaigre, l'acide acétique est nécessaire à l'arôme du vin, et des concentrations comprises entre 200 et 700 mg/L semblent être optimales.

### 3.2.3. Esters

Trois classes d'esters, issus de la fermentation alcoolique, peuvent être distinguées. Le premier groupe correspond aux esters éthyliques d'acides gras linéaires qui sont associés au métabolisme des lipides. Les deux autres groupes dépendent du métabolisme de l'azote : ce sont les esters éthyliques d'acides gras ramifiés ou hydroxylés et les acétates d'alcools supérieurs. Ces esters sont formés par la levure à partir des acyl-S-CoA et des alcools correspondants (Antalick, 2010).

Les esters contribuent pour la plupart à l'arôme des vins jeunes, auxquels ils apportent des notes florales et fruitées (Guth 1997). Quatre esters éthyliques participent particulièrement à l'arôme des vins jeunes : le butanoate d'éthyle, l'hexanoate d'éthyle, l'octanoate d'éthyle et le décanoate d'éthyle. Ces esters sont à l'origine de notes fruitées agréables, alors que l'acétate d'éthyle reste difficilement perçu pour des teneurs de l'ordre de 100 mg/L (Bertrand *et al.* 1995). Parmi les acétates d'alcools supérieurs, seuls les acétates de 2- et 3-méthylbutyle, ainsi que de 2-phényléthyle donnent des notes fruitées et florales très caractéristiques aux vins (Guth 1997).

Enfin, certains esters ramifiés tels que le 2-méthylpropanoate, les 2- et 3-méthylbutanoate d'éthyle semblent avoir un rôle important dans l'arôme des vins (Pineau *et al.* 2010). De façon générale, la contribution des esters est dépendante du type de vin et implique des effets de synergie (Ferreira *et al.* 1995).

Au cours du vieillissement, les teneurs en esters éthyliques à nombre pair de carbone semblent diminuer, alors que celles des esters ramifiés restent stables ou augmentent (Kotseridis 1999).

### 3.2.4. Composés soufrés

En fin de fermentation, le vin renferme divers composés soufrés issus du métabolisme du soufre et de l'azote : le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de soufre, le sulfure de carbone, le disulfure de carbone ainsi que les méthyl-, éthylthio-, disulfures et thioéthers correspondants (Figure 20).

En fonction de leur point d'ébullition (inférieure à 90°C), les composés soufrés sont dits soit « légers » et sont souvent associés à des défauts d'odeurs (réduit, œuf pourri) (Mestres *et al.* 2000) soit « lourds ou supérieurs » et participent à l'arôme de façon plus complexe (Lavigne *et al.* 1998).

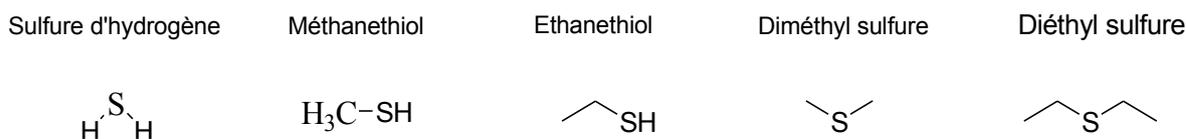


Figure 20 : Composés sulfurés légers retrouvés dans le vin.

Les composés soufrés légers (sulfure d'hydrogène, dioxyde de soufre, sulfure et disulfure de carbone puis méthyl- et éthyl- mercaptans, thioacétates, sulfures et disulfures) n'apportent pas de défaut d'arôme en fin de fermentation tant que leurs concentrations n'excèdent pas quelques µg/L, valeur proche de leurs seuils de détection (Rauhut & Kuerbel 1994) (Tableau 2).

Tableau 2 : Seuils de perception et descripteurs des certains composés soufrés légers.

Composé	Seuil de perception, ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Descripteurs
H <sub>2</sub> S	0.1 - 150	Œuf pourri
Métanethiol	0.3	Choux cuit, putrefaction
Etanethiol	1.1	Onion, caoutchouc, ail
Sulfure de diméthyle	10 - 160	Asperge, choux
Disulfure de diméthyle	20 - 45	Ail
Sulfure de diéthyle	0.93 - 98	Ail

Sous l'influence de divers facteurs, dont les principaux sont la souche de levure, la température de fermentation, la turbidité du moût, les teneurs en azote assimilable, en vitamines, en sulfates et sulfites du moût, les teneurs de ces composés sont modulées et peuvent donner lieu à des défauts aromatiques.

La production de sulfure d'hydrogène, indispensable à la levure, est basée sur la réduction des sulfates à partir soit de sources inorganiques telles que les sulfites, le SO<sub>2</sub> ou les sulfates soit de sources organiques de type cystéine et glutathion.

Les composés soufrés supérieurs tels que le 2-méthylthioéthanol, le 2-mercaptoéthanol, le 3-méthylthiopropanol et leurs dérivés sont soit issus du métabolisme de la cystéine, soit du métabolisme de la méthionine et de l'homométhionine.

A l'exception du 3-méthylthiopropanol et de la N-(3-méthylthiopropyl)-acétamide, dont les concentrations peuvent dépasser le milligramme par litre, les teneurs des autres composés soufrés supérieurs sont inférieures à 0.1 mg/L, valeur correspondant à leur seuil de perception.

D'autres espèces soufrées telles que le benzylthiol, le 2-furanméthanethiol et le 3-mercaptopropionate ont été identifiées dans des vieux vins de Champagne, ainsi que dans divers cépages et possèdent des seuils de perception très faibles. Ils contribuent à l'arôme des vins au travers de notes empyreumatiques.

### 3.3. Arômes de vieillissement

Durant l'élevage et le vieillissement, diverses réactions chimiques modifient l'arôme du vin. Tout d'abord, l'hydrolyse de composés fermentaires tels que les esters est responsable de la modification des notes fruitées du vin. Ensuite, les composés variétaux de type monoterpénols et C13-norisoprénoïdes subissent des transformations chimiques produisant des molécules odorantes telles que les isomères du vitispirane (eucalyptus et camphre), la  $\beta$ -damascénone (exhausteur du fruité, rose et fleur exotique) ou le 1,1,6-triméthyl-1,2-dihydronaphtalène (TDN : odeur de pétrole) (Figure 21). Ce dernier est notamment présent dans des vieux vins de Riesling aux notes marquées de kérosène.

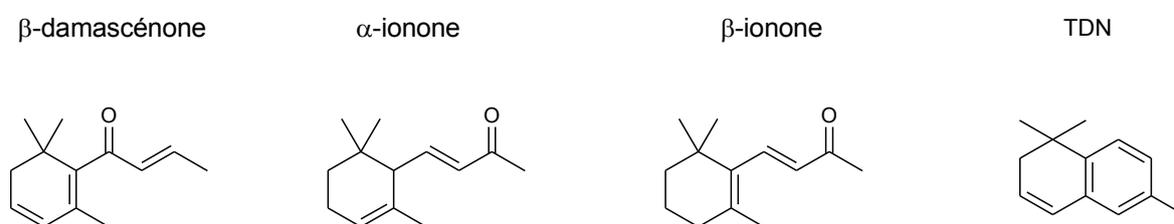


Figure 21 : Composés variétaux C13-norisoprénoïdes du vin.

Au cours de l'élevage en fût, les substances volatiles du bois diffusent dans le vin avec des cinétiques différentes suivant les composés chimiques, mais également en fonction de l'origine botanique et géographique du bois de chêne et de la fabrication et de l'utilisation des barriques. Parmi les molécules volatiles extractibles figurent les composés à structure gäiacyl et syringyl, les furannes et pyranes substitués, des  $\gamma$ -lactones, des composés norisoprénoïdes, des pyrazines et des pyridines. Ainsi, des phénols volatils tels que le gäiacol, le 4-méthylgäiacol sont responsables des odeurs de bois brûlé. D'autre part, le 4-propylgäiacol, le 4-éthyl-2,6-diméthoxyphénol, l'eugénol, des phénylcétones telles que la butyrovanilline ou encore des aldéhydes comme la vanilline et le syringaldéhyde sont également extraits du bois au cours du vieillissement en barrique.

Les molécules de la famille des  $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactones sont sélectivement extraites du bois de chêne et contribuent également aux notes boisées (odeur de noix de coco) (Figure 22).

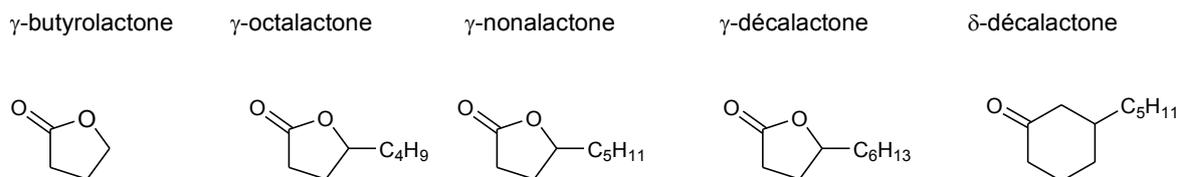


Figure 22 : Lactones retrouvés dans le vin après stage en barrique.

La formation d'aldéhydes tels que le furfural, le 5-méthylfurfural et le 5-hydroxyméthylfurfural est provoquée par brûlage du bois. Enfin, dans le cas de fermentations alcooliques et/ou malolactiques conduites en barriques, la formation du 2-furanméthanethiol est responsable d'odeur de café grillé dans le vin.

Dans des conditions spécifiques d'élevage, notamment sous voile de levure, le sotolon (3-hydroxy-4,5-diméthyl-2-(5H)-furanone) est présent à des teneurs élevées dans des vins de Xérès, Tokay de Hongrie et Vin Jaune du Jura et de façon plus anecdotique dans des vins blancs issus de vendanges botrytisées (5 à 20  $\mu\text{g/L}$ ), dans les vins de paille (6 - 51  $\mu\text{g/L}$ ) et dans les vins doux naturels de Grenache (Figure 23).

Sotolon

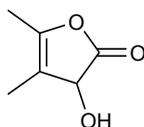


Figure 23 : Structure chimique du sotolon.

Le sotolon apporte des odeurs rappelant la noix ou le curry et possède un seuil de perception faible de l'ordre de 10  $\mu\text{g/L}$ . Les Vins Jaunes, très typés par leur odeur de noix, peuvent renfermer des teneurs en sotolon supérieures à 350  $\mu\text{g/L}$ . Au cours du vieillissement sous voile de levure, la concentration en sotolon augmente et peut dépasser 1  $\text{mg/L}$  pour des vins de plus de 20 ans. Le sotolon se forme par aldolisation de l'acide  $\alpha$ -cétobutyrique et de l'acétaldéhyde.

### 3.4. Transfert des composés volatils à travers l'emballage

Bien que les molécules responsables des sensations aromatiques et gustatives soient des constituants minoritaires des produits alimentaires, de petites modifications de leur concentration brute ou de leur teneur relative (déséquilibre aromatique) peuvent produire des changements détectables pouvant modifier la perception du consommateur.

Il a été montré qu'un panel expérimenté et indépendant ne peut pas distinguer de différences entre un jus d'orange stocké à 4°C pendant 24 semaines en bouteilles de verre et celui stocké en emballage carton laminé avec du PEBD malgré 50% de sorption de d-limonène (Pieper *et al.* 1992).

Il a également été montré que la qualité sensorielle, jusqu'à 40% d'absorption du d-limonène, d'un jus de fruit stocké en bouteille de verre au contact de bandelette de LDPE pendant un mois à 20°C n'était pas affectée. L'apparition de produit d'oxydation du d-limonène qui entraîne une dégradation aromatique du jus a lieu lors des étapes initiales du stockage ; en étant absorbé dans le polymère, le limonène est donc protégé de l'oxydation. Dans ce cas là, une telle sorption peut donc améliorer le profil aromatique d'un jus d'orange commercial puisqu'il élimine temporairement le limonène, précurseur de goûts indésirables (van Willige *et al.* 2003). Mais ce cas est assez rare et généralement la sorption de composé d'arôme est néfaste pour le profil aromatique du produit.

La réactivité des composés d'arômes dans la matrice alimentaire peut altérer leur transfert à travers l'emballage et donner lieu à un phénomène de compétition entre leur dégradation (par oxydation par exemple) et leur sorption (Ducruet *et al.* 2001, van Willige *et al.* 2002b). Un tel phénomène de compétition peut avoir un rôle positif sur la qualité de l'aliment en sorbant les mauvaises odeurs issues de produits de dégradation, tel que l' $\alpha$ -terpinéol dans le jus d'orange (Ducruet *et al.* 2000).

Les phénomènes pouvant modifier la qualité sensorielle d'un produit et leur interrelation sont complexes et ne sont pas toujours prédictibles. Il existe peu d'études scientifiques sur le vin, son conditionnement en plastique étant récent. Muratore *et al.* (2005) ont cependant décrit des phénomènes de sorption dans des films de PE à 20°C de composés d'arôme contenus dans le vin tels que l'acétate d'amylole, le 3-méthyl-1-butanol, l'hexanoate d'éthyle, l'octanoate d'éthyle, le succinate de diéthyle, le décène-9-oate d'éthyle, le décanol, le méthyldecanoate d'éthyle et le phényl éthanol. Cette sorption a lieu dès 30 jours de contact entre le vin et le film.

## 4. L'oxygène dans le vin

La première approche scientifique concernant l'influence de l'oxygène dans le vin remonte à Pasteur, qui a été le premier à considérer son rôle dans la conservation et vieillissement du vin (Pasteur 1866). Des travaux postérieures (Ribéreau-Gayon 1963, Rossi & Singleton 1966, Singleton & Kramlinga 1976, Cilliers & Singleton 1989) ont associé les phénomènes d'oxydation à des composés du vin, notamment des composés phénoliques. D'autres études se sont focalisées sur les effets de l'oxygène au niveau moléculaire, en essayant de comprendre les mécanismes subjacents au phénomène d'oxydation (Es-Safi *et al.* 2000, Elias & Waterhouse 2010, Nikolantonaki *et al.* 2010, Gislason *et al.* 2011). Cependant, la complexité du milieu et le grand nombre de variables qui interviennent dans les réactions d'oxydation font comprendre que un long chemin est encore à parcourir avant d'élucider complètement ce genre de mécanismes.

La dissolution de l'oxygène de l'air dans le vin entraîne des modifications de ses caractères organoleptiques. Les processus d'oxydation affectant les composés phénoliques peuvent être responsables de changements de la couleur et de la flaveur. En plus,

### 4.1. L'exposition du vin à l'oxygène lors de la conservation en bouteille

L'oxygène dissous dans les vins peut être quantifié par de nombreuses méthodes, tels que l'oxymétrie, Parmi les plus courants

Lorsqu'un gaz est mis en contact avec une phase liquide, il y diffuse progressivement jusqu'à ce qu'un état d'équilibre entre les deux phases s'établisse. La dissolution d'un gaz est caractérisée par sa pression partielle et dépend de la température. La pression partielle d'un gaz dissous dans un liquide est la pression exercée par ce gaz sur la surface du liquide pour maintenir un certain niveau de dissolution du gaz à l'équilibre. La pression partielle de l'oxygène à l'équilibre dans l'eau ou dans le vin saturé d'air est de 188 hPa, à 20°C et à la pression normale (Moutounet & Mazauric 2001). Si la phase liquide est surmontée d'oxygène pur à la place de l'air, la pression partielle dans le liquide sera environ cinq fois plus grande. En effet, la concentration du gaz dissous dans la phase liquide est proportionnelle à la pression partielle de ce gaz dans la partie gazeuse. Pour connaître la concentration molaire en oxygène dissous, il faut disposer du coefficient de solubilité pour la

température et la pression auxquelles les mesures d'oxygène ont été réalisées. Celui-ci est donné par la loi de Henry (Equation 2).

$$C^* = H P_{O_2} \quad (2)$$

où  $C^*$ , la concentration de l'oxygène à l'équilibre,  $P_{O_2}$ , la pression partielle de l'oxygène et  $H$ , la constante de Henry pour l'oxygène.

La teneur en oxygène dissous dans un milieu liquide est généralement mesurée à l'aide d'un oxymètre.

Pour les gaz peu solubles, comme l'oxygène,  $H$  est très grand puisque  $C^*$  est faible. La solubilité de l'oxygène dans le vin saturé en air à température ambiante et à la pression atmosphérique est de l'ordre de 8.4 mg/L. Elle croît avec la pression pour atteindre 15 mg/L sous 1.5 bar.

La température a également un impact sur la solubilité de l'oxygène qui augmente lorsque la température diminue. Ainsi, la constante de Henry est fonction de la température et présente un maximum (qui correspond au minimum de solubilité) qui est fonction du gaz : vers 100 °C pour l'oxygène.

La solubilité de l'oxygène peut également être calculée à partir d'algorithmes, le plus fiable étant celui de Benson (Benson & Krause, 1984), qui est utilisé en océanographie.

Enfin, la vitesse de dissolution du gaz dans la phase liquide dépend de la surface de contact gaz-liquide. Plus la surface est grande, plus la vitesse de solubilisation augmente. La vitesse de solubilisation de l'oxygène de l'air dans un milieu aqueux dépend principalement de la convection et de la diffusion. Cependant, il ne faut pas oublier le transfert de matière dans la phase liquide qui dépend principalement de la température et du degré de turbulence et qui équivaut à une résistance au transfert.

Moutounet et Mazauric (2001) ont constaté que l'ampleur des phénomènes d'oxydation au cours du stockage et de l'élevage des vins dépend du rapport de la surface du vin au contact de l'air par rapport au volume du récipient. Plus le volume de la cuve est grand, plus les phénomènes d'oxydation sont réduits. Les échanges gazeux sont optimaux en barriques. Cependant, même si les possibilités de dissolution de l'oxygène sont plus grandes en barrique qu'en cuve, la teneur en oxygène dissous dans les vins est du même ordre de grandeur dans les deux cas : 20-50 µl/L (Moutounet & Mazauric 1999).

L'oxygène dissous dans les vins est progressivement consommé par divers substrats. Un vin saturé en air consomme l'oxygène présent en quelques jours. La vitesse de consommation

dépend de la température. Plus la température est élevée, plus la consommation est rapide : 25 jours à 13°C et 3 jours à 30°C pour un vin rouge (Ribéreau- Gayon & Peynaud 1961).

Si l'air est renouvelé ou si le vin est traité par de l'oxygène, la consommation de l'oxygène continue. En effet, la capacité totale d'absorption des vins est très élevée. Elle est comprise entre 80 mg/L pour les vins blancs et 800 mg/L pour les vins rouges riches en composés phénoliques (Singleton 1987).

L'oxygène apporté lors de l'élevage, même en présence de SO<sub>2</sub> libre, provoque une brusque augmentation des populations de bactéries lactiques et acétiques, d'où des risques d'altération. L'action de l'oxygène sur la couleur et les tanins est observée depuis toujours. Il y a d'abord augmentation de l'intensité colorante, mais aussi de la teinte évoluant des nuances vertes aux nuances orangées tuilées. La fraction jaune de la couleur des vins provient de l'oxydation d'autres phénols que les tanins – les flavonols – puis de leur polymérisation en molécules plus grosses. Les (petites) formations d'éthanal, par oxydation de l'éthanol, accentuent l'ensemble de ces phénomènes.

Généralement, l'oxydation poussée est défavorable à la qualité des vins, tandis qu'une dissolution lente et continue, comme c'est le cas dans l'élevage des vins en barriques, joue un rôle positif (Ribéreau-Gayon 1933).

## 5. Les obturateurs

Le bouchage traditionnel des vins tranquilles fait appel au bouchon en liège naturel depuis plus d'un siècle. Les propriétés d'élasticité et d'étanchéité du liège en font un matériau de bouchage remarquable. Ces propriétés ont été exploitées depuis fort longtemps. Des amphores bouchées avec du liège, datant du Vème siècle avant J-C, ont été découvertes dans le bassin méditerranéen, en Grèce, en Italie et en Egypte. C'est dans la deuxième moitié du XVIIème siècle que l'innovation déterminante de l'utilisation du liège comme système de bouchage a eu lieu.

Les deux événements qui ont révolutionné les pratiques de commercialisation du vin sont, d'une part, l'utilisation des bouteilles en verre en Europe pour la garde et le transport des liquides, et d'autre part, la découverte du bouchon de liège. Cette découverte a été attribuée à Dom Pérignon (1638-1715), cellier bénédictin français de l'abbaye de Hautvillers en Champagne, qui, en mettant au point le processus de champagnisation, remplace le système

de bouchage de l'époque (bondons de bois enveloppés de feuilles de chanvre huilées) par des morceaux (bouchons) de liège.

La mise au point de produits techniques toujours à base de liège, tels que les bouchons composites ou agglomérés, a ouvert les portes aux alternatives techniques et économiques des bouchons classiques. Les bouchons synthétiques à base de polymères plastiques sont apparus à la fin des années 50 mais leur utilisation a été plus remarquable surtout à partir des années 90.

L'utilisation de ces types de bouchons s'est développée essentiellement dans le but d'éliminer les défauts olfactifs dits « goût de bouchon » provoqués, entre autres par la migration vers le vin du 2,4,6-TCA, à partir du bouchon en liège.

Les dernières décennies du XXème siècle ont vu apparaître encore un nouveau type d'obturateur pour le vin, les capsules à vis.

## 5.1. Bouchons en liège

Le liège est formé par l'écorce d'un chêne particulier, le chêne-liège *Quercus suber* qui jouit de la particularité à reconstituer son écorce après enlèvement. Le liège est un tissu végétal composé de cellules mortes hexagonales. Leurs espaces intercellulaires sont remplis d'air, ce qui lui confère une densité extrêmement faible. Les propriétés d'élasticité et d'étanchéité du liège en font un matériau de bouchage remarquable.

Actuellement, le bouchon contribue à la conservation et à la bonification du vin en bouteilles et participe à la qualité du produit. Son rôle principal est d'assurer l'étanchéité de la bouteille en respectant les qualités organoleptiques des produits.

L'industrie traditionnelle du bouchon a subi plusieurs modifications dans le but d'améliorer l'homogénéité des produits finis et d'augmenter la productivité. Ainsi la production actuelle du bouchon requiert plusieurs étapes de production.

1. Ecorçage ou démasclage : le cycle d'exploitation du chêne liège commence tout d'abord par l'écorçage. Une première étape de sélection du produit initial est effectuée dans les subéraies. La levée du liège s'exécute manuellement selon une pratique traditionnelle à l'aide d'une hachette spéciale très tranchante. D'abord deux profondes entailles horizontales sont pratiquées, l'une à la base du tronc et l'autre en haut, puis deux entailles verticales. Les plaques de liège sont enlevées avec le manche de la hachette. Les

entailles pratiquées au cours de cette étape doivent être précises, car des lésions dues à une mauvaise manipulation peuvent compromettre la qualité du produit et causer à long terme la mort de l'arbre.

2. Triage et séchage : les planches de liège sont empilées à l'air libre pendant 6 à 12 mois afin de permettre au liège de s'affiner par oxydation.
3. Bouillage : cette étape s'effectue pendant 45 à 90 minutes dans de l'eau. Ce nettoyage permet d'éliminer une partie des substances hydrosolubles du liège (en particulier les composés phénoliques du liège), d'augmenter son épaisseur, de réduire sa densité et d'améliorer sa souplesse.
4. Stabilisation : les plaques sont ensuite stabilisées pendant 2 à 4 semaines dans un lieu où l'aération et l'humidité sont réglables. Cette opération permet aux planches de s'aplanir ; le liège sèche pour atteindre la consistance permettant la découpe.
5. Sélection du liège et stockage : le liège subit un tri. Les planches qui ne correspondent pas au calibre et à la qualité souhaitée sont éliminées.
6. Deuxième bouillage : le liège commercialisé à l'état de planches est bouilli une seconde fois, pendant environ 30 minutes, pour le rendre malléable
7. Tubage : le liège sélectionné est coupé en bandes d'une longueur équivalente à la hauteur du futur bouchon à l'aide d'un appareil à lame tubulaire.
8. Triage : après l'étape de tubage, les bouchons sont généralement triés manuellement. Le tri permet d'éliminer les défauts rédhibitoires (excès de porosité, dimension non conforme, tâches jaunes, galeries d'insectes, etc.) et de classer les bouchons jugés acceptables en 7 qualités allant de 0 à 6 (6 étant la meilleure qualité).
9. Lavage : cette étape a pour but de nettoyer et de désinfecter le bouchon. Le procédé traditionnel de lavage au chlore, suivi d'un bain d'acide oxalique, est déconseillé, les résidus de ces produits pouvant être en partie responsables de la présence de chloroanisoles, à l'origine d'altérations organoleptiques du vin. Les industriels utilisent désormais un lavage au peroxyde d'hydrogène ou à l'acide peracétique. Le lavage ne doit pas laisser de résidus peroxydiques supérieurs à 0.2 mg par bouchon, sur produit fini prêt à l'emploi. Les lavages à l'acide sulfamique ou au métabisulfique sont aussi admis. Ils présentent néanmoins l'inconvénient de ne pas agir sur tous les micro-organismes.
10. Coloration : par un souci purement esthétique le liège subit parfois une coloration. Un seul colorant est actuellement autorisé. Il s'agit d'un produit de synthèse, le jaune orangé S (E110, selon le code CEE).
11. Séchage : il s'effectue au four, au soleil ou en chambre ventilée à hygrométrie contrôlée, et doit aboutir à une humidité finale des bouchons comprise entre 4 et 8%.

Le liège du chêne *Quercus suber* est une substance très complexe. L'étude de sa composition chimique a été menée au cours de nombreux travaux qui ont conduit à des résultats parfois contradictoires. La plupart des constituants du liège ne sont accessibles qu'après dépolymérisation et les résultats sont fortement liés aux procédés utilisés. Les constituants du liège sont présents à des proportions qui varient selon l'âge et l'habitat du chêne liège. Il est cependant admis que le liège est notamment constitué d'environ 40% de subérine, 22% de lignine, 20% de polysaccharides et de 18% de composés divers, parmi lesquels les cires, la matière minérale et l'eau (Lopes et al. 2001).

### **5.1.1. Les défauts organoleptiques liés aux bouchons en liège**

Les opérations du contrôle de suivi de la qualité du bouchon mettent en évidence une importante proportion de vins qualifiés de « bouchonnés » ou de « moisés » parmi les échantillons non conformes. D'après les résultats d'un projet baptisé Quercus et mené en 1996, 0.5 à 7% des vins analysés présentaient ce défaut. Cela engendre des pertes économiques considérables dans la filière vitivinicole mondiale, estimées à 10 milliards de dollars par an (Fuller 1995 ; Pereira et al. 2000).

La problématique du « goût de bouchon » est complexe, car ce terme peut englober plusieurs odeurs aux nuances différentes de moisi, terreux, champignon et brûlé. Chacune de ces nuances peut provenir de sources de contaminations variées (Rapp, 1993).

Plusieurs études ont été menées afin de caractériser et d'identifier les molécules volatiles indésirables responsables des mauvais goûts dans le vin causés par les bouchons en liège. Certaines études remontent au début du XXème (Bordas, 1904).

Les microorganismes utilisant le liège comme substrat sont très souvent mis en cause dans certains cas de « goût de bouchon » à nuance moisi, croupi ou terreux. De nombreux microorganismes se trouvent seuls ou en cortège, à la surface des bouchons comme en profondeur, dans les zones lenticellaires ou en dehors des espaces lenticellaires (Riboulet et al. 1986). La contamination débute sur l'arbre. Il y a ensuite implantation d'une flore secondaire, d'abord lors du stockage des planches de liège et des bouchons, puis sur les bouteilles lors du séjour en cave. Cette flore n'est donc pas limitée ou uniforme, elle évolue au cours du temps. Une succession de souches d'origines différentes se développe selon le substrat liège, l'hygrométrie et la température ambiante. Leur présence sur le liège est depuis longtemps démontrée. La microflore du liège est surtout constituée de moisissures dont l'équipement

enzymatique est capable de métaboliser les différents constituants du liège et de produire des molécules volatiles qui peuvent jouer un rôle en agissant seules ou en interagissant avec des composants du vin.

La présence des microorganismes sur le liège n'entraîne pas obligatoirement l'apparition de mauvais goûts, cependant, la microflore du bouchon est un facteur de risque de leur apparition (Alvarez- Rodriguez et al. 2003).

### **5.1.2. Les molécules volatiles impliquées dans le « goût de bouchon »**

Les molécules volatiles impliquées dans les mauvais goûts du vin causés par le bouchon appartiennent à diverses familles chimiques telles que les alcools et cétones (octen-3-ol et octen-3-one), les terpènes (méthyl-isobornéol et géosmine), les pyrazines (2-méthylthio-3-éthylpyrazine), les phénols (gaïacol) et enfin les anisoles (2,4,6-trichloroanisole et le 2,3,4,6-tétrachloroanisole).

## **5.2. Bouchons synthétiques**

Les bouchons synthétiques sont constitués par des résines de polymères, tels que le polyéthylène (PE), les élastomères thermoplastiques (styrène, butylène), l'éthylène ou l'acétate de vinyle (EVA).

Ils sont normalement obtenus par moulage sous injection ou par extrusion. Les bouchons synthétiques co-extrudés ont une partie externe qui protège la structure cellulaire centrale et qui contribue à obtenir une certaine élasticité.

## **5.3. Capsules à vis**

Les capsules à vis utilisées pour l'embouteillage du vin sont composées d'une coque d'aluminium vernie qui comprend différents types de joints selon le niveau d'étanchéité désiré. Ce joint est composé de deux parties, une âme centrale en PE expansé et 1 ou 2 pellicules barrières dont la composition est variable. Les joints du type saran, plus étanches, sont composés par des couches de PE expansé, de Kraft blanc, d'étain et du PVDC (Figure 24).



Figure 24.. Structure du joint saran

Les joints du type saranex sont constitués par deux couches de PE intercalé par du PVDC, disposés des deux faces de l'âme (Figure 25).



Figure 25. Structure du joint saranex.

Le bouchage à vis requiert du matériel d'embouteillage spécifique et aussi des bouteilles avec des bagues BVP ou BVS (Figure 26).

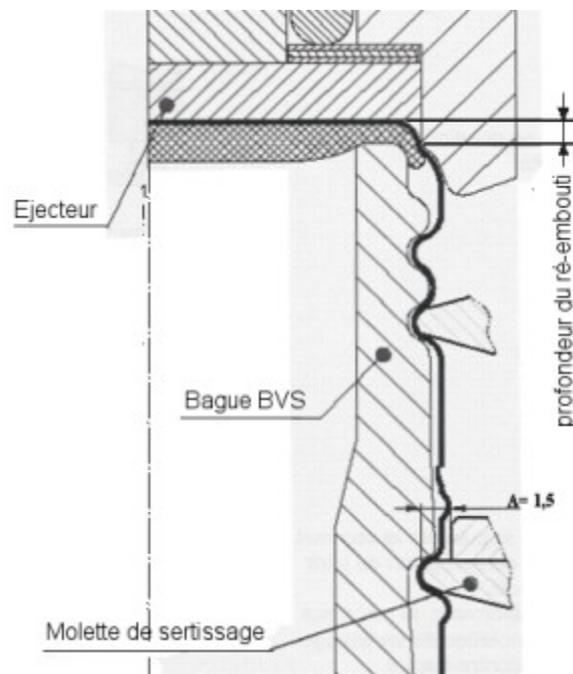


Figure 26 : Schéma illustratif d'une bague BVS.

# Chapitre 2

---

## Matériel et Méthodes

## 1. Introduction

Le matériel et les méthodes décrites dans ce second chapitre reflètent la diversité des procédés adoptés tout au long de cette étude. D'une part, l'analyse des composés non volatils du vin, notamment les composés phénoliques, a requis l'utilisation de techniques comme la chromatographie liquide (LC), la spectrométrie UV-Vis, la fluorimétrie ainsi que la spectrométrie de masse (MS) ; d'autre part, le dosage des composés aromatiques a exigé l'emploi de différentes techniques de séparation telles que la chromatographie en phase gazeuse (GC) avec détection par spectrométrie de masse ou par photométrie de flamme (FPD). De nombreux protocoles d'extraction et de purification ont également été utilisés.

La description des méthodes comprend non seulement celles qui ont pu être mises au point durant cette thèse mais également, de façon plus succincte, les techniques mises au point et validées dans les différents laboratoires où ces travaux ont eu lieu.

## 2. Solvants et réactifs

L'eau utilisée a été distillée avant d'être purifiée en utilisant un système Milli-Q (Milipore, Bedford, USA). Les réactifs et solvants utilisés, de qualité HPLC, proviennent de Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France), Extrasynthèse (Genay, France), Prolabo-VWR (Fontenay-sous-Bois, France), Interchim (Montluçon, France), Polyphenols Laboratories AS (Norvège) et Polyphenols Biotech (Villenave d'Ornon, France) (Tableau 3).

Tableau 3 : Solvants et réactifs utilisés.

Réactif/Solvant	Pureté	N° CAS	Fournisseur
(-)-Epicatechine	≥ 98%	490-46-0	Sigma-Aldrich
(-)-Epicatechine 3-O-gallate	≥ 97%	1257-08-5	Sigma-Aldrich
(-)-Epigallocatechine	≥ 98%	970-74-1	Sigma-Aldrich
(+)-Catéchine	≥ 98%	154-23-4	Sigma-Aldrich
3-Méthyl-2,4-nonedione	≥ 99%	113486-29-6	Sigma-Aldrich
3-Sulfanylhexan-1-ol	≥ 98%	51755-83-0	Lancaster
4-Méthyl-4-sulfanylpentan-2-one	≥ 98%	19872-52-7	Interchim
Acétate d'éthyle	≥ 99.9%	141-78-6	Sigma-Aldrich
Acétonitrile	≥ 99.9%	75-05-8	Sigma-Aldrich
Acide ascorbique	≥ 95%	62624-30-0	VWR

Réactif/Solvant	Pureté	N° CAS	Fournisseur
Acide caféique	≥ 98%	331-39-5	Sigma-Aldrich
Acide caftarique	≥ 98%	67879-58-7	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	≥ 38%	7647-01-0	VWR
Acide formique	≥ 96%	64-18-6	Sigma-Aldrich
Acide sulfurique	≥ 98%	7664-93-9	VWR
Cyanidine-3- O-glucoside	≥ 95%	7084-24-4	Extrasynthèse
Delphinidine-3-O-glucoside	≥ 95%	6906-38-3	Extrasynthèse
Dichlorométhane	≥ 99.8%	75-09-2	Sigma-Aldrich
Diéthylsulfure (DES)	≥ 98%	352-93-2	Sigma-Aldrich
Diméthylsulfure (DMDS)	≥ 99%	624-92-0	Sigma-Aldrich
Diméthylsulfure (DMS)	≥ 99%	75-18-3	Sigma-Aldrich
DTNB	≥ 98%	69-78-3	Sigma-Aldrich
EDTA	≥ 99%	60-00-4	Sigma-Aldrich
Ethanethiol	≥99.5%	75-08-1	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de soude	≥ 97%	1310-73-2	Sigma-Aldrich
Iode	≥ 99.9%	7553-56-2	VWR
L(+)-Acide tartrique	≥ 99.5%	87-69-4	VWR
L-Glutathion	≥ 99%	27025-41-8	Sigma-Aldrich
Malvidine-3- O-glucoside	≥ 95%	7228-78-6	Extrasynthèse
Méthanethiol	≥99.5%	74-93-1	Sigma-Aldrich
Octan-3-ol	≥ 99%	589-98-0	Sigma-Aldrich
Paeonidine-3- O-glucoside	≥ 95%	6906-39-4	Extrasynthèse
Phénylacétaldéhyde	≥ 98%	122-78-1	Sigma-Aldrich
p-Hydroxymercurobenzoate de sodium	≥ 95%	138-85-2	Sigma-Aldrich
Procyanidine B1	≥ 90%	20315-25-7	Sigma-Aldrich
Procyanidine B2	≥ 90%	29106-49-8	Sigma-Aldrich
Procyanidine B2-3-O-gallate	≥ 99%	n.a.	Polyphenols Biotech
Procyanidine B3	≥ 94%	23567-23-9	Polyphenols Biotech
Procyanidine B4	≥ 97%	29106-51-2	Polyphenols Biotech
Procyanidine C1	≥ 96%	37064-30-5	Polyphenols Biotech
Quercétine	≥ 98%	117-39-5	Sigma-Aldrich
R(+)-Cystéine	≥ 98%	52-90-4	Sigma-Aldrich
Réactif de Folin-Ciocalteu (2 M)		521-24-4	Sigma-Aldrich
Sotolon	≥ 97%	28664-35-9	Sigma-Aldrich
Sulfate d'ammonium	≥ 98%	7783-20-2	VWR
Sulfate de sodium anhydre	≥ 99%	7757-82-6	Sigma-Aldrich
Sulfure d'hydrogène	≥99.5%	7783-06-4	Sigma-Aldrich

Les gaz de laboratoire (pureté :  $\geq 99\%$ ) utilisés en LC-MS, GC-MS ou GC-FPD tels que l'azote, l'hélium, l'hydrogène ou l'oxygène ont été fournis par Air Liquide (France).

### **3. Matériels**

#### **3.1. Spectrophotométrie**

Le spectrophotomètre utilisé est un Uvikon 922 de marque Kontron (Kontron Instrument, Italie), permettant de travailler en mode double faisceau sur une plage de longueurs d'ondes allant de 200 à 900 nm.

### **4. Echantillons**

#### **4.1. Expérimentation présentée au chapitre 3**

##### **4.1.1. Les vins**

Le vin utilisé pour l'essai a été produit pendant le millésime 2004 à partir de raisins de Sauvignon Blanc des Côtes de Duras (France). La fermentation a été réalisée dans des cuves en acier inoxydable à 18°C pendant 20 jours. La précipitation tartrique a été effectuée dans des réservoirs isothermes sous température constante de  $3\pm 1^\circ\text{C}$  pendant 7 jours. Le vin a été filtré et mis en bouteille au Domaine d'Amblard (Saint-Sernin de Duras, France).

##### **4.1.2. Les bouteilles**

Les bouteilles ont été fournies par Saint-Gobain Glass Packaging (Cognac, France). Les bouteilles utilisées possèdent une fermeture cylindrique (pour les bouchons en liège et les bouchons synthétiques) et sont de couleur vert antique d'une capacité de 750 mL. Spécifications TR: un diamètre de 18-19 mm à une profondeur de 3 mm et un diamètre de

19-21 mm à une profondeur de 45 mm de l'entrée de la bouteille.

Pour les capsules à vis, des bouteilles de couleur verte de 750 mL avec un filetage (code du fabricant 8005574) ont été utilisées.

Des bouteilles hermétiques, toutes en verre, ont été fournies par M. Rudolf Gantenbrink (Limburg, Allemagne). Ces bouteilles étaient de couleur vert antique d'une capacité de 750 mL. L'étanchéité de ces bouteilles a été confirmée dans des études antérieures.

### 4.1.3. Les obturateurs

Huit systèmes d'étanchéité ont été testés dans l'essai: des bouchons en liège naturel, des bouchons en liège colmaté, deux type de bouchons en liège «techniques», des bouchons en liège aggloméré, des bouchon en liège Neutrocork microaggloméré, des bouchons synthétiques bouchons synthétiques classic et deux types de capsules à vis Stelvin avec différents *liners* , Saran et Saranex, respectivement.

Les bouchons de liège naturel, colmatés et techniques ont été fournis par Amorim & Irmãos, SA (Santa Maria de Lamas, Portugal). Les bouchons bouchons synthétiques fabriqués par co-extrusion ont été fournis par Nomacorc SA (Thimister-Clermont, Belgique). Les deux capsules à vis Stelvin ont été fournies par Pechiney Capsules (Chalon sur Saône, France).

## 4.2. Expérimentation présentée au chapitre 4 et 5

### 4.2.1. Les vins

L'étude a été réalisée avec des échantillons de vins provenant de 3 régions différentes : Bordeaux et Vauvert, en France et Dorsheim, en Allemagne (Tableau 4).

Tableau 4 : Les différents vins étudiés et leur provenance.

Type de vin	Cépage	Provenance
Vin blanc	Sauvignon blanc	Vignobles Despagne (AOC Entre-Deux-Mers)
	Riesling	Weingut Theo Enk (Dorsheim)
Vin rouge	Cabernet Sauvignon	Vignobles Despagne (AOC Entre-Deux-Mers)
	Merlot	Vignobles Despagne (AOC Entre-Deux-Mers)
	Syrah	Cave des Vignerons de Vauvert (AOC Costières de Nîmes)

### 4.2.2. Les bouteilles et la mise en bouteille

Le vin a été mis en bouteille en utilisant une chaîne d'embouteillage (Gai, France). Le processus a nécessité la mise en bouteille de 50 bouteilles pour chacun des obturateurs à étudier.

Des bouteilles vertes de 750 mL de volume nominal ont été fournies par Saint-Gobain Glass Packaging (Cognac, France). Des bouteilles blanches (Saint Gobain, France) ont été nécessaires au suivi de l'O<sub>2</sub> après embouteillage.

Les pastilles PreSens ont été collées à 11 cm du bas de la bouteille (suivi de l'oxygène dissous) et au milieu de l'espace de tête (suivi de l'oxygène dans la phase gazeuse).

Pendant le processus de mise en bouteille les bouteilles blanches ont été insérées au milieu de chaque série d'obturateurs : 25 bouteilles vertes → 3 bouteilles blanches → 25 bouteilles vertes) de façon à ce que la lecture de l'oxygène soit représentative de toute la série.

### 4.2.3. Les obturateurs

Les différents obturateurs utilisés dans cette étude ([Error! Reference source not found.5](#)) ont été fournis par Amorim France SA, Nomatic SA et Stelvin SA.

Tableau 5 : Les différents obturateurs étudiés et leur provenance.

Type d'obturateur	Nom/Description	Provenance
Bouchon de liège	« Natural superior ». Bouchon en liège naturel	Amorim & Irmãos, SA
	« Acquamarck ». Bouchon en liège colmaté	Amorim & Irmãos, SA
	« Neutrocork ». Bouchon en liège microaggloméré	Amorim & Irmãos, SA
Bouchon synthétique	« Nomatic classic ». Bouchon en PE extrudé	Nomatic SA
Capsule à vis	« Saranex ». Capsule à vis d'étanchéité intermédiaire	Stelvin SA
	« Saran ». Capsule à vis d'étanchéité élevée	Stelvin SA
Témoin	Bouchon en liège naturel ciré	Amorim & Irmãos, SA

## 5. Analyses chimiques « classiques » des vins

### 5.1. pH

Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre CG825 (Schott, Allemagne), après étalonnage (pH 4.01 et pH 6.87) (OIV 2001).

### 5.2. Acidité totale

L'acidité totale est la somme des acides titrables lorsqu'on amène le vin à pH 7 par addition d'une solution alcaline titrée (OIV, 2001).

L'acidité totale a été titrée par une solution de soude N/10 en employant comme indicateur coloré le bleu de bromothymol (BBT) qui vire du vert au bleu vert entre pH 6.9 et 7.2.

D'un point de vue pratique, à 5 mL de vin décarboniqué ont été mélangés 10 mL d'eau distillée et 4 à 5 gouttes de BBT à 4 g/L. Ce mélange a ensuite été titré à la soude N/10 fraîchement préparée, en ajoutant  $n$  mL jusqu'au virage coloré.

L'acidité totale (AT) exprimée en milléquivalents/L a été calculée comme suit :

$$AT = 20 n$$

### 5.3. Titre alcoométrique volumique (TAV)

Le titre alcoométrique volumique a été mesuré par méthode indirecte, faisant intervenir la distillation et l'entraînement à la vapeur. Nous avons utilisé l'appareil conçu par Gibertini. Ce paramètre a été calculé en % vol. à 20°C (OIV, 2001).

### 5.4. Anhydride sulfureux libre et total

Les vins ont été analysés par la méthode Ripper pour l'anhydride sulfureux libre et total (OIV 2001).

## 5.5. Indices chromatiques

La couleur du vin est définie par les densités optiques à trois longueurs d'ondes caractéristiques : 520 nm (rouge), 420 nm (jaune) et 620 nm (mauve), mesurées sous parcours optique de 1 mm. Ces déterminations permettent de caractériser la couleur et de calculer trois indices chromatiques : l'intensité colorante, la teinte et la composition de la couleur, qui sont tous les trois des indices utilisables pour la comparaison des vins.

### 5.5.1. Intensité colorante (IC) et (IC')

L'intensité colorante représente l'importance de la couleur. Elle est définie par les formules suivantes (Glories, 1984) :

$$IC = DO_{520 \text{ nm}} + DO_{420 \text{ nm}}$$

$$IC' = DO_{620 \text{ nm}} + DO_{520 \text{ nm}} + DO_{420 \text{ nm}}$$

### 5.5.2. Teinte (T)

La teinte correspond au niveau d'évolution de la couleur vers l'orange ; elle augmente au cours du vieillissement. Elle est définie par la formule suivante (Sudraud, 1958) :

$$Teinte = DO_{420 \text{ nm}} + DO_{520 \text{ nm}}$$

### 5.5.3. Composition de la couleur

La composition de la couleur montre la contribution (sous forme de pourcentage) de chacune des trois composantes à la couleur globale. Elle est définie par les formules suivantes (Glories, 1984) :

$$DO_{620}(\%) = \frac{DO_{620 \text{ nm}}}{IC'} \times 100$$

$$DO_{520}(\%) = \frac{DO_{520 \text{ nm}}}{IC'} \times 100$$

$$DO_{420}(\%) = \frac{DO_{420 \text{ nm}}}{IC'} \times 100$$

#### 5.5.4. Mesure par CIELab

Un spectrocolorimètre CM Minolta 508i équipé d'un accessoire de transmittance CM-A76 (Osaka, Japon). a été utilisé pour mesurer les paramètres CIELab  $L^*$  (clarté/obscurité),  $a^*$  (rouge/verte),  $b^*$  (jaune/bleu) et les valeurs dérivées  $C^*$  et  $Hab$  (angle de teinte) présentés dans le chapitre 3. Les mesures ont été réalisées à température ambiante dans une cuvette de quartz de 10 mm.

### 5.6. Dosage des composés phénoliques

#### 5.6.1. Composés phénoliques totaux

Le réactif de Folin Ciocalteu est un mélange d'acides phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) et phosphomolybdique ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ). Les groupements hydroxyles des phénols sont oxydés et les acides sont réduits en tungstène et en molybdène. Le maximum d'absorption se situe à 760 nm.

En milieu alcalin, une coloration bleue, fonction de la quantité de phénols présents, apparaît et est étudiée au spectrophotomètre. Cette couleur évolue au cours du temps. On mesure le développement de cette dernière après 30 minutes.

Le vin (dilué au 1/5, 200  $\mu$ L) a réagi avec 1 mL de réactif de Folin et 4 mL de solution de  $Na_2CO_3$  anhydre à 20%. La fiole a été complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée puis homogénéisée et laissée au repos 30 minutes.

La densité optique a été déterminée après 30 minutes au spectrophotomètre à 760 nm sous 10 mm de parcours optique par rapport à l'eau distillée.

La concentration en composés phénoliques, exprimée en mg/L équivalent acide gallique, est obtenue par lecture graphique à partir d'une courbe de calibration réalisée avec l'acide gallique.

#### 5.6.2. Anthocyanes totales

Les anthocyanes totales (At) se trouvent dans le vin sous plusieurs formes : les anthocyanes à l'état libre (Al) et les anthocyanes combinées aux tanins (Ac) dont une fraction est décolorable par le  $SO_2$  et l'autre insensible (Ribereau-Gayon et Stonestreet, 1965).

Dans un premier temps, une solution a été préparée par addition de: 1 mL de vin, 1 mL d'éthanol à 0.1% d'acide chlorhydrique (HCl 12N) et 20 mL à 2% d'acide chlorhydrique (HCl 12N).

Dans un premier tube à essai, 10 mL de la solution précédente ont été ajoutés à 4 mL d'eau distillée. Dans un deuxième tube à essai, 10 mL de la solution précédente ont été ajoutés à 4 mL de bisulfite de sodium à 15 % (solution du commerce  $d = 1.24$  g/mL diluée au  $\frac{1}{2}$ ).

Après incubation pendant 20 min à température ambiante, l'absorbance à 520 nm est mesurée pour un parcours optique de 10 mm. La concentration a été calculée, en mg/L par la formule suivante :

$$[\textit{Anthocyanes}] = 875 \Delta DO_{520 \text{ nm}}$$

### 5.6.3. Tannins totaux

Le dosage des tanins facilement extractibles a été réalisé en utilisant la réaction de Bate-Smith, qui est basée sur la propriété des proanthocyanidines à se transformer, en anthocyanidines colorées par chauffage à 100°C en milieu acide (Ribereau-Gayon et Stonestreet, 1966). La liaison interflavane est rompue en créant une anthocyanidine. On compare la différence de coloration avec un témoin non chauffé, par spectrophotométrie à 550 nm.

Dans deux tubes à essai, ont été ajoutés 2 mL de vin dilué au 1/50, 1 mL d'eau distillée et 3 mL d'acide chlorhydrique (HCl 12N). Un des deux tubes, hermétiquement fermé, a été placé au bain marie à 100°C pendant 30 min, puis a été refroidi pendant 10 min dans la glace. Enfin, 0.5 mL d'éthanol a été ajouté dans chacun des deux tubes. La densité optique des deux tubes a été mesurée à 550 nm par rapport à l'eau sous 1 cm de parcours optique.

La concentration a été calculée en g/ L par la formule suivante :

$$[\textit{Tannins}] = 19.33 \Delta DO_{550 \text{ nm}}$$

## 6. Analyse des composés phénoliques dans les vins par HPLC-UV/Vis-FI-MS

Les composés phénoliques sont des molécules extraites de la grappe du raisin pendant la vinification. Ces composés, responsables des différences entre les vins blancs et les vins rouges, jouent un rôle essentiel dans le processus de vieillissement du vin.

Dans le vin, les polyphénols peuvent être trouvés sous différentes formes qui sont généralement quantifiés par des techniques chromatographiques.

Les techniques utilisées sont basées sur plusieurs méthodes déjà décrites dans la littérature (Lopes, 2005 ; Quirós *et al*, 2007), avec des modifications au niveau du type de colonne, du type de solvant apolaire (remplacement du méthanol par l'acétonitrile, afin d'améliorer les conditions de pression et diminuer l'interférence du signal UV, même si l'optimisation de la séparation s'avère plus compliquée) et du gradient de la phase mobile.

Les principaux composés phénoliques du vin rouge et du vin blanc ont été analysés par LC avec détection par spectrométrie UV/Vis (DAD-UV/Vis), par fluorométrie (Fluo) et par spectrométrie de masse (MS), à l'aide d'un étalonnage externe (Tableaux 6, 7 et 8) (Figures 27, 28 et 29).

Les analyses par chromatographie liquide ont été réalisées sur un appareil de séparation et d'analyse Finnigan série Surveyor (Thermo, Electron Corporation) composé d'un module de pompes (Finnigan, 82026), d'un passeur d'échantillons (Finnigan, 82067), d'un détecteur à barrette de diodes (PDA Finnigan, 81021), d'un spectrofluorimètre (Finnigan El plus, 81013) et d'un spectromètre de masse du type *ion trap* (Surveyor, Thermo). Celui-ci est équipé d'une source d'ionisation de type électrospray, fonctionnant en mode négatif. La tension de capillaire était de 3.5 kV, la tension de la source de -5 kV et la température de source de 400°C.

La fenêtre d'enregistrement des spectres est fixée entre 100 et 2200 uma. Les détecteurs UV et MS sont pilotés par le logiciel XCalibur et celui de fluorescence par le logiciel ChromQuest 4.2 (Thermo, Electron Corporation).

L'identification des molécules est réalisée par comparaison de leurs temps de rétention avec les temps de rétention des standards commerciaux.

Dans les cas où la concentration le permettait, une confirmation de leur identité est faite en

analysant le spectre de masse du composé.

Le vin est dosé par injection directe après filtration à l'aide de filtres seringue GHP Acrodisc 0.45  $\mu\text{m}$ .

Tableau 6 : Description des conditions et du système d'analyse pour le dosage des composés phénoliques du vin rouge

Conditions d'Analyse															
Appareil CLHP	Thermo Finnigan														
Colonne	Lichrosphere (Merck), maintenue à 30°C														
Détection	DAD-UV/Vis (280, 320, 360) Fluo ( $\lambda_{\text{em}}$ : 320 nm; $\lambda_{\text{ex}}$ : 280 nm) MS*														
Débit (mL/min)	1.000														
Volume d'injection ( $\mu\text{L}$ )	20.00 (échantillons maintenues à 3°C)														
Phase mobile	A : H <sub>2</sub> O/HCOOH (99:1, v/v) B : CH <sub>3</sub> CN/HCOOH (99:1, v/v)														
Gradient	<table border="1"> <thead> <tr> <th>t, min</th> <th>0</th> <th>50</th> <th>52</th> <th>58</th> <th>60</th> <th>70</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>%B</td> <td>2</td> <td>25</td> <td>98</td> <td>98</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> </tbody> </table>	t, min	0	50	52	58	60	70	%B	2	25	98	98	2	2
t, min	0	50	52	58	60	70									
%B	2	25	98	98	2	2									

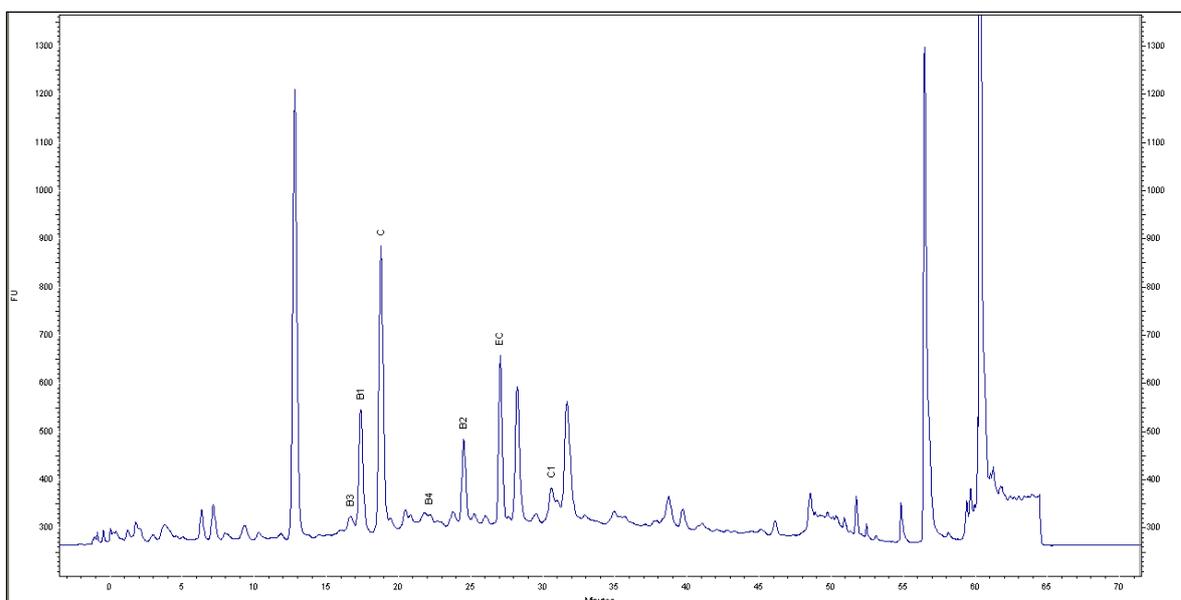


Figure 27 : Chromatogramme illustrant la séparation des flavan-3-ols (détection par fluorescence,  $\lambda_{\text{em}}$  : 320 nm;  $\lambda_{\text{ex}}$  : 280 nm) quantifiés dans les vins rouges. C : Catéchine, EC : Epicatéchine, B1-B4 : Procyanidines B1 à B4, C1 : Procyanidine C1.

Tableau 7 : Description des conditions et du système d'analyse pour le dosage des anthocyanes du vin rouge.

Conditions d'Analyse	
Appareil CLHP	Thermo Finnigan
Colonne	Lichrosphere (Merck), maintenue à 30°C
Détection	DAD-UV/Vis (280, 520) MS*
Débit (mL/min)	1.000
Volume d'injection (µL)	20.00 (échantillons maintenues à 3°C)
Phase mobile	A : H <sub>2</sub> O/HCOOH (95:5, v/v) B : CH <sub>3</sub> CN/HCOOH (95:5, v/v)
Gradient	t, min      0      50      5      58      60      70
	%B          2      2      98      98      2      □

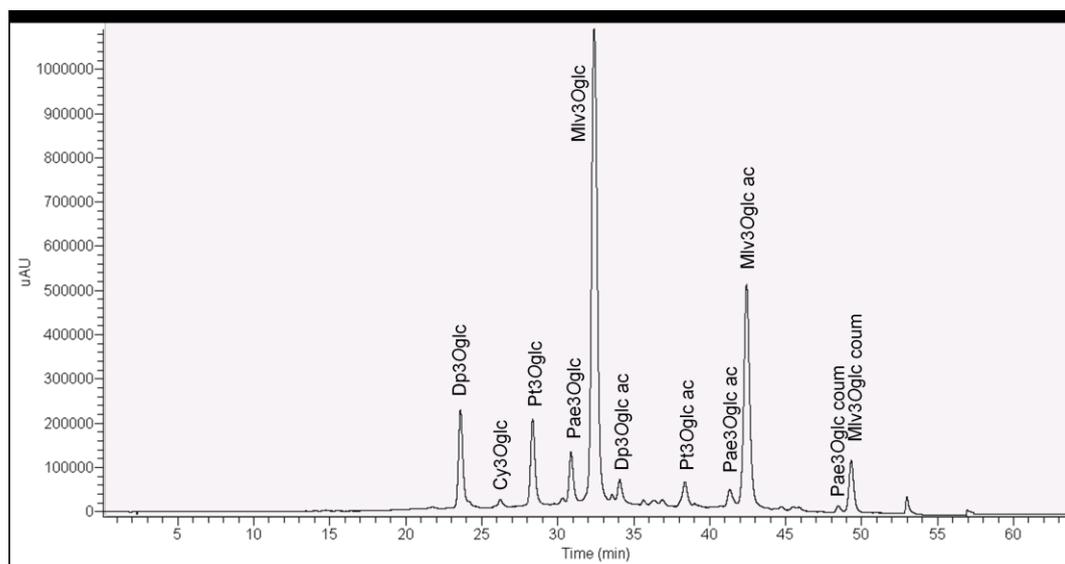
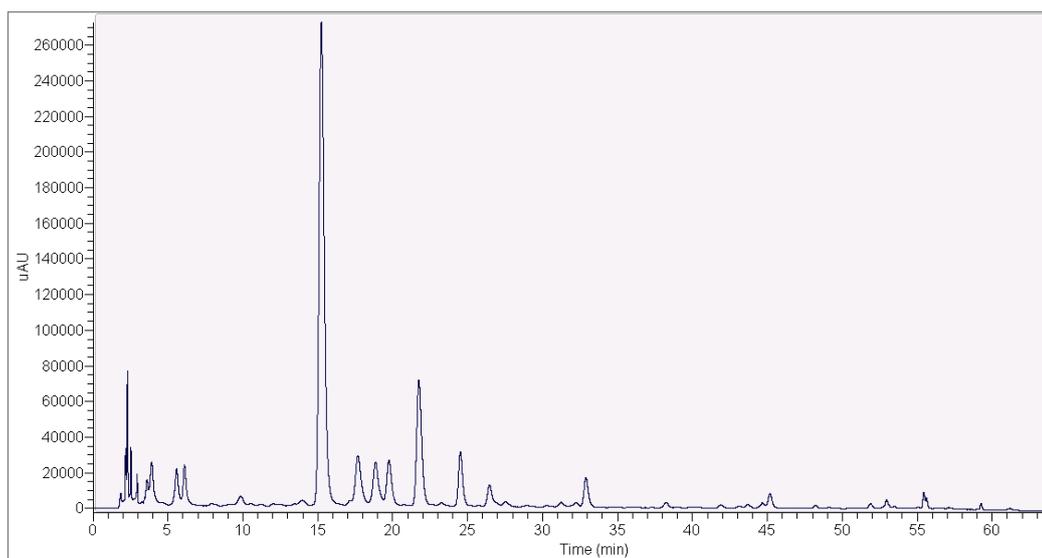
Figure 28 : Chromatogramme illustrant la séparation des anthocyanes ( $\lambda=520$  nm) des vins rouges.

Tableau 8 : Description des conditions et du système d'analyse pour le dosage des composés phénoliques du vin blanc.

Conditions d'Analyse											
Appareil CLHP	Thermo Finnigan										
Colonne	Lichrosphere (maintenue à 30°C)										
Détection	DAD-UV/Vis (280, 320, 360 nm) Fluo ( $\lambda_{em}$ : 320 nm; $\lambda_{ex}$ : 280 nm) MS*										
Débit (mL/min)	1.000										
Volume d'injection ( $\mu$ L)	20.00 (échantillons maintenus à 3°C)										
Phase mobile	A : H <sub>2</sub> O/HCOOH (99:1, v/v) B : CH <sub>3</sub> CN/HCOOH (99:1, v/v)										
Gradient	t, min	0	3	20	25	40	45	47	50	51	60
	%B	3	3	10	15	22	35	97	97		3

Figure 29 : Chromatogramme illustrant la séparation des acides phénols ( $\lambda=320$  nm) des vins blancs.

L'analyse par spectrométrie de masse a obligé à l'utilisation d'un système de *split* pour effectuer l'analyse en conditions optimales (débit de 200  $\mu$ L/min à l'entrée du spectromètre de masse).

Les gammes d'étalonnage ont été établies en utilisant des standards commerciaux de haute pureté (Tableau 1). Les équations des droites de régression linéaire, les coefficients de détermination ( $R^2$ ) et les gammes de linéarité pour chaque composé selon le mode de détection (UV, Fluorimétrie) sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Paramètres de validation de la méthode pour l'analyse des composés phénoliques dans le vin.

Composé	Gamme de linéarité (mg/L)	Limite de détection (mg/L)	Limite de quantification (mg/L)	R <sup>2</sup>
B1	0.004-48.13	0.002	0.008	0.9999
B3	0.005-52.12	0.003	0.009	0.9999
(+)-Catéchine	0.001-40.02	0.001	0.015	0.9999
B4	0.004-63.32	0.002	0.036	0.9993
B2	0.001-51.04	0.001	0.014	0.9999
(-)-Epicatéchine	0.001-40.87	0.001	0.025	0.9999
C1	0.052-48.88	0.045	0.036	0.9999
B2-O-gallate	0.102-45.65	0.113	0.189	0.9993
Epicatéchine-3O-gallate	0.087-57.24	0.236	0.277	0.9991
Acide gallique	0.004-48.13	0.002	0.008	0.9999
Acide caftarique	0.005-52.12	0.003	0.009	0.9999
Acide caféique	0.001-40.02	0.001	0.015	0.9999
Acide <i>p</i> -coumarique	0.004-63.32	0.002	0.036	0.9993
Delphinidine-3-O-glucoside	0.001-51.04	0.001	0.014	0.9999
Cyanidine-3-O-glucoside	0.001-40.87	0.001	0.025	0.9999
Pétunidine-3-O-glucoside	0.052-48.88	0.045	0.036	0.9999
Paeonidine-3-O-glucoside	0.102-45.65	0.113	0.189	0.9993
Malvidine-3-O-glucoside	0.087-57.24	0.236	0.277	0.9991

## 6.1. Méthode d'analyse du degré de polymérisation moyen

Les approches utilisées pour déterminer la composition des polymères reposent sur des procédés de dégradation chimique. Une de ces approches est basée sur la dépolymérisation des tanins par rupture des liaisons interflavane en milieu acide et à chaud en présence d'un agent nucléophile. Elle permet de récupérer l'unité terminale et de bloquer l'unité d'extension sous la forme d'un monomère substitué par l'agent nucléophile en position C<sub>4</sub> du flavan-3-ol. La solution est alors analysée par HPLC en phase inverse (Tableau 10).

Tableau 10 : Description des conditions et du système d'analyse pour la détermination du DPm dans les vins rouges.

Conditions d'Analyse							
Appareil CLHP	Thermo Finnigan						
Colonne	XTerra RP18 (Waters), maintenue à 30°C (100 x 4.6 mm, 3.5 µm)						
Détection	DAD-UV/Vis (280) Fluo ( $\lambda_{em}$ : 320 nm; $\lambda_{ex}$ : 280 nm) MS*						
Débit (mL/min)	1.000						
Volume d'injection (µL)	20.00 (échantillons maintenues à 3°C)						
Phase mobile	A : H <sub>2</sub> O/HCOOH (99:1, v/v) B : CH <sub>3</sub> CN/HCOOH (99:1, v/v)						
Gradient	t, min	0	50	52	58	60	70
	%B	2	2	98	98	2	2

Il est ainsi possible, dans la mesure où la dépolymérisation est totale, de déterminer la composition en monomères et le degré de polymérisation moyen (DPm).

Le degré de polymérisation (DPm) a été évalué par phloroglucinyse (Kennedy *et al.* 2001; Peyrot des Gachons & Kennedy 2003; Drinkine *et al.* 2005) en utilisant comme agent nucléophile le phloroglucinol.

Le mécanisme de la phloroglucinyse est décrit dans la Figure 30.

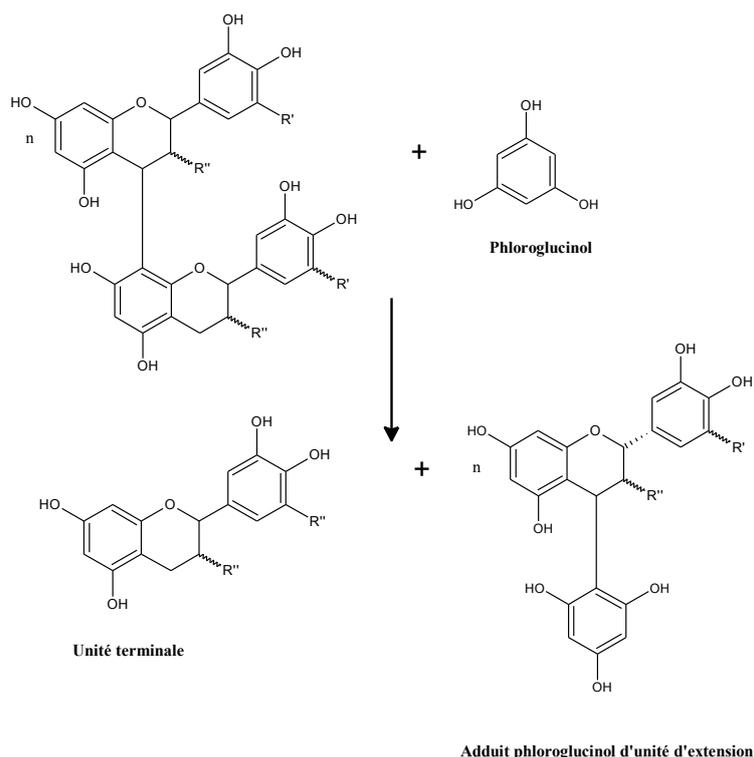


Figure 30: Principe de la réaction de phloroglucinolyse : exemple pour un dimère.

Pour les procyanidines, les unités terminales libérées sont la (+)-catéchine, la (-)-épicatéchine et la (-)-épicatéchine galloylée. Les unités d'extension sont sous la forme d'adduit de phloroglucinol : adduits (+)-catéchine–phloroglucinol, (-)-épicatéchine–phloroglucinol et (-)-épicatéchine galloylée–phloroglucinol. Les prodelphinidines libèrent en plus la (-)-épigallocatechine (EGC) et son adduit phloroglucinol (EGC-P).

Les échantillons sont préparés comme suit : 200  $\mu\text{L}$  d'une solution de vin concentré (5 $\times$ ) ont été placés dans un vial de 2 mL auxquels 200  $\mu\text{L}$  du réactif de phloroglucinolyse ont été ajoutés. Ce réactif est un mélange de phloroglucinol (50 g/L), acide ascorbique (10 g/L) dissout dans du méthanol acidifié à 0.1 N d'acide chlorhydrique. Le mélange réactionnel a été chauffé à 50°C pendant 20 min. Quatre cents microlitres de solution aqueuse d'acétate de sodium (100 mmol/L) ont été ajoutés pour arrêter la réaction.

Grace aux coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) spécifiques de chaque produit de réaction, les concentrations ont été calculées à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon b C$$

L'identification des composés se fait par recherche de leur masse moléculaire d'ionisation spécifique (Tableau 11).

Tableau 11 : Composés formés lors de la phloroglucinolyse et masses moléculaires d'ionisation spécifique.

Composés	[M-H]
(-)-épigallocatechine	305
adduit (-)-épigallocatechine-phloroglucinol	565
adduit (+)-catéchine-phloroglucinol	413
adduit (+)-catéchine-phloroglucinol	413
adduit (-)-épicatéchine-phloroglucinol	413
(+)-catéchine	289
(-)-épicatéchine	289
adduit (-)-épicatéchine gallate-phloroglucinol	565
(-)-épicatéchine gallate	441

Le dosage des produits de la dégradation par CLHP en phase inverse permet le calcul du degré moyen de polymérisation (DPM) :

$$DPM = \frac{\sum \text{adduits} + \sum \text{unités terminales}}{\sum \text{unités terminales}}$$

## 7. Analyse des composés aromatiques

Les composés volatils d'un vin sont généralement analysés par chromatographie en phase gazeuse suivi d'une détection par photométrie de flamme (GC-FPD) ou par GC couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

Dans la plupart des cas, une extraction liquide-liquide en utilisant des solvants comme le dichlorométhane a été nécessaire avant l'étape de chromatographie.

Les composés dosés au cours de ce travail sont analysés en utilisant la GC-MS à l'exception des composés soufrés légers (analysés par GC-FPD).

### 7.1. Dosage des composés soufrés légers par GC-FPD

Les concentrations en composés soufrés légers ont été déterminées selon la méthode mise au

point par Lavigne *et al.* (1993).

Le vin à doser, placé dans une demi-bouteille de 750 mL, est additionné de 75  $\mu\text{L}$  d'étalon interne (thiophène à 100  $\mu\text{g/L}$ ). Après avoir soustrait 150 mL de l'échantillon, celui-ci est fermé hermétiquement à l'aide d'un bouchon à jupe rabattable. Après 24 heures à température ambiante et à l'obscurité afin d'éviter l'apparition d'éventuels « goûts de lumière », on prélève un volume connu de gaz à l'aide d'une seringue à insuline. On injecte 1 mL.

Les sulfures volatils ont été séparés par un chromatographe HP-5890-I, équipé d'une colonne capillaire de type Carbowax 20M (CP WAX 52 CB, CHROMPACK, 50 m $\times$ 0.22 mm, 0.25  $\mu$ ).

Le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène U (58 kPa, 1.2 mL/min). La température est programmée de 35°C (isotherme initiale : 1 min.) à 230°C (isotherme finale : 5 min), à raison de 3°C/min.

L'injection a été pratiquée à 230°C en mode *splitless* rapport de division = 70, temps de fermeture : 30 s). Le détecteur utilisé en sortie de colonne est un détecteur à photométrie de flamme (FPD) de type simple flamme HP-19256-A, calé à la longueur d'onde d'émission spécifique du soufre ( $\lambda = 393$  nm) grâce à un filtre interférentiel.

Le détecteur est maintenu à 200°C et alimenté par :  $\text{H}_2 = 76$  mL/min,  $\text{O}_2 + \text{H}_2$  [80:20] = 90 mL/min.,  $\text{N}_2 = 38$  mL/min.

## 7.2. Dosage du sotolon par GC-MS

La méthode utilisée pour l'extraction du sotolon est celle décrite par Pons *et al.* (2008).

Cent microlitres d'étalon interne (octan-3-ol) en solution alcoolique (100 mg/L) et 15 g de sulfate d'ammonium [ $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$ ] sont ajoutés à 100 mL de vin afin de favoriser la volatilisation des composés.

Le vin a été alors soumis à trois extractions liquide-liquide successives (10, 5 et 5 mL de dichlorométhane) sous agitation magnétique (10, 5 et 5 minutes) à 750 rpm.

Les phases organiques sont récupérées, assemblées, séchées au sulfate de sodium anhydre, puis concentrées sous flux d'azote inerte, jusqu'à un volume de 500  $\mu\text{L}$ .

Deux microlitres de l'extrait obtenu ont été injectés dans un chromatographe en phase

gazeuse (Star 3400 CX) équipé d'un spectromètre de masse (Varian Saturn).

Deux types de colonnes capillaires ont été utilisées: une colonne de silice fondue recouverte de SPB1 (30 m × 0.25 mm × 1 µm) et une colonne de revêtement avec BP-20 (50 m × 0.22 mm × 0.25 µm). L'hélium a été utilisé comme gaz vecteur.

Le chromatographe en phase gazeuse Varian 1078 dont la température de l'injecteur est programmable a été utilisé pour injecter les échantillons. La température de l'injecteur a été initialement fixé à 180 ° C pendant 0.3 min, puis la température a été augmentée jusqu'à 230°C à 1.7°C/min.

La température du four (SPB1) a été initialement fixée à 45°C pendant 1 min, puis augmentée à 200°C à 3°C/min et à 270°C pendant 10 minutes. Dans le cas de la colonne BP20, la température du four a été initialement mise à 45°C pendant 1 min et ensuite augmentée jusqu'à 230°C à 3°C/min et maintenue à cette température pendant 30 min supplémentaires. L'injection a été réalisée en mode *splitless*.

### 7.3. Dosage des thiols volatils (3SH et 4MSP) par GC-MS

Deux méthodes d'extraction ont été utilisées pour l'analyse des thiols 3SH et 4MSP.

La méthode utilisée pour extraire les thiols volatils à partir d'un grand volume de vin, décrite par Tominaga *et al.* (1998b, 2000b), a été utilisée pour la quantification présentée dans le chapitre 3. La méthode utilisant un volume de 50 mL de vin (Tominaga & Dubourdiou, 2006) a été adoptée pour les analyses dont les résultats sont présentés dans le chapitre 4.

Le changement de procédure a été due au fait que la méthode qui concerne l'extraction a partir de 500 mL de vin est longue et, en conséquence, peu pratique pour effectuer le dosage d'un grand nombre d'échantillons.

#### 7.3.1. Extraction des thiols volatils : 500 mL de vin

Un volume de 500 mL de vin a été additionné de 2,5 nmol d'étalon interne (1-méthoxy-3-méthyl-3-butanethiol, 1,3,3-MMB) et extrait par du dichlorométhane (2 × 100 mL). Les phases organiques ont été ensuite rassemblées, centrifugées pendant 10 minutes à 4000 rpm, et séparées dans une ampoule à décanter. Les phases organiques ont été ensuite extraites (2 × 20 mL) avec une solution de *p*-hydroxymercuribenzote de sodium (*p*-HMB, 1 mM) dans un

tampon Trizma base (0.2 M, pH 10).

Les adduits *p*-HMB/thiols sont fixés sur résine échangeuse d'anions (Dowex 1X2 ; 50-100 mesh) préalablement réactivée à l'aide de l'acide chlorhydrique (0.1 M).

La colonne a été alors lavée par 50 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0.1 M, pH 7). Les thiols volatils ont été ensuite libérés par 60 mL d'une solution de cystéine (pH 7, 35 mM). L'éluat contenant les thiols volatils a été additionné de 500  $\mu$ L d'acétate d'éthyle, puis extrait deux fois, sous agitation, au dichlorométhane (4 et 3 mL, 10 et 5 minutes, respectivement, à 750 rpm).

Les deux phases organiques ont été rassemblées et séchées au sulfate de sodium anhydre, puis concentrées sous flux d'azote inerte, jusqu'à 100  $\mu$ L.

### 7.3.2. Extraction des thiols volatils : 50 mL de vin

Un volume de 50 mL de vin a été additionné de 1.2 nmol d'étalon interne (1,3,3-MMB) et 7.5 mL d'une solution d'acide *p*-hydroxymercuribenzoate de sodium (*p*-HMB) (2 mM). Le pH est ajusté à 7 avec une solution de soude (NaOH, 10 N). La complexation des thiols volatils avec le *p*-HMB s'est réalisée sous agitation magnétique à 600 rpm pendant 10 minutes.

Les adduits *p*-HMB/thiols ont été ensuite fixés sur résine échangeuse d'anions (Dowex 1X2 ; 50-100 mesh) préalablement réactivée à l'aide de l'acide chlorhydrique (0.1 M).

La colonne a été alors lavée par 50 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0.1 M, pH 7). Les thiols volatils ont été ensuite libérés par 60 mL d'une solution de cystéine (pH 7, 35 mM). L'éluat contenant les thiols volatils a été additionné de 500  $\mu$ L d'acétate d'éthyle, puis extrait deux fois, sous agitation, au dichlorométhane (4 et 3 mL, 10 et 5 minutes, respectivement, à 750 rpm).

Les deux phases organiques ont été rassemblées et séchées au sulfate de sodium anhydre, puis concentrées sous flux d'azote inerte, jusqu'à 25  $\mu$ L.

### 7.3.3. Détermination colorimétrique de la concentration en thiols

Les courbes d'étalonnage ont été réalisées en déterminant la concentration en thiols à l'aide du coefficient d'extinction moléculaire ( $\epsilon = 13600 \text{ M}^{-1}$ ) du chromophore libéré par la réaction de combinaison d'une molécule thiol au DTNB, comme décrit par Ellman (1959).

L'échantillon à doser est dilué dans une solution tampon phosphate (0.1 M, pH 8), puis additionné d'une solution tamponnée de l'acide 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoïque) (DTNB, 4 g/L). L'absorbance a été déterminée pour  $\lambda=412$  nm et la concentration de l'échantillon a été ensuite calculée par la loi de Beer-Lambert.

#### 7.4. Dosage de la MND par GC-MS

Cette méthode permet le dosage des dérivés C13-norisoprénoïdes et des lactones tels que la  $\beta$ -damascenone,  $\beta$ -ionone, la  $\gamma$ -nonalactone et la 3-méthyl-2,4-nonanedione. La méthode utilisée pour l'extraction du sotolon est celle décrite par Pons *et al.* (2008).

Cent microlitres d'étalon interne (ethyl-4-acetylbenzoate) en solution alcoolique (1000 mg/L) et sont ajoutés à 100 mL de vin afin de favoriser la volatilisation des composés.

Le vin a été alors soumis à trois extractions liquide-liquide successives (10, 5 et 5 mL de dichlorométhane) sous agitation magnétique (10, 5 et 5 minutes) à 750 rpm.

Les phases organiques sont récupérées, assemblées, séchées au sulfate de sodium anhydre, puis concentrées sous flux d'azote inerte, jusqu'à un volume de 500  $\mu$ L.

Les analyses de chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse MS 4000 (GC-MS) ont été réalisées en utilisant un appareil GC 3400 (Varian, USA). L'injection (2  $\mu$ L) a été effectuée en mode *split/splitless*. Le temps d'ouverture de la vanne était de 0.8 minute et la pression en tête de colonne de 20 psi. Le gaz utilisé est l'hélium. Le spectromètre de masse, avec une température de la ligne de transfert de 220°C, a permis l'acquisition des spectres de masse en mode impact électronique (mode SIS, énergie d'ionisation : 70 eV).

### 8. Mesure de l'Oxygène en Bouteille

Les teneurs en oxygène dans les vins ont été déterminées en mesurant la diminution et la vitesse de diminution de luminescence provoquée par un matériel photophore en présence de molécules d'oxygène dans le milieu (gazeux ou liquide). La sonde Pre Sens (Senser Type PSt.3) utilisée a permis des mesures de concentration au niveau du ppb.

C'est une technique qui permet de suivre l'oxygène présent dans un conteneur transparent.

Le matériel photophore, sous la forme de disque, est collé sur la paroi intérieure des bouteilles, au niveau de l'espace de tête et au niveau du vin (milieu de la bouteille). Pour mesurer la teneur en  $O_2$ , il est nécessaire de positionner la sonde en fibre optique sur la paroi extérieure, en face du disque photophore en position perpendiculaire (Figure 31).



Figure 31 : Lecture de teneurs en oxygène gazeux et dissous dans le vin.

Le transmetteur envoie une lumière bleue à la pastille qui émet de la fluorescence. La pastille, en présence d'oxygène, transmet son énergie aux molécules d'oxygène. Ce transfert (quenching) diminue alors l'énergie de la pastille.

La concentration en  $O_2$  est donc proportionnelle à la diminution de la fluorescence (Figure 32).

Cette technique permet une mesure répétable, non invasive et non destructive, sans consommation d'oxygène. Cette technique permet aussi des mesures de la concentration d'oxygène dans la phase liquide et aéroformée.

Les paramètres de validation ont été déterminés par Vidal et al. (2009).

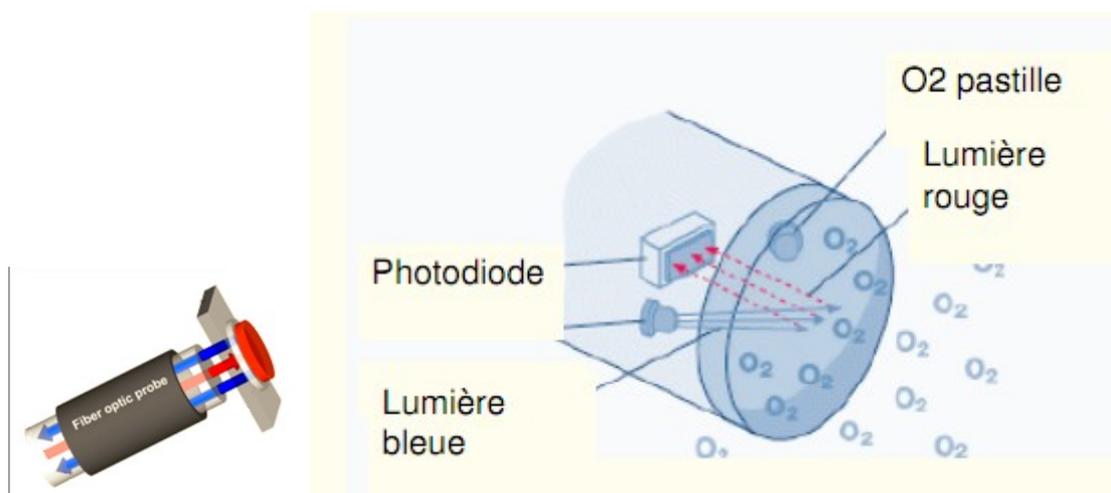


Figure 32 : Schéma illustratif de la mesure utilisant la sonde en fibre optique.

## 9. L'analyse sensorielle

Des analyses sensorielles descriptives ont été effectuées à 2 mois, 12 mois et 24 mois (essais décrits dans le chapitre 3) et à 6, 12 et 24 mois (pour les expérimentations décrites dans les chapitres 4 et 5) après la mise en bouteille. Un panel de 11 juges recrutés parmi le personnel de la Faculté d'Enologie de Bordeaux (France). Tous les panélistes ont une vaste expérience dans la dégustation.

Toutes ces analyses sensorielles ont été effectuées à température ambiante  $18 \pm 1$  °C dans des cabines individuelles sous un éclairage « lumière du jour ». Cinquante millilitres de vin ont été présentés selon la norme ISO 3591 dans des verres de dégustation couverts et identifiés par des codes à trois chiffres choisis de manière aléatoires et l'analyse pouvait durer une heure. Huit échantillons, un par type d'obturateur, ont été présentés à chaque dégustateur par session. Les descripteurs sensoriels ont porté sur l'intensité aromatique, la qualité de l'arôme (le caractère fruité et la fraîcheur d'ensemble), ainsi que les notes réduites et oxydées.

Les termes utilisés pour décrire le caractère oxydé ont été l'aldéhyde, la pomme blette et l'arôme de laine mouillée, tandis que pour la réduction les descripteurs étaient le silex, l'œuf pourri, le chou et les eaux usées. Les défauts des vins ont également été notés, quand ils étaient perçus par les dégustateurs.

La notation de chaque caractère s'est faite sur une échelle de 0 à 7, où 0 indique que l'attribut n'a pas été perçu et 7 pour une intensité élevée. Huit échantillons, un par type d'obturateur,

ont été présentés à chaque dégustateur par session. A chaque point de temps, 4 bouteilles en répliquât de chaque type de bouchage ont été évaluées lors de deux sessions sur un ou deux jours (de 10 h à 12 h).

## **10. Analyse statistique des données**

Toutes les données ont été traitées en utilisant le logiciel Microsoft Excel 2000. L'analyse de variance (ANOVA), les différences significatives de Fisher, les corrélations et les analyses de régression, et les APC (analyse en composantes principales) ont été réalisées avec le logiciel XLSTAT (Addinsoft, Paris, France). Par convenance et en raison du nombre considérable de données présentés dans les chapitres 4, 5 et 6, seuls les figures présentant des différences significatives (niveau de certitude de 95%) entre les obturateurs montrent les niveaux de signification, signalés par de différentes lettres. En absence de différences significatives, aucun symbole ou lettre ne sera présenté.

## **Chapitre 3**

---

**Recherche préliminaire sur l'impact de  
différents obturateurs sur les propriétés  
organoleptiques d'un vin**

## 1. Introduction

La qualité d'un vin après mise en bouteille est extrêmement dépendante de la quantité d'oxygène qu'il peut recevoir durant les vinifications et le vieillissement. Le contact avec l'oxygène peut avoir lieu pendant les opérations de transfert, de filtration et d'embouteillage. De plus, après la mise en bouteille, l'exposition du vin à l'oxygène est très dépendante de l'efficacité des obturateurs, qui ont des propriétés d'étanchéité très différentes.

En général, les bouchons synthétiques permettent à l'oxygène d'entrer dans la bouteille à un taux relativement élevé, tandis que les bouchons en liège naturel et les bouchons en liège technique laissent rentrer des quantités faibles d'oxygène.

Bien qu'il semble possible que des vins blancs puissent se développer en bouteille en absence totale d'oxygène, des études récentes suggèrent que des caractères réduits indésirables peuvent apparaître si le potentiel d'oxydoréduction du vin est trop faible. Ceci est lié à une trop faible exposition à l'oxygène après embouteillage.

Certains travaux ont permis de montrer l'importance que peut avoir l'oxygène sur des vins en bouteille et les facteurs qui peuvent favoriser ou limiter son impact, par exemple le bouchon. De plus, différentes études ont évalué l'influence du type d'obturateurs sur le développement du vin après l'embouteillage. La plupart d'entre elles ont montré que les vins obturés avec des bouchons synthétiques ont tendance à perdre des composantes aromatiques de fruits et à développer des caractères oxydés sur de courtes périodes de stockage.

D'autre part, il a également été montré que des bouteilles possédant des capsules à vis ont à la fois des teneurs plus élevées en molécule responsable de l'arôme fruité des vins mais aussi une conservation plus efficace des hauts niveaux de composés antioxydants permettant un bon développement de la couleur. Cependant, les caractères de réduction sembleraient être beaucoup plus répandus dans les vins bouchés avec des capsules à vis étanches. Récemment, Kwiatkowski *et al* (2007) ont suggéré que le développement de ce caractère indésirable, après mise en bouteille, serait d'avantage lié à la faible diffusion de l'oxygène par les obturateurs que par les teneurs en oxygène apportées à l'embouteillage.

Les composés soufrés volatils jouent un rôle important sur l'arôme des vins, même à de faibles concentrations. Ils sont souvent responsables des odeurs de réduction. Parmi ces molécules, on retrouve les thiols à courte chaîne comme des sulfures, des disulfures, des thioesters ou certains composés hétérocycliques qui peuvent parfois gâcher un vin. A des concentrations faibles, certains d'entre eux peuvent avoir des odeurs de pois ou de végétaux.

A des teneurs plus élevées, ils peuvent sentir l'oignon, l'ail, le chou cuit, l'œuf pourri, le caoutchouc ou avoir des notes de putréfaction. Le sulfure d'hydrogène est le plus important des composés soufrés volatils.

Ce composé peut être formé par le métabolisme des levures durant les fermentations alcooliques à partir de composés inorganiques de soufre et de sulfite, ou des composés organiques soufrés, comme la cystéine ou le glutathion. Cependant, peu de données concernent les mécanismes de formation de ce composé ou sa contribution aux caractères réducteurs des arômes du vin après l'embouteillage

Toutefois, plusieurs thiols à longue chaîne présentent des arômes de fruits de la passion ou de buis, typiques de certains cépages, comme le Sauvignon Blanc.

Cette étude a porté sur l'effet de l'oxygène dissous lors de l'embouteillage et des propriétés spécifiques de barrière à l'oxygène de différents obturateurs sur la composition aromatique et les propriétés sensorielles d'un vin de Sauvignon Blanc bordelais au cours de deux années de stockage. Le vieillissement du vin dans des conditions anaérobies a également été évalué en utilisant une bouteille hermétique. Le but ultime étant de s'assurer que les différents types d'obturateurs avaient effectivement un effet sur les composés de réduction des vins.

Toutes les analyses ont été effectuées avant et immédiatement après l'embouteillage. Le pH, l'acidité volatile et les teneurs en dioxyde de soufre libre et total ont été mesurés après 48 heures, 2 mois, 12 mois et 24 mois.

Cinq bouteilles de chaque type d'obturateur ont été analysées à chaque point de temps après l'embouteillage. L'analyse des thiols volatils et du sotolon a été faite sur cinq réplicats pour chaque type d'obturateur après 24 mois de stockage.

## **2. Résultats et discussions**

### **2.1. La composition du vin**

La composition du vin avant et après la mise en bouteille est présentée dans le tableau 8.

Tableau 12 : Composition du vin avant et après la mise en bouteille.

Paramètre	Résultats
Avant embouteillage	
TAV, % vol.	12.1
pH	3.25
Acidité totale, eq g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L	4.27
Acidité volatile, eq g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L	0.29 e
Acide tartrique, g/L	1.40
Acide malique, g/L	3.02
Glucose et fructose, g/L	0.40
Après embouteillage	
SO <sub>2</sub> total, mg/L	132
SO <sub>2</sub> libre, mg/L	41
Acide ascorbique, mg/L	85
Paramètres CIELAB	
L*	99.29
a*	-0.70
b*	3.83
C*	3.89
h <sub>ab</sub>	100.3

Dans cet essai, la plupart des paramètres qui pourraient avoir influencé les performances ultérieures des obturateurs ont été soigneusement contrôlés lors de la mise en bouteille, mais certaines variations ont été observées en raison de contraintes pratiques de mise en bouteille. Par exemple, La concentration en oxygène dissous dans le vin est la variation la plus importante puisqu'elle peut varier de 0.19 à 2.4 mg/L au cours du tirage (Figure 33 :).

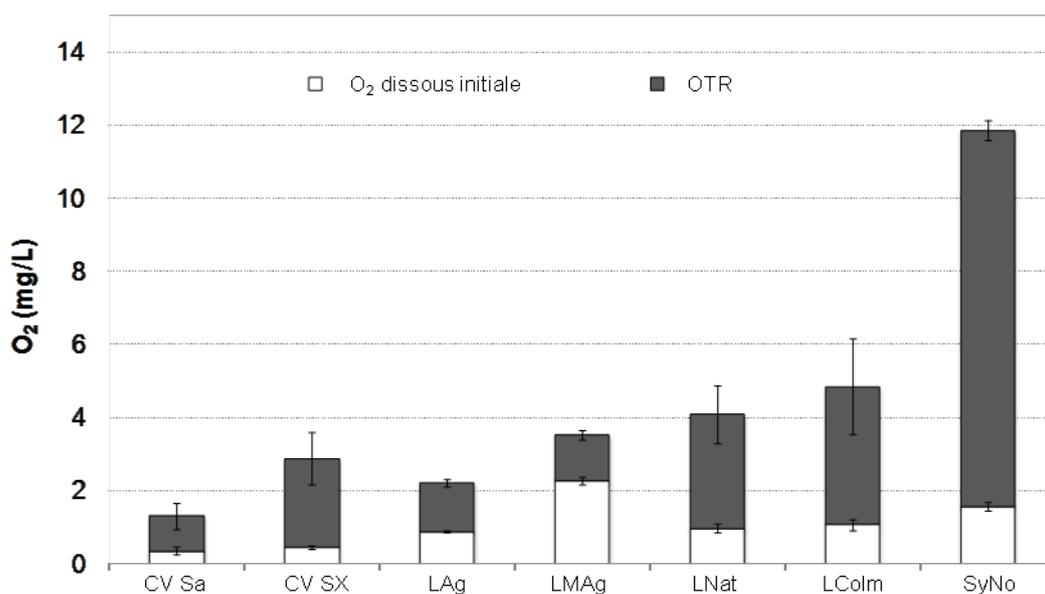


Figure 33 : Teneurs en oxygène chaque type d'obturateur.

L'embouteillage a été interrompu après les capsules à vis afin de changer le type de bouteilles et de faire les modifications nécessaires dans la ligne d'embouteillage requis par les bouchons cylindriques. Le résultat de ces interruptions, est un niveau d'oxygène dissous dans le vin qui a sensiblement augmenté vers la fin de l'embouteillage.

## 2.2. L'acide ascorbique

L'acide ascorbique est un réducteur d'oxygène puissant, qui est ajouté intentionnellement aux vins pour éviter l'oxydation. L'impact des conditions de mise en bouteille et du type d'obturateur sur les niveaux d'acide ascorbique a été mesuré immédiatement après l'embouteillage. Après quarante-huit heures, la concentration d'acide ascorbique était similaire, à l'exception du vin dans les bouteilles « ampoules ». Dans le vin scellé de cette façon, les niveaux d'acide ascorbique étaient plus élevés (6-7 mg/L) que ceux scellés avec d'autres obturateurs.

Au bout de 2 mois de stockage, les concentrations en acide ascorbique ont considérablement diminuées, elles sont même significativement différentes en fonction du type d'obturateur utilisé ( $p < 0.001$ ). Le niveau d'acide ascorbique dans le vin scellé dans des conditions hermétiques (bouteille « ampoule ») a baissé de 2 mg/L.

D'autre part, la concentration en acide ascorbique a diminué respectivement jusqu'à 50 et 52 mg/L pour les vins fermés avec des bouchons en liège naturel ou avec des capsules vis étanches, tandis que les bouteilles scellées avec des bouchons agglomérés ou colmatés présentaient respectivement des teneurs de 45 et 39 mg/L d'acide ascorbique.

Les plus faibles concentrations de cette molécule ont été trouvées dans les vins bouchés avec des bouchons synthétiques et des bouchons microagglomérés (33 et 22 mg/L, respectivement). Cet effet est probablement lié à la plus grande quantité d'oxygène dissous dans ces vins à la mise en bouteille par rapport aux autres vins (Figure 334).

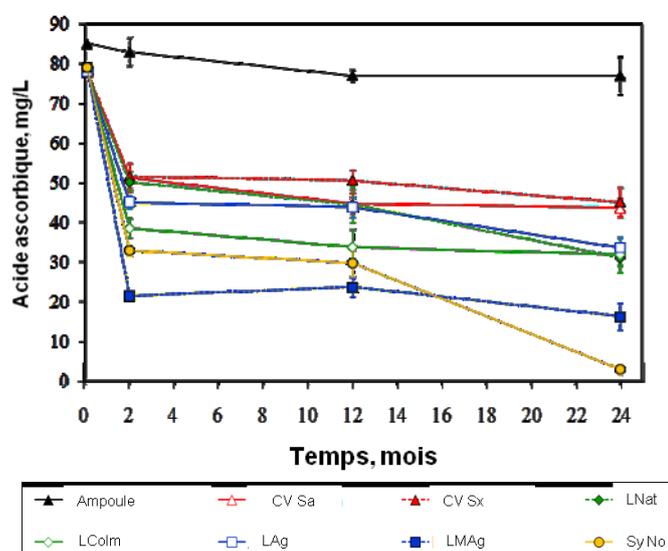


Figure 34 : Variation de niveaux d'acide ascorbique pendant 24 mois d'emouteillage

Après 12 et 24 mois de stockage, les bouteilles « ampoule » contenaient de plus fortes concentrations d'acide ascorbique, 77 mg/L. Les bouteilles fermées avec des capsules à vis avaient des vins dont les teneurs en acide ascorbique étaient significativement supérieures à celles obturés avec des bouchons naturels, colmatés ou agglomérés ( $p < 0.001$ ). Pour les vins scellés avec les bouchons synthétiques, l'acide ascorbique a été complètement épuisé au bout de 24 mois de stockage.

La majeure partie de l'acide ascorbique a été consommée dans les deux premiers mois de stockage, même si après cette période, tous les vins ont continué à en perdre, mais à des rythmes différents. Pour les bouteilles « ampoule » ou scellées avec des bouchons à vis, des bouchons colmatés ou des bouchons microagglomérés les pertes d'acide ascorbique à partir de deux mois semblent être identiques, même si les concentrations absolues sont différentes.

Pour les vins scellés avec des bouchons en liège naturel ou aggloméré, le taux de perte de l'acide ascorbique semble être légèrement plus élevé que pour les vins précédents, mais nettement inférieurs à ceux scellés avec les bouchons synthétiques. En conditions anaérobies (bouteille « ampoule » par exemple), presque tout l'acide ascorbique ajouté a été conservé, ce qui montre, contrairement à Skouroumounis *et al.* (2005), que la consommation de l'acide ascorbique dans les vins se produit seulement en présence d'oxygène.

L'oxygène dans l'espace de tête après l'embouteillage n'a pas été déterminé, cependant il a déjà été montré que la plupart de l'oxygène présent après l'embouteillage réside dans ce compartiment.

### 2.3. Le dioxyde de soufre

Les effets des conditions de mise en bouteille et du type d'obturateur sur les niveaux de dioxyde de soufre libre et total ont été observés juste après l'embouteillage et pendant le stockage des bouteilles. Quarante-huit heures après l'embouteillage, les concentrations en dioxyde de soufre libre et total dans les vins étaient légèrement plus faibles pour les bouteilles fermées avec des bouchons synthétiques ou en liège microaggloméré (Figure 35). Pour les vins contenus dans les bouteilles « ampoule », les niveaux en dioxyde de soufre libre et total sont plus élevés que pour les autres obturateurs (5 et 20 mg/L). Encore une fois, cette différence était probablement liée à la procédure utilisée lors de la mise en bouteille.

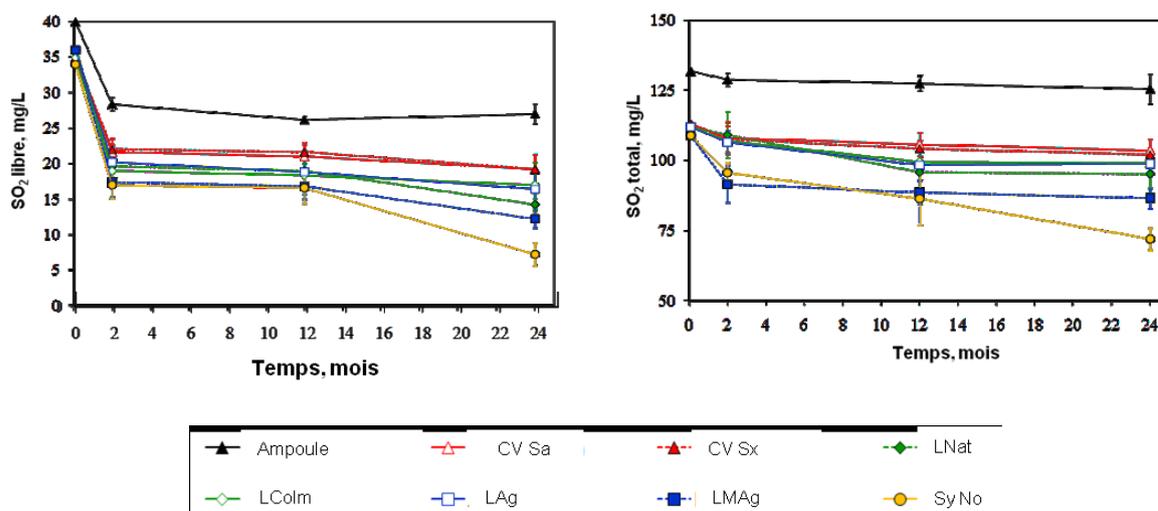


Figure 35. Variation de niveaux de SO<sub>2</sub> (libre et total) pendant 24 mois d'embouteillage.

Deux mois après la mise en bouteille, le niveau de dioxyde de soufre libre et total dans les

bouteilles « ampoule » a chuté à 28 et 129 mg/L, respectivement. En outre, les teneurs en dioxyde de soufre libre et total ont chuté à 22 et 108 mg/L pour les vins bouchés avec des capsules à vis, tandis que les bouteilles scellées à l'aide des bouchons naturels, agglomérés ou colmatés avaient des teneurs de 20 et 107 à 109 mg/L.

Les vins fermés avec des bouchons en liège microaggloméré ou des bouchons synthétiques présentaient les plus bas niveaux de dioxyde de soufre libre et total. A ce stade, l'effet de l'embouteillage semble être significatif une fois que les niveaux de dioxyde de soufre libre et total ont diminué de manière suffisante.

Ce phénomène apparaît plus important dans les bouteilles scellées avec des bouchons synthétiques et des microagglomérés, qui contenaient les niveaux les plus hauts d'oxygène dissous à l'embouteillage.

À 12 et 24 mois, les bouteilles « ampoule » ont permis de maintenir les plus fortes concentrations en dioxyde de soufre libre et total, 26 et 126 mg/L, respectivement. Les vins scellés à l'aide des capsules à vis présentaient également des quantités élevées de dioxyde de soufre libre et total, qui sont passées de 22 à 19 mg/L et de 108 à 104 et 102 mg/L, respectivement.

Les vins bouchés avec des bouchons synthétiques présentaient les niveaux les plus bas en dioxyde de soufre, puisqu'ils ont considérablement diminués au cours du stockage, pour atteindre des niveaux de dioxyde de soufre libre après 24 mois inférieurs à 10 mg/L, ce qui est considéré comme la limite pour la protection des vins blancs. Les vins scellés avec des bouchons en liège (naturels, colmatés, agglomérés et microagglomérés) présentaient des niveaux intermédiaires de dioxyde de soufre libre et total, soit les taux de pertes de dioxyde de soufre similaires, à compter de 2 mois, même si les concentrations absolues pouvaient varier.

Les résultats du dioxyde de soufre montrent une tendance similaire à celle trouvée avec l'acide ascorbique. Dans les deux premiers mois de stockage, les niveaux de dioxyde de soufre ont fortement diminué en raison de l'oxygène introduit à l'embouteillage. Ils ont ensuite continués à baisser dans les 22 mois suivants, notamment dans les vins scellés avec des bouchons synthétiques, qui permettent une entrée d'oxygène élevée et continue dans les bouteilles.

Cependant, la réaction directe du dioxyde de soufre avec l'oxygène dans les conditions du vin est très lente. Ainsi, le dioxyde de soufre doit sans doute réagir, de manière réversible, avec des aldéhydes ou des cétones, mais aussi avec du peroxyde d'hydrogène et des quinones

générées à partir d'acide ascorbique et de l'oxydation des phénols.

## 2.4. La couleur

L'absorbance du vin à 420 nm (A420 nm) est une mesure du niveau de couleur jaune/marron des vins blancs. Ce paramètre est considéré comme un indicateur utile pour apprécier le vieillissement du vin et son degré d'oxydation.

Les valeurs d'A420 nm pour les vins pendant la période de stockage sont présentées dans la figure 36.

Quarante-huit heures après l'embouteillage, les valeurs d'A420 nm des vins étaient de 0.058 UA, ce qui était très similaire à celles obtenues à l'embouteillage. La couleur jaune des vins (A420 nm) a augmenté et est devenue plus prononcée au cours du temps.

À 2 mois, les vins bouchés avec les différents obturateurs présentaient des valeurs similaires d'A420. En 12 mois, les valeurs d'A420 dans les bouteilles scellées avec des bouchons synthétiques, des bouchons en liège agglomérés, colmatés et microagglomérés étaient légèrement plus élevées, mais statistiquement significatives, par rapport aux bouteilles scellées avec des capsules à vis, des bouchons en liège naturel ou l' « ampoule ».

Après 24 mois de stockage, les tendances sont devenues plus prononcées; les bouteilles obturés avec les bouchons synthétiques montraient de manière significative que la couleur jaune était plus prononcée que les bouteilles scellées avec les autres obturateurs ( $p < 0.001$ ). Les vins obturés avec des capsules à vis saran et les bouteilles « ampoules » présentaient les plus faibles valeurs d'A420 nm ( $p < 0.001$ ).

## 2.5. Mesure CIELab

La couleur du vin a été évaluée tout au long des 24 mois de stockage en utilisant les coordonnées CIELAB. La couleur du vin est devenu plus jaune (valeurs  $b^*$  et  $C^*$  supérieur) et moins intense ( $L^*$  plus faible) au cours des 24 mois de stockage (Figure 36).

Les valeurs du  $L^*$  des vins n'étaient pas significativement affectées durant le stockage, à l'exception des vins bouchés avec les bouchons synthétiques, où la valeur du  $L^*$  diminuée de façon significative ( $p < 0.001$ ). A 24 mois, les vins les plus clairs étaient ceux dans les bouteilles « ampoules » ou bouchés avec les capsules à vis Saran alors que les vins les plus

foncé étaient scellés avec les bouchons synthétiques ( $p < 0.001$ ).

Les  $b^*$  et  $C^*$  augmente tout au long de l'expérimentation; les valeurs les plus élevées ont été observées pour les vins scellés avec les bouchons synthétiques à 24 mois, les valeurs les plus basses pour ceux scellé sous ampoule et les capsules à vis et les autres obturateurs sont intermédiaires. Les valeurs de  $a^*$  change également durant l'expérimentation, une légère augmentation au cours des deux premiers mois de stockage ont été suivis par une diminution les 22 mois suivant. Le type d'obturateur n'a pas affecté de manière significative les valeurs de  $a^*$  au cours de la durée de l'essai ( $p = 0.05$ ). Les valeurs Hab ont légèrement diminuées durant des deux premiers mois de stockage, suivie d'une augmentation lors des 22 mois suivant. Après 24 mois, les valeurs les plus élevées d'Hab ont été observés pour les vins scellés sous ampoule ou capsule à vis saran, les plus bas niveaux pour ceux scellé avec les bouchons synthétiques, les autres obturateurs étaient intermédiaires ( $p < 0.001$ ).

Ces constatations indiquent que la couleur du vin a changée au cours du stockage, particulièrement au bout de 24 mois, lorsque les niveaux d'acide ascorbique et de dioxyde de soufre étaient presque épuisés, comme dans les vins scellés avec les bouchons synthétiques. Inversement, dans un environnement anaérobie (bouteille « ampoule »), les changements de couleur du vin ont été faibles par rapport aux autres vins. Par conséquent, le développement de la couleur après l'embouteillage dépend du contact du vin avec l'oxygène au cours du stockage.

La gestion de l'oxygène à l'embouteillage et le choix du type d'obturateur du vin est donc susceptible d'avoir un impact considérable sur la couleur du vin après la mise en bouteille.

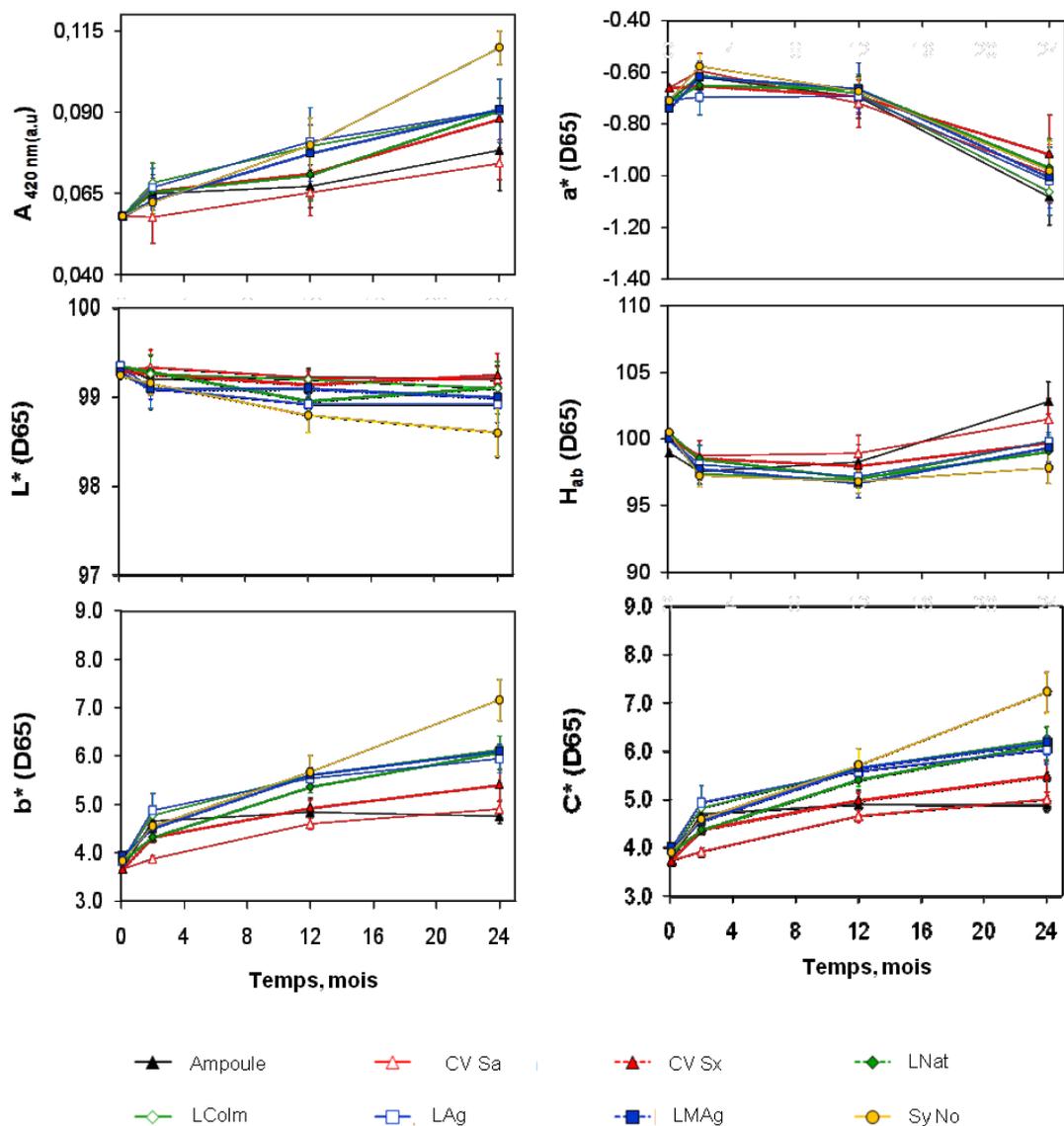


Figure 36 : Variation des caractéristiques de la couleur pour les premiers 24 mois en bouteille.

## 2.6. Les thiols volatils

Les composés 3-sulfanyhexanol (3SH), le 3-sulfanyhexyl acétate (3SHA) et la 4-méthyl-4-sulfanypentan-2-one (4MSP) sont les thiols volatils responsables de l'arôme variétal distinctif de pamplemousse, de fruits de la passion et de buis des vins de Sauvignon Blanc. Ces thiols jouent un rôle clé dans la qualité aromatique de ces vins perçue par les consommateurs.

Les concentrations en 3SH et 4MSP après 24 mois en bouteille sont présentées dans le tableau 13.

Tableau 13. Teneurs en 4MSP, 3SH, H<sub>2</sub>S et sotolon après 24 mois de conservation en bouteille.

	<b>4MSP</b>	<b>3SH</b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>Sotolon</b>
Mise en bouteille	n. a.	n. a.	1.4	n. a.
Ampoule	19.3 ± 4.4 <sup>a</sup>	821 ± 110 <sup>a</sup>	29.6 ± 4.7 <sup>a</sup>	n. d.
Capsule à vis Saran	15.1 ± 6.5 <sup>ab</sup>	647 ± 138 <sup>ab</sup>	21.1 ± 3.6 <sup>d</sup>	0.2 ± 0.2
Capsule à vis saranex	5.8 ± 2.9 <sup>bc</sup>	396 ± 68 <sup>bc</sup>	15.0 ± 3.7 <sup>c</sup>	0.1 ± 0.0
B. liège naturel	14.3 ± 0.9 <sup>a</sup>	454 ± 14 <sup>bc</sup>	6.9 ± 3.6 <sup>d</sup>	0.3 ± 0.0
B. liège colmaté	17.3 ± 10.4 <sup>a</sup>	361 ± 146 <sup>c</sup>	6.6 ± 2.6 <sup>d</sup>	0.6 ± 0.6
B. liège aggloméré	15.5 ± 2.1 <sup>a</sup>	599 ± 255 <sup>ab</sup>	6.5 ± 5.5 <sup>d</sup>	0.3 ± 0.3
B. liège microaggloméré	6.6 ± 4.6 <sup>c</sup>	436 ± 132 <sup>bc</sup>	2.5 ± 1.7 <sup>d</sup>	0.9 ± 0.4
B. synthétique	5.1 ± 1.2 <sup>c</sup>	114 ± 41 <sup>d</sup>	3.5 ± 1.9 <sup>d</sup>	1.1 ± 0.6

Note : *a, b, c et d* indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes.

Les concentrations obtenues sont bien au-dessus des seuils de perception dans les vins, 60 ng/L pour le 3SH et 0.8 ng/L pour le 4MSP. Après 24 mois, les plus fortes concentrations en 4MSP ont été trouvées dans les vins présents dans les bouteilles « ampoule », mais sans différence significative par rapport aux teneurs trouvées dans les vins bouchés avec les capsules à vis saran, ou les bouchons naturels, colmatés ou agglomérés.

Inversement, les plus faibles concentrations en 4MSP ont été observées dans les vins scellés avec les bouchons microagglomérés, les bouchons synthétiques et les capsules à vis saranex.

Les plus fortes concentrations en 3SH ont également été trouvées pour les vins présents dans les bouteilles « ampoules » suivi des bouteilles scellées avec des bouchons à vis saran et des bouchons agglomérés. Les teneurs les plus faibles en 3SH ont été trouvées pour les bouteilles scellées avec des bouchons synthétiques. Les autres vins sont intermédiaires.

Ces résultats montrent que les réactions d'oxydation du 3SH et de la 4MSP conduisent à des teneurs plus faibles de ces molécules dans les vins. Essentiellement lorsque ces vins possèdent des teneurs élevées en oxygène acquis lors de la mise en bouteille ou au cours du stockage en fonction de la perméabilité à l'oxygène des obturateurs. Cette situation a été particulièrement évidente dans les vins fermés avec des bouchons synthétiques, où les niveaux de dioxyde de soufre et d'acide ascorbique après 24 mois étaient très faibles.

Il est donc possible que dans ces conditions, des produits d'oxydation électrophile tels que des quinones, réagissent préférentiellement avec les thiols (3SH et 4MSP), une fois que les

niveaux de dioxyde de soufre deviennent trop faibles.

De façon étonnante, les concentrations en 3SH et surtout en 4MSP étaient relativement faibles dans les vins bouchés avec des capsules à vis Saranex, bien que les niveaux d'acide ascorbique et de dioxyde de soufre, ainsi que les différents paramètres de la couleur n'indiquaient pas un niveau d'oxydation plus prononcée que les vins scellés avec les bouchons à vis saran ou les bouchons en liège. Cette observation suggère que le 3SH et la 4MSP pourrait être absorbés par le liner des capsules à vis Saranex. Ce revêtement est formé par différentes couches de polyéthylène, qui sont bien connues pour éliminer les composés volatils par effet scalping des molécules odorantes. Ce phénomène a été décrit comme la capacité de certains emballages à éliminer les composés volatils par des processus de sorption.

Des études récentes ont montré que le phénomène de scalping est particulièrement retrouvé dans les vins conditionnés sous Tetrapack ou "bag-in-box", qui ont une forte capacité de sorption des composés non polaires. En outre, les obturateurs affichent également différentes capacités de sorption, qui sont plus marquées avec les bouchons synthétiques qu'avec les bouchons naturels et les capsules à vis. En conséquence, il semble possible que la perte de ces composés aromatiques volatiles après l'embouteillage pourrait également se produire par effet scalping des composés aromatiques par les obturateurs. Cependant, des études supplémentaires seront nécessaires pour bien comprendre les modifications dues aux capacités de sorption des obturateurs ainsi qu'à leur propriété de barrière vis-à-vis de l'oxygène.

## **2.7. Le sulfure d'hydrogène**

La concentration en hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) a été déterminée à l'embouteillage et après 24 mois de stockage (tableau 9).

Après la mise en bouteille, les concentrations d' $H_2S$  étaient de 1.4  $\mu g/L$ , ce qui est proche de son seuil de perception dans les vins (1.5  $\mu g/L$ ). Au bout de 24 mois, les concentrations en  $H_2S$  étaient les plus élevées dans les vins bouchés avec des capsules à vis, mais également dans les bouteilles « ampoule », tandis que ceux qui étaient scellés avec des bouchons synthétiques présentaient les plus faibles teneurs en  $H_2S$ . Ces résultats indiquent que les teneurs en  $H_2S$  augmentent au cours du stockage pour tous les vins, mais elles étaient beaucoup plus élevées dans les vins scellés dans des conditions hermétiques avec des

obturateurs de faible perméabilité à l'oxygène, comme les capsules à vis. Ces résultats sont en accord avec le fait que les caractères réducteurs de type «silex/caoutchouc» étaient beaucoup plus répandus dans les vins en bouteille « ampoule » ou bouché avec des capsules à vis. Par ailleurs, les niveaux d'H<sub>2</sub>S dans les vins présents dans les bouteilles « ampoules » ou bouchés avec des capsules à vis saran sont semblables à ceux trouvés dans les vins présentant des caractères réduits. La formation de ce composé après l'embouteillage n'est pas complètement comprise, cependant nous pouvons spéculer que l'H<sub>2</sub>S pourrait être formé à partir de la réduction du sulfate, de sulfite catalysés par des métaux de transitions (fer, cuivre), phénols ou vitamine C ou de la décomposition naturelle de composés contenant du soufre quand les taux d'oxygène dans les bouteilles sont pratiquement nuls. L'H<sub>2</sub>S produit durant la fermentation pourrait être lié de façon réversible dans le vin à certains produits d'oxydation électrophiles (aldéhydes, cétones, quinones), avant d'être relargués lentement pendant le stockage. Par conséquent, l'H<sub>2</sub>S peut soit s'accumuler dans les vins dans des conditions anaérobies soit être facilement oxydé au contact de l'oxygène introduit à l'embouteillage ou en fonction de la perméabilité de l'obturateur à l'oxygène.

## **2.8. Le sotolon**

Le Sotolon (3-hydroxy-4,5-diméthyl-2 (5) H-furanone) est un composé volatil avec une forte odeur de curry et de rancio qui est un marqueur de l'oxydation des arômes, caractéristiques des vins blancs prématurément vieillis. Ce composé se retrouve à des concentrations élevées dans les vins soumis à de fortes conditions oxydatives (vins du Jura, porto et autres vins fortifiés).

Les concentrations en sotolon ont été mesurées 24 mois après la mise en bouteille et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 13. Dans des conditions anaérobies, bouteille « ampoule », ce composé n'a pas été détecté. Les concentrations les plus élevées sont obtenues dans les vins scellés avec des bouchons microagglomérés et bouchons synthétiques, les teneurs les plus basses dans ceux obturés avec des capsules à vis alors que les autres vins sont intermédiaires. Cependant, toutes les concentrations restent en dessous de son seuil de perception dans le vin (0.8 µg/L). Néanmoins, les résultats montrent que les teneurs en sotolon sont plus élevées dans les vins qui ont été soumis à des conditions plus oxydatives, que ce soit pendant ou après la mise en bouteille, à cause de la perméabilité à l'oxygène élevée de certains types d'obturateurs. Ceci est cohérent avec des études récentes montrant que la formation de sotolon après l'embouteillage était fortement liée à la capacité des

obturateurs à empêcher la pénétration de l'oxygène. Les teneurs les plus élevées de cette molécule étant retrouvées dans les vins obturés avec des bouchons synthétiques par rapport à ceux scellés avec des bouchons en liège.

## 2.9. Analyse en composantes principales et corrélations

Pour faciliter la visualisation des différences et des similitudes entre les vins par rapport à l'ensemble des paramètres de composition après 24 mois, et leur relation avec la teneur en oxygène à l'embouteillage et les taux de transfert d'oxygène des obturateurs, des analyses en composantes principales ont été réalisées. Les deux premières composantes principales représentent 87.9% de la variation. Le premier axe, qui représente 77.7% de la variance totale, est corrélé de façon positive avec les paramètres  $H_2S$ , 3SH, 4MSP,  $SO_2$  libre et total, acide ascorbique,  $L^*$  et Hab alors que les paramètres sotolon,  $b^*$  et  $C^*$ , A420 nm, la teneur en oxygène à l'embouteillage et l'OTR des obturateurs sont négativement corrélés. Le paramètre  $a^*$  affiche la plus forte contribution au deuxième axe, (10.1%). Les obturateurs ont été bien séparés dans le plan défini par les deux premiers axes. Les vins fermés avec des bouchons synthétiques sont bien discriminés sur la base de leurs valeurs élevées d'A420 nm,  $b^*$  et  $C^*$ , et de leurs faibles valeurs de composés volatils d'antioxydants, et des paramètres  $L^*$  et Hab. Les vins dans les bouteilles « ampoule » ou présents dans des bouteilles bouchées avec des capsules à vis ont été principalement séparés par leurs fortes concentrations en composés antioxydants, en  $H_2S$ , 3SH et 4MSP, tandis que la majorité des bouchons de liège ont été principalement distingués des capsules à vis par rapport à leur faible teneur en  $H_2S$  et dans une moindre mesure, par le 3SH, le  $SO_2$  libre et total, l'acide ascorbique,  $L^*$  et Hab. Le liège microaggloméré a été encore plus discriminé sur la base de sa teneur en oxygène à l'embouteillage et des teneurs en sotolon.

Les vins étaient clairement discriminés en fonction du type d'obturateur le long du premier axe, qui peut donc être interprété comme l'axe « oxydation-réduction », les vins réduits ou oxydés étant portés respectivement à l'extrême droite et à l'extrême gauche dans la figure 37.

Dans cette expérience, il est clair que le développement du vin après l'embouteillage est extrêmement dépendant de la teneur en oxygène à la mise en bouteille et des différentes perméabilités à l'oxygène des obturateurs.

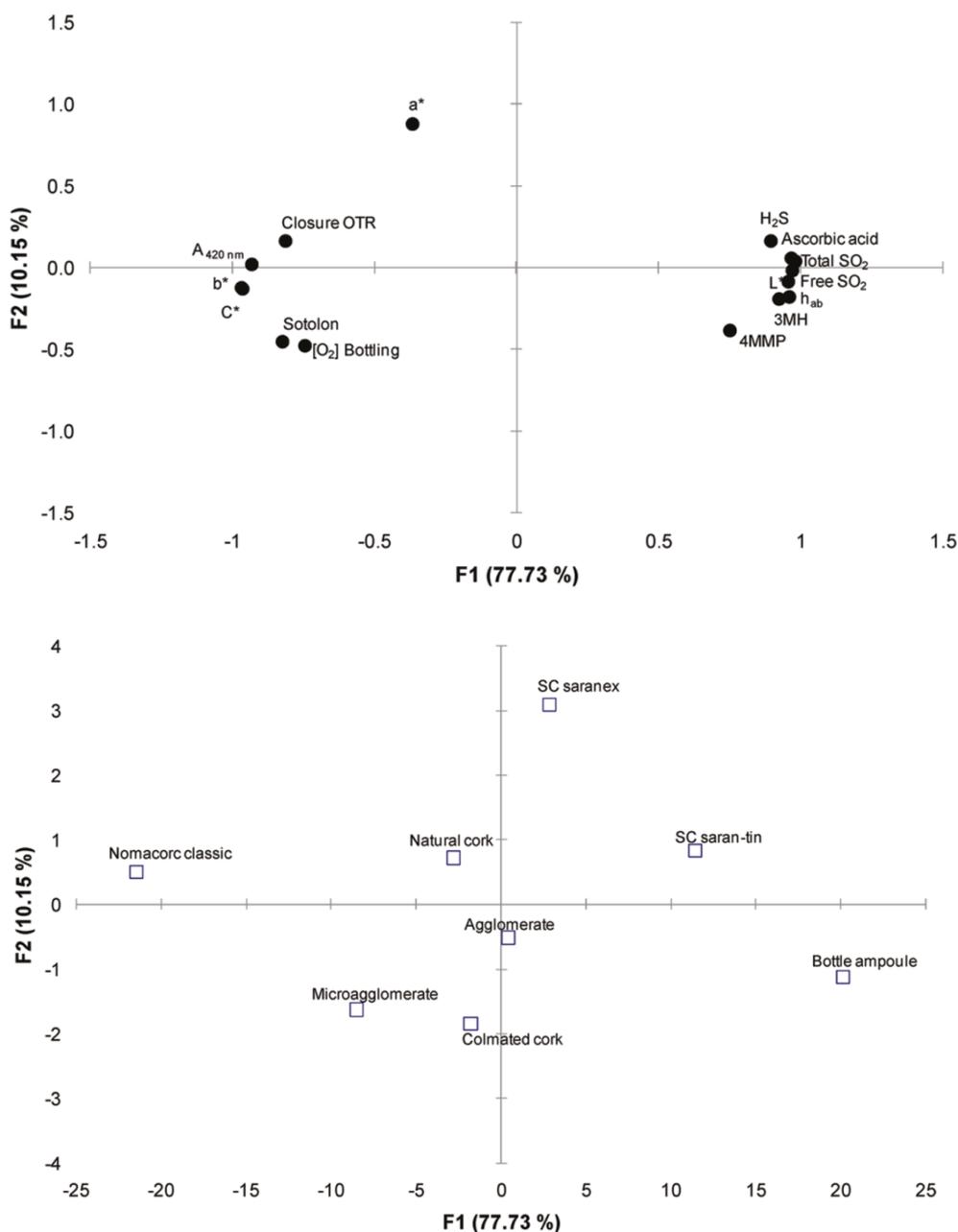


Figure 37 : Représentation ACP des individus et des variables dans l'espace défini par les deux premières composantes principales pour le vin de Sauvignon blanc.

## 2.10. Les analyses sensorielles

Les résultats de l'analyse descriptive effectuée à deux mois n'ont pas mis en évidence de différences significatives entre les obturateurs (données non présentées). L'analyse de variance réalisée pour les données obtenues à douze mois après la mise en bouteille a montré

qu'il y avait des différences significatives entre les obturateurs. Il n'y avait pas de différences significatives entre les réplicats de chaque condition. Le bouchon bouchons synthétiques a été nettement différencié des autres obturateurs, par rapport à son caractère oxydé plus élevé, a une plus faible intensité aromatique et moins de fraîcheur. Les bouteilles « ampoule » et les capsules à vis saran ont été classées plus haut dans les notes réduites et moins intenses dans les fruits et les caractères oxydés ( $p < 0.001$ ). Les vins scellés avec des bouchons microagglomérés et agglomérés ont été notés de façon significative moins fruités que ceux obturés avec des bouchons en liège naturels et colmatés, et les capsules à vis saranex, ont été considérés comme les plus élevées sur ces paramètres ( $p < 0.001$ ).

Lorsque les analyses sensorielles ont été effectuées 24 mois après la mise en bouteille, des différences significatives ont été observées entre les différents obturateurs. L'ANOVA réalisée à partir des données obtenues a montré qu'il n'y avait pas de différence entre les réplicats des bouteilles.

Une tendance similaire à celle trouvée à 12 mois a été observée, mais avec des différences plus prononcées. Encore une fois, les vins scellés sous « ampoule » et les capsules à vis saran ont été mieux notés sur les arômes réduits par rapport aux autres obturateurs. Pour le paramètre oxydé, les vins scellés avec les bouchons synthétiques ont été notés plus haut, alors que les paramètres de fruits d'intensité aromatique, de fraîcheur été plus faibles.

Pour les caractères fruités, les vins scellés avec des bouchons colmatés, en liège naturel et des capsules à vis ont été notés à un niveau plus haut, que ceux obturés avec le liège microaggloméré (classés de façon intermédiaires) alors que les autres vins ont été notés au niveau le plus bas.

Des défauts ont été détectés à 12 et 24 mois dans les vins scellés avec des bouchons agglomérés. L'analyse des anisoles par GC-MS a confirmé que le 2,4,6-trichloroanisole était bien présent, à des concentrations de 1 à 3 ng/L. Lors de ces analyses sensorielles, un masque dû aux TCA perturbait la détection des notes fruitées du vin, réduisant sa qualité aromatique. Aucun des autres vins n'avait des teneurs en haloanisoles ou en TCA au-dessus de 0.5 ng/L.

Les résultats des analyses sensorielles confirment ceux obtenus sur la composition des vins, montrant que les obturateurs jouent un rôle majeur sur le développement du vin après l'embouteillage, comme il a été observé dans d'autres études. Les vins scellés hermétiquement comme les bouteilles « ampoule » ou dans un environnement très pauvre en oxygène comme les bouteilles obturées avec des capsules à vis, affichent des caractères «œuf pourri» et «putréfaction», qui ont complètement masqué les arômes fruités.

Cependant, dans les capsules à vis saranex, ce caractère réduit a été minimisé, ce qui signifie que les niveaux de H<sub>2</sub>S présentés par ces vins n'étaient pas suffisamment élevés pour gâcher le vin. Inversement, les vins obturés avec des bouchons synthétiques perdent leurs caractères fruités et développent des notes oxydées ou de "laine mouillée". Les bouchons en liège semblent avoir un rôle intermédiaire, en minimisant les caractères réduits et oxydés. Cependant, les bouchons agglomérés ont affecté négativement l'arôme du vin par la transmission de composés néfastes.

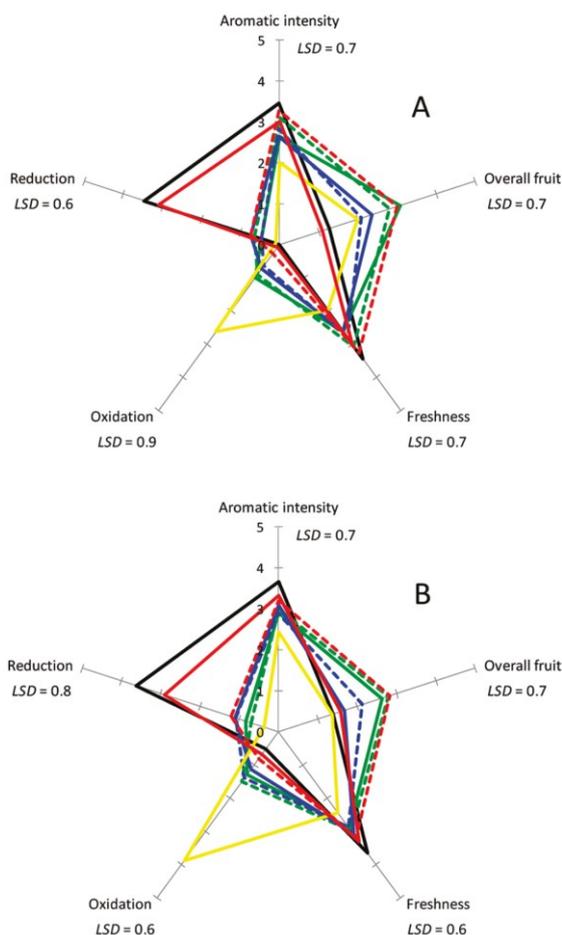


Figure 38 : Caractérisation sensorielle obtenue pour le vin de Sauvignon blanc pour chaque type d'obturateur. A : 12 mois, B : 24 mois après la mise en bouteille.

### 3. Conclusion

Ce travail devait déterminer l'effet de l'oxygène dissous à l'embouteillage et les caractéristiques spécifiques de perméabilité des bouchons à l'oxygène, sur les propriétés sensorielles et la composition des vins de Sauvignon blanc de Bordeaux, durant deux années de stockage. L'importance de l'oxygène pour le développement du vin après l'embouteillage a également été évaluée en utilisant une bouteille « ampoule » hermétique. Les vins ont été

analysés par rapport à leurs teneurs en antioxydants ( $\text{SO}_2$  et acide ascorbique), en thiols variétaux (3SH et 4MSP), en sulfure d'hydrogène et en sotolon, et par rapport à la couleur après 24 mois de stockage. En outre, les propriétés sensorielles des vins ont également été évaluées.

La combinaison de l'oxygène dissous à l'embouteillage et l'oxygène transféré par les obturateurs ont un effet significatif sur le développement des vins de Sauvignon Blanc après l'embouteillage. Les vins très exposés à l'oxygène à l'embouteillage et ceux qui ont été scellés avec un obturateur synthétique, hautement perméable à l'oxygène, ont été relativement oxydés, tant au niveau des arômes que de la couleur, avec de faibles teneurs en antioxydants et en composés volatils par rapport aux vins scellés avec d'autres types d'obturateurs. Inversement, les vins scellés de façon plus étanches, comme les bouteilles « ampoule » ou les capsules à vis saran, ont les plus faibles taux de brunissement, et affichent les plus fortes concentrations en antioxydants et en thiols variétaux, mais aussi des niveaux élevés d' $\text{H}_2\text{S}$ , qui étaient responsables du caractère réduit dominant trouvé dans ces vins. Alors que les vins scellés avec des bouchons en liège ou des capsules à vis saranex présentaient des caractères de réduction et d'oxydation négligeables.

La combinaison des conditions de mise en bouteille et des taux de transfert d'oxygène à travers les bouchons ont eu un effet significatif sur le développement du Sauvignon après l'embouteillage. Dans les premiers mois de stockage, la quantité d'oxygène dissous dans le vin et celle introduite dans l'espace de tête à l'embouteillage ont joué un rôle clé sur la perte importante d'acide ascorbique et de dioxyde de soufre. Cependant, le développement du vin à partir de deux mois semble être plutôt lié aux propriétés de perméabilité des différents obturateurs utilisés. Les taux élevés de transfert d'oxygène lors de l'embouteillage et de la conservation du vin, comme le montre les bouchons synthétiques, ont causé des dommages irréversibles pour le vin et pour son développement.

En raison de l'entrée continue de l'oxygène par ce type de bouchon, l'acide ascorbique, l'anhydride sulfureux et les thiols variétaux ont été largement épuisés, ce qui conduit à la formation de caractères oxydés au bout des 24 mois de stockage.

Inversement, les vins fermés hermétiquement en bouteille « ampoule » ou avec des obturateurs à très faible taux de transfert d'oxygène comme les capsules à vis, présentent les plus fortes concentrations en dioxyde de soufre, en acide ascorbique, et en thiols variétaux, mais aussi des niveaux élevés d' $\text{H}_2\text{S}$ , qui ont complètement masqué le fruité des vins, par rapport au caractère réduit dominant. Cependant, les capsules à vis saranex étaient en mesure de minimiser la perception sensorielle «œuf pourri» et «putréfaction»

caractéristiques des arômes réduits dans les vins, en dépit d'un niveau d' $H_2S$  significativement plus élevé par rapport à ceux fermés avec des bouchons en liège et des bouchons synthétiques. Par conséquent, il peut être conclu que dans les conditions de cette étude, un vin sensible à l'oxygène comme le Sauvignon Blanc, retire un bénéfice d'une exposition faible à l'oxygène après l'embouteillage, que peuvent lui fournir les bouchons en liège.

Ces vins retiennent des quantités suffisantes de thiols variétaux pour maintenir l'arôme de fruits typiques de buis et de fruit de la passion de Sauvignon Blanc, et dans un même temps, ils maintiennent les sulfures délétères à des niveaux très bas.

Ce travail souligne l'importance de la gestion de l'oxygène à l'embouteillage, mais aussi des taux de transmission d'oxygène par les obturateurs qui peuvent être utilisés comme un outil permettant de prédire la durée de vie d'un vin.

D'autres recherches sont encore nécessaires pour bien comprendre les mécanismes réactionnels impliquant l'oxygène et l'acide ascorbique, le dioxyde de soufre, les composés phénoliques et aromatiques des vins. De plus, il est important de comprendre les facteurs régulant la production de composés volatils soufrés, qui sont responsables de l'apparition de caractères réduits après mise en bouteille et leur relation avec la composition du vin avant l'embouteillage.

## **Chapitre 4**

---

**Evolution du vin selon le type d'obturateur :  
Riesling et Sauvignon blanc**

## 1. Introduction

Le chapitre 4 sera consacré à l'étude de l'influence du type d'obturateur sur les qualités organoleptiques de deux cépages blancs, le Riesling et le Sauvignon blanc et ceci durant 24 mois de stockage en bouteille.

Le choix des cépages a été basé sur leur comportement distinct lors du vieillissement en bouteille. D'une part, un vin réputé pour son aptitude à conserver et améliorer ses qualités sensorielles au cours du temps (le Riesling) et, d'autre part, un vin destinée à une consommation plus immédiate, avec une tendance à perdre son expression initiale notamment en ce qui concerne les arômes typiques de la variété (Sauvignon blanc, AOC Entre-Deux-Mers).

Plusieurs études ont déjà été consacrées à cette question (Brajkovich *et al.* 2005; Skouroumounis *et al.* 2005; Blake *et al.* 2009; Lopes *et al.* 2009; Dimkou *et al.* 2011; Ugliano *et al.* 2011), mais en se focalisant sur des aspects chimiques et sensoriels spécifiques de chacun des vins, sans pour autant les comparer sur les multiples plans des marqueurs chimiques et des aspects sensoriels qui les caractérisent.

Notre étude propose d'effectuer une approche comparative visant à élargir la caractérisation chimique et sensorielle des deux vins de façon à les définir le plus spécifiquement possible. Ceci en soumettant les vins à des conditions d'embouteillage et de stockage identiques.

Derrière cette ligne d'orientation, il y a également l'idée que l'optimisation des conditions de stockage (plus concrètement le type d'obturateur) est également dépendante des caractéristiques intrinsèques du vin. En d'autres termes, un type déterminé d'obturateur pourrait être convenable pour un type de vin et non adapté pour un autre.

Tout au long de ce chapitre nous présentons et discutons les résultats obtenus concernant les essais d'embouteillage des vins issus des cépages Riesling et Sauvignon blanc. Tout d'abord il s'agira de commenter les résultats de chaque cépage et ensuite les comparer en essayant d'établir un parallèle entre les deux.

## 2. Résultats et discussions

### 2.1. Les deux vins blancs

Le Riesling est un cépage blanc originaire de la vallée du Rhin, en Allemagne, et répandu dans le Monde entier. On le retrouve de la France, à l'Allemagne, à la Suisse ou à l'Autriche en passant par l'Australie et la Californie. En effet, malgré des bas rendements et une sensibilité élevée à l'oïdium et à la pourriture grise, il s'adapte facilement à de nombreux environnements, car il est capable de supporter le gel et de mûrir à basse température (Galet 2000).

Le vin de Riesling peut être décrit comme un vin fin, avec une acidité et un corps prononcé ce que lui confère du potentiel de garde. Son bouquet est délicat et fruité et souvent marqué par des notes pétrolées, caractéristiques du vieillissement en bouteille (Simpson 1979; Rapp & Mandery 1986).

Le Riesling est considéré comme l'un des cépages qui exprime au mieux le terroir de l'endroit où il est cultivé. Le Riesling de la Moselle étudié dans ces travaux peut être décrit comme un vin léger, parfumé avec des arômes floraux, de pêche et d'agrumes et possédant une acidité élevée et une minéralité marquée.

Le Sauvignon blanc est un cépage traditionnel du bordelais (d'où il est originaire) et du Val de Loire, très répandu dans le Monde, plus particulièrement aux Etats Unis, en Nouvelle Zélande, en Australie ou en Afrique du Sud. Petit producteur et difficile à cultiver, ce cépage est à l'origine de vins de couleur dorée, corsés, frais et secs (comme ceux de l'Entre-Deux-Mers) et de grands vins blancs secs de garde (comme ceux de Graves).

Les vins de Sauvignon sont marqués par des arômes intenses, caractéristiques du cépage, rappelant le poivron vert, la feuille de tomate, le pamplemousse, le buis, le genêt, les fruits de la passion ou le bourgeon de cassis (Darriet 1991).

Le vin de Sauvignon utilisé pour cette étude provient de l'AOC Entre-Deux-Mers et par conséquent, est considéré comme étant un vin à boire dans les premières années après la mise en bouteille.

## 2.2. Composition initiale des vins

### 2.2.1. Riesling

La composition du vin de Riesling au moment de l'embouteillage est présentée dans le Tableau 1.

Tableau 14 : Caractérisation du vin de Riesling à l'embouteillage.

Paramètres	
pH	3.32±0.01
Titre alcoométrique, % vol.	11.7±0.1
Composés phénoliques totaux (mg eq ac. gallique/L)	335
Acidité volatile, eq g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L	0.18
Acidité totale, eq g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L	4.62
Glucose + Fructose, g/L	7.4
SO <sub>2</sub> libre, mg/L	43.45
SO <sub>2</sub> libre, mg/L	97.45

Comme on peut le remarquer, le Riesling étudié présente une acidité et une teneur en sucres résiduels élevées, caractéristiques du cépage. Les teneurs en SO<sub>2</sub> libre et SO<sub>2</sub> total semblent être un peu plus élevées que la normale, ce qui peut être expliqué par le fait que ce vin a été préparé de façon à pouvoir supporter le voyage depuis l'Allemagne jusqu'à Bordeaux. Le fournisseur a voulu minimiser l'occurrence de l'oxydation pendant le transport. De ce fait, les teneurs en SO<sub>2</sub> sont un peu plus élevées que la normale.

### 2.2.2. Sauvignon blanc

La composition du vin de Sauvignon blanc au moment de l'embouteillage est présentée dans le Tableau 2.

Tableau 15 : Caractérisation du vin de Sauvignon blanc à l'embouteillage

<b>Paramètres</b>	
O <sub>2</sub> dissous, mg/L	0.786
pH	3.38 ± 0.01
Titre alcoométrique, % vol.	11.94 ± 0.11
Composés phénoliques totaux (mg eq ac. gallique/L)	376
Acidité volatile, eq g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L	0.18
Acidité totale, eq g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L	3.65
Glucose + Fructose, g/L	2.4
SO <sub>2</sub> libre, mg/L	31.2
SO <sub>2</sub> libre et SO <sub>2</sub> total, mg/L	50.4

### **2.3. Etude de l'évolution des vins au cours des 24 mois de conservation en bouteille**

Les obturateurs utilisés dans l'étude de l'évolution des vins de Riesling et de Sauvignon ont été décrits précédemment (Chapitre 2, section 3.2).

L'étude du vieillissement en bouteille a été réalisée en déterminant plusieurs marqueurs spécifiques d'évolution du vin, tels que : l'oxygène contenu dans la bouteille (dissous dans le vin et présent dans l'espace de tête), le SO<sub>2</sub> (libre et total), les composés phénoliques, les composés soufrés volatils, les composés liés au bouquet aromatique fruité et de vieillissement (3SH, vitispirane, TDN), ainsi que la couleur. Ceci pour chaque type d'obturateur, en triplicat. En même temps, des analyses sensorielles portant sur les aspects oxydatifs et réductifs ainsi que sur l'appréciation globale du vin ont été réalisées.

#### **2.3.1. Evolution des teneurs en oxygène dans la bouteille pour chaque type d'obturateur**

Les concentrations d'oxygène dissous et d'oxygène présent dans l'espace de tête ont été déterminées comme indiqué précédemment (Chapitre 2, section 3.4).

### 2.3.1.1. Riesling

Les résultats concernant l'oxygène présent dans la bouteille (dissous et dans l'espace de tête) sont présentés dans les figures 39 et 40.

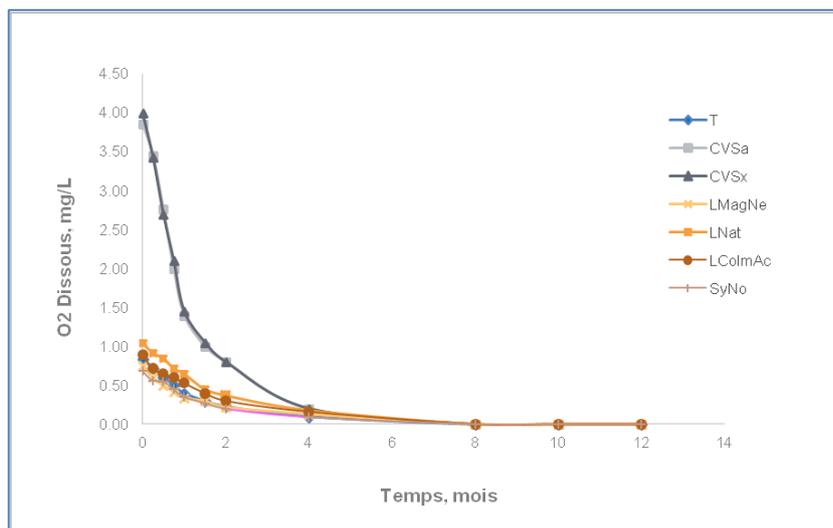


Figure 39 : Evolution de l'oxygène présent dans l'espace de tête du vin de Riesling selon le type d'obturateur.

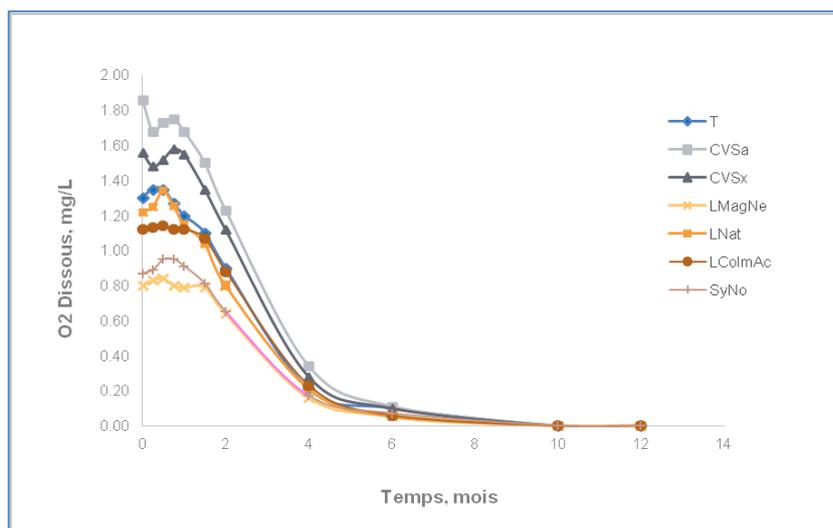


Figure 40 : Evolution de l'oxygène dissous dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

La quantité d'oxygène présente dans la bouteille, que ce soit dans l'espace de tête ou dans le vin, va diminuer de façon abrupte au cours de deux premiers mois pour se stabiliser durant les mois suivants. La limite de détection de la sonde étant 15 µg/L d'oxygène, les résultats en dessous de cette limite (atteints à partir de 12 mois) ne sont pas présentés.

En ce qui concerne l'O<sub>2</sub> présent dans l'espace de tête (Figure 39), la tendance observée peut être expliquée par une dissolution graduelle de l'O<sub>2</sub> présent au moment de l'embouteillage ou contenue dans le bouchon qui va être relargué dans le milieu liquide (dans le cas des bouchons cylindriques). Il est intéressant de remarquer que cette diminution se fait plus vite dans les premiers jours après la mise en bouteille, ce qui est une conséquence de la loi de Fick qui dit que le transfert de masse est directement proportionnel à la différence de concentration entre les deux phases (Welty *et al.* 1976). Celle-ci est plus importante au début du stockage et va diminuer avec le temps en résultat d'un transfert d'oxygène résiduel de l'environnement extérieur vers l'intérieur de la bouteille, comme établi par plusieurs études auparavant (Lopes *et al.* 2006, 2007; Dieval *et al.* 2009).

### 2.3.1.2. Sauvignon blanc

Le suivi de l'oxygène en bouteille concernant les essais d'embouteillage du Sauvignon blanc a permis de constater des différences de comportement au niveau des obturateurs (Figure 41).

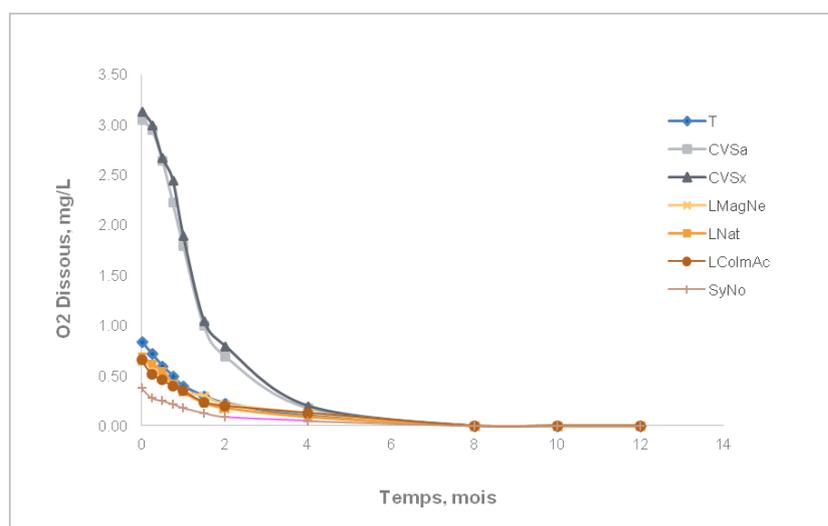


Figure 41 : Evolution de l'oxygène présent dans l'espace de tête du vin de Sauvignon selon le type d'obturateur.

L'analyse des courbes d'évolution de l'oxygène dans l'espace de tête permet de vérifier que la stabilisation des teneurs arrive à peu près au même moment dans le temps, bien que la concentration d'oxygène au départ soit différente pour les obturateurs. Ceci montre que,

tout comme pour le Riesling, le vin consomme très vite l'oxygène présent au départ pour annuler toute différence dans un délai très court (2 mois).

En ce qui concerne les niveaux d'oxygène dissous dans le vin (Figure 42), le profil d'évolution est identique à celui visible dans le cas du Riesling.

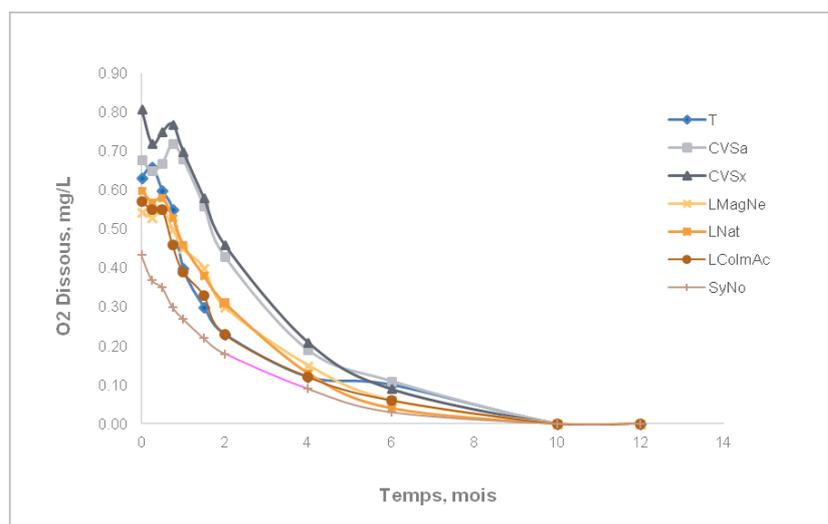


Figure 42 : Evolution de l'oxygène dissous dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur.

L'augmentation de la concentration d'O<sub>2</sub> immédiatement après l'embouteillage peut être expliquée par l'effet « piston » créé par les bouchons cylindriques au moment de l'entrée du bouchon dans le col de la bouteille (Lopes *et al.* 2009; Dimkou *et al.* 2011). Aussi, dans le cas des bouchons en liège et du bouchon synthétique, la compression va engendrer une sortie de l'air contenu à l'intérieur du corps du bouchon, contribuant ainsi à une augmentation de la quantité d'oxygène disponible pour se dissoudre dans le vin.

L'évolution concernant les capsules à vis va être certainement différente compte tenu de l'absence de compression de l'atmosphère dans l'espace de tête. Ceci peut expliquer que l'augmentation de la concentration d'oxygène dissous ne se produise que quelques jours après la mise en bouteille. Ceci peut correspondre à un transfert de masse basé sur l'établissement d'un gradient de concentration qui se crée lors de la réaction des composants du vin avec l'oxygène. Il s'agit d'un processus plus graduel et plus lent que celui observé pour les bouchons cylindriques.

### 2.3.2. Evolution du SO<sub>2</sub> libre et du SO<sub>2</sub> total

Plusieurs équipes de recherche ont montré que les teneurs en SO<sub>2</sub> (libre et total) diminuent lors du stockage en bouteille, et que ce comportement est plus évident au cours des premiers mois en bouteille (Brajkovich *et al.* 2005; Godden 2005; Kwiatkowski *et al.* 2007; Lopes *et al.* 2009). La disparition du SO<sub>2</sub> est souvent associée à la quantité d'oxygène à laquelle le vin est exposé. Néanmoins la complexité du mécanisme réactionnel sur lequel ce phénomène repose est évidente comme en témoigne plusieurs hypothèses proposées pour l'expliquer (Vivas *et al.* 1997; Waterhouse & Laurie 2006; Danilewicz 2007; Danilewicz *et al.* 2008; Danilewicz & Wallbridge 2010).

#### 2.3.2.1. Riesling

Le vin de Riesling étudié présentait des teneurs élevées en SO<sub>2</sub> total lors de l'embouteillage. Ces niveaux ont baissé de l'ordre de 15% lors des 6 premiers mois pour continuer à diminuer à un taux plus modéré les mois suivants (Figure 43). On peut constater qu'une différenciation des modalités ne peut pas être faite avant 18 mois. Les analyses effectuées après 18 mois indiquent des différences significatives parmi les types d'obturateurs testés.

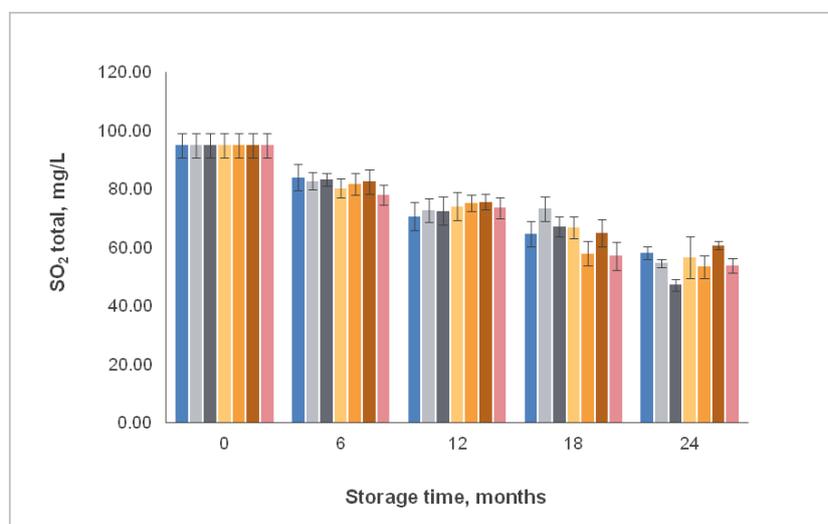


Figure 43 : Evolution du SO<sub>2</sub> total dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

En ce qui concerne le SO<sub>2</sub> libre (Figure 44), il est intéressant de vérifier que la cinétique ne suit pas celle du SO<sub>2</sub> total. Il y a une diminution effective de la concentration en SO<sub>2</sub> libre après 6 mois, mais c'est à partir de 12 mois que l'on peut observer une baisse plus notable. Cependant, le profil reste identique pour tous les types d'obturateurs jusqu'à 24 mois, où il

est possible de différencier les bouchons synthétiques et les bouchons en liège des capsules à vis et du témoin.

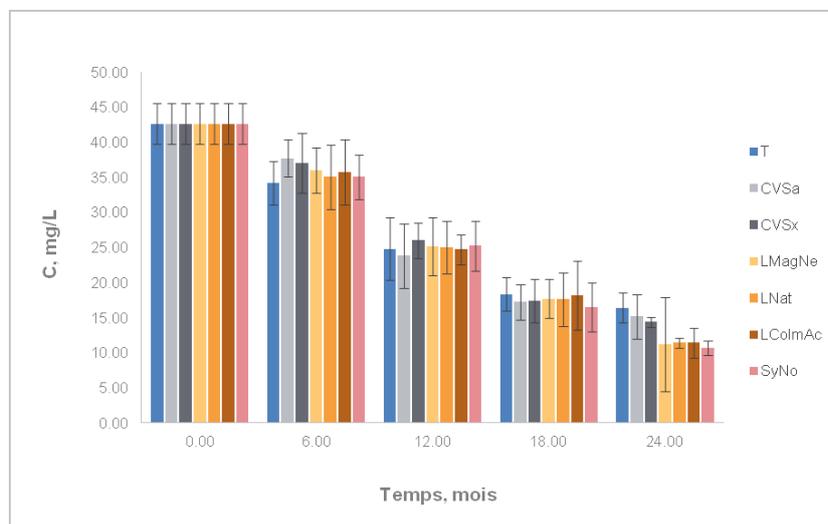


Figure 44 : Evolution du SO<sub>2</sub> total dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

### 2.3.2.2. Sauvignon blanc

Les teneurs en SO<sub>2</sub> total (Figure 39) ont diminué graduellement au cours du temps de stockage en bouteille. On peut distinguer, dès 6 mois, une tendance de différenciation des obturateurs. Ceci devient plus remarquable après 18 mois, quand l'oxygène apporté au moment de l'embouteillage a été vraisemblablement consommé et qu'il ne reste que celui qui pénètre par l'obturateur.

Ainsi, les différences de perméabilité des bouchons s'amplifient et, à 24 mois, on peut observer des différences significatives pour la concentration en SO<sub>2</sub> total, notamment entre le témoin, ainsi que les capsules à vis et les bouchons en liège microaggloméré et, d'autre part, les bouchons en liège, les bouchons en liège colmaté et les bouchons synthétiques. Ceci est en accord avec ce qui avait déjà été rapporté dans les travaux de Lopes *et al.* (2009).

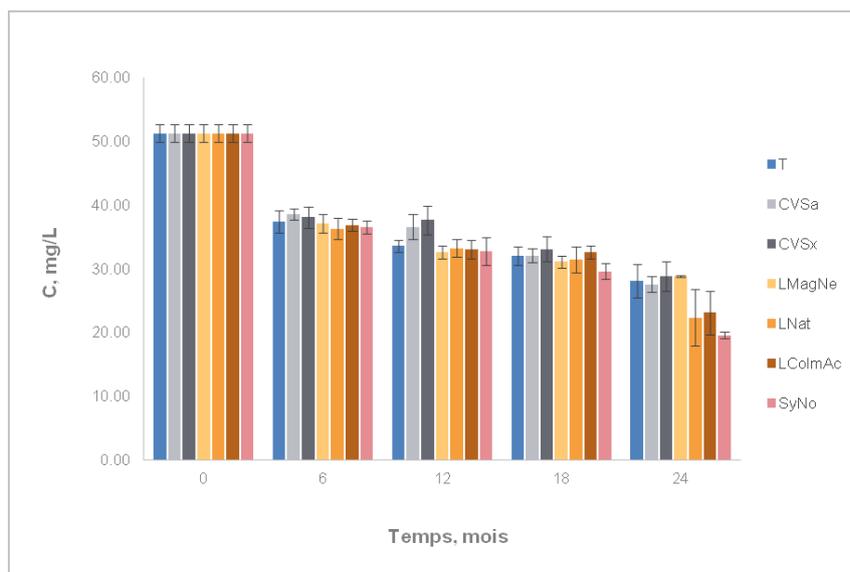


Figure 45 : Evolution du SO<sub>2</sub> total dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur.

Concernant les teneurs en SO<sub>2</sub> libre (Figure 40), les résultats obtenus pour le vin de Sauvignon blanc suivent le même profil que ceux obtenus pour le Riesling. Cependant, comme pour le SO<sub>2</sub> total, on peut observer une différenciation des modalités dès les 6 premiers mois. Pourtant, ces variations entre obturateurs ne sont pas significatives avant d'atteindre 24 mois, où l'on peut constater un écart entre un groupe formé par le témoin, les bouchons en liège naturel, les bouchons en liège naturel colmaté et les bouchons synthétiques et un deuxième groupe, formé par les capsules à vis et les bouchons en liège microaggloméré. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors d'un premier essai d'embouteillage d'un vin de Sauvignon blanc (Lopes *et al.* 2009).

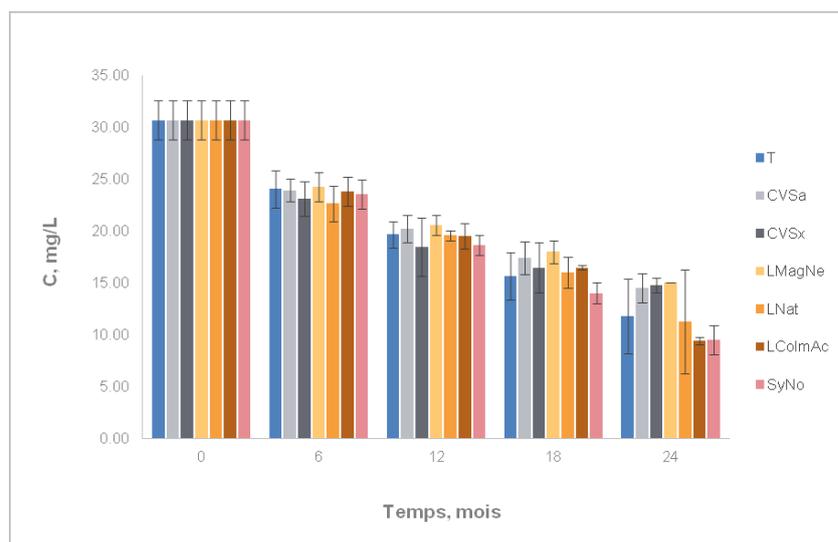


Figure 46 : Evolution du SO<sub>2</sub> libre dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur.

Il est également intéressant de remarquer que les deux types de vins ne présentent pas les mêmes profils pour les teneurs en  $\text{SO}_2$  (total et libre). Le Sauvignon blanc montre une différenciation plus rapide des obturateurs en comparaison avec le Riesling. Ceci peut être lié à la différence de composition des deux types de vin, surtout si l'on prend en compte les profils des teneurs en oxygène dans les bouteilles. Celles-ci sont similaires ce qui ne permet pas d'expliquer les différences mentionnées auparavant.

### 2.3.3. Evolution de la DO420

La DO420 a été déterminée pour les deux types de vin à l'embouteillage et tous les 6 mois jusqu'à 24 mois. Cette mesure fournit une indication sur les déviations chromatiques, notamment celles dues à l'oxydation du vin blanc.

#### 2.3.3.1. Riesling

La variation au cours du temps de la  $\text{DO}_{420}$  observée pour le vin de Riesling au cours du stockage en bouteille est présentée dans la Figure 47.

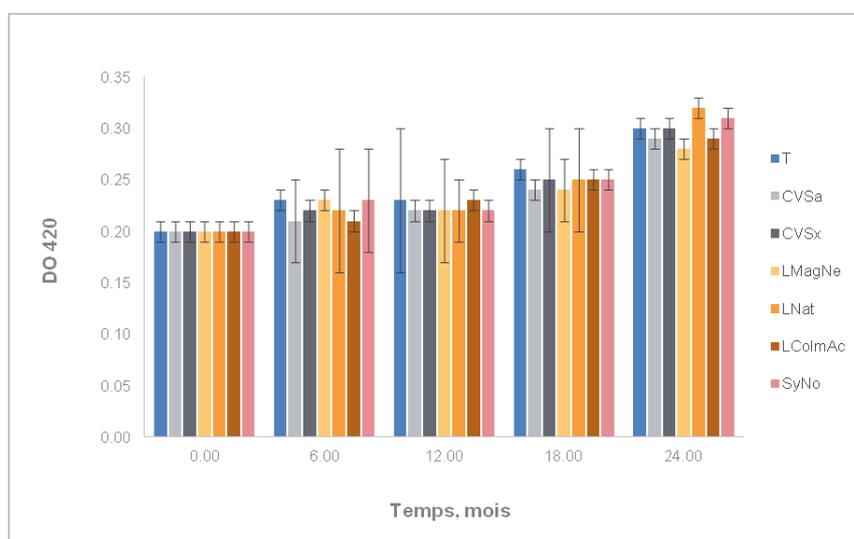


Figure 47 : Evolution de la  $\text{DO}_{420}$  dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

Comme on peut le vérifier, la valeur de la  $\text{DO}_{420}$  a une tendance à augmenter graduellement dans le temps, même si l'augmentation a été plus visible après 18 mois. Les variations entre modalités d'obturateurs ne sont pas significatives avant 24 mois. Cependant, il semblerait qu'il y ait une tendance à une augmentation plus importante de la

part des bouchons en liège ainsi que pour les bouchons synthétiques.

### 2.3.3.2. Sauvignon blanc

La variation au cours du temps de la  $DO_{420}$  observée pour le vin de Sauvignon est présentée dans la Figure 48.

Les profils de  $DO_{420}$  obtenus pour les différents obturateurs montrent une augmentation, surtout entre 18 et 24 mois. Cependant, des différences significatives n'ont pas été trouvées parmi les différents bouchons. L'on peut penser qu'une distinction pourrait être observée dans le futur, à 30 ou 36 mois.

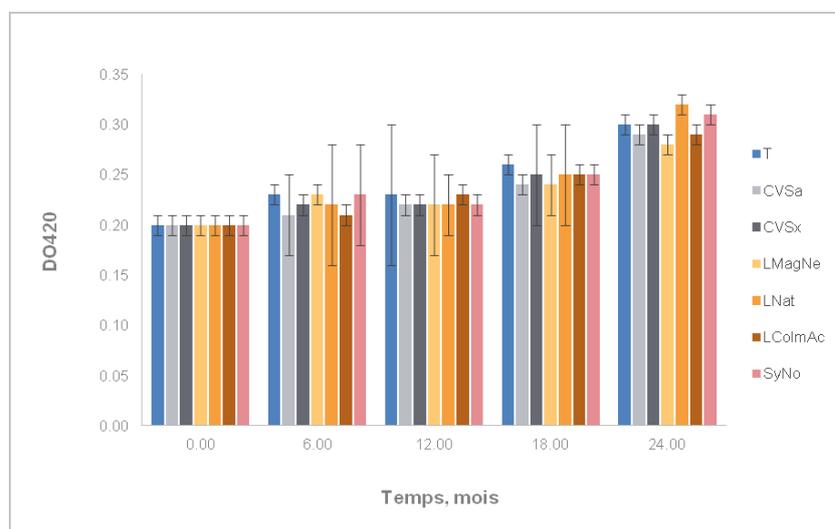


Figure 48 : Evolution de la  $DO_{420}$  dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur.

### 2.3.4. Evolution des composés phénoliques

La composition phénolique des vins blancs est différente de celle des vins rouges cela étant en partie lié à l'absence d'anthocyanes et à des teneurs basses en procyanidines.

Parmi les composés phénoliques les plus retrouvés dans le vin blanc, l'acide caftarique est en concentration relativement importante (10-100 mg/L) selon le cépage et l'origine des raisins (Vernon L. Singleton & Trousdale 1992; Ibern-Gómez *et al.* 2000), et peut représenter jusqu'à 80% du contenu phénolique total des vins blancs.

Sur le plan organoleptique, les acides phénols et leurs dérivés ne présentent ni une saveur ni une odeur particulière. En revanche, ils sont susceptibles d'intervenir dans les

phénomènes de brunissement après oxydation (Ibern-Gómez *et al.* 2000) ou d'être transformés en phénols volatils tels que les vinyls phénols, conduisant ainsi à des déviations aromatiques dans les vins blancs (Chatonnet *et al.* 1992) lorsque les vins sont contaminés par des levures de type Brettanomyces.

Le tyrosol est également retrouvé dans les vins blancs (20-30 mg/L). Ce composé, dont la concentration est relativement constante au cours du vieillissement, participe avec les dérivés de la quercétine, l'acide caféique et l'acide p-coumarique à la couleur des vins blancs secs (Biau 1996).

Les teneurs en proanthocyanidines sont très faibles, de l'ordre de quelques milligrammes (0.01-9.7 mg/L) dans les vins blancs, en comparaison avec les vins rouges (5-250 mg/L) (Carando *et al.* 1999a; Carando *et al.* 1999b)

La composition phénolique des deux vins blancs a été caractérisée tout au long du stockage en bouteille, tous les 6 mois.

### 2.3.4.1. Riesling

Plusieurs composés phénoliques ont été dosés dans le vin de Riesling (Figure 49 à 54 ).

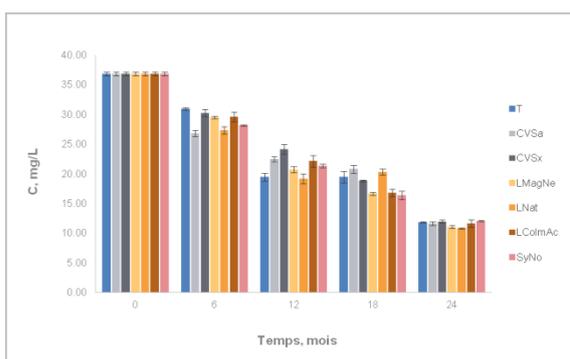


Figure 49 : Evolution des teneurs en acide caftarique dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

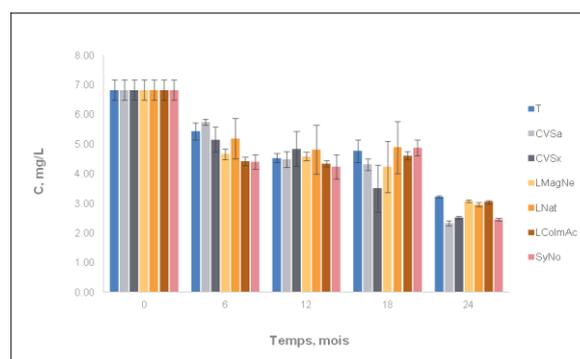


Figure 50 : Evolution des teneurs en acide caféique dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

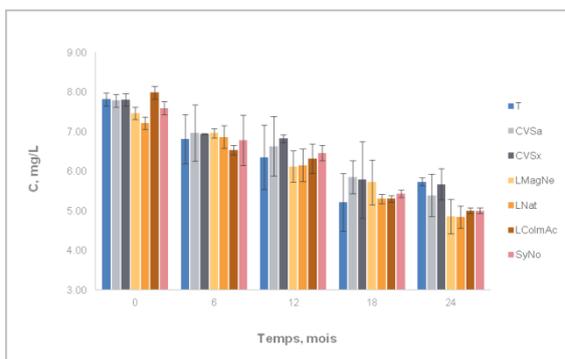


Figure 51 : Evolution des teneurs en acide sinapique dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

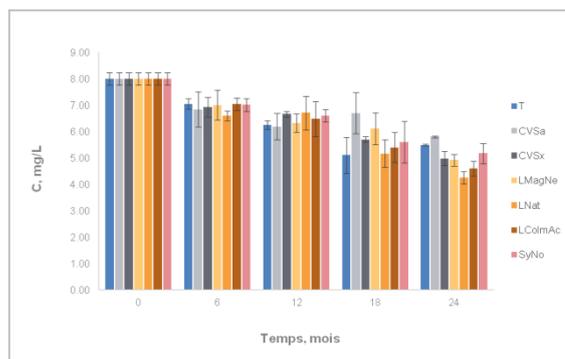


Figure 54 : Evolution des teneurs en tyrosol dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

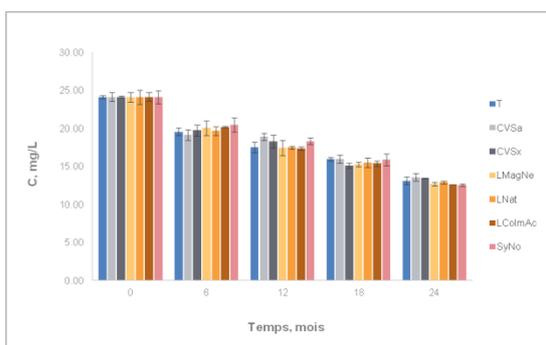


Figure 52 : Evolution des teneurs en quercétine dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

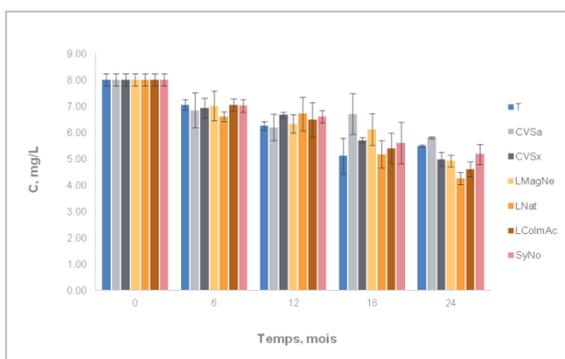


Figure 53 : Evolution des teneurs en acide gallique dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

A partir des résultats obtenus, on peut constater qu'il existe une tendance à la diminution de la concentration des composés phénoliques dosés au cours du temps. Ceci est en accord avec les informations trouvées dans la littérature (Ibern-Gómez *et al.* 2000; Clark *et al.* 2007; Barril *et al.* 2008). Pourtant, aucune différence significative n'a été trouvée pour les différents types de bouchons pour chaque point de prélèvement. Cependant, à 24 mois, on peut observer une tendance de différenciation du type de bouchon pour certains composés, notamment sur l'acide caféique et sur l'acide caftarique.

### 2.3.4.2. Sauvignon blanc

Plusieurs composés phénoliques ont été dosés dans le vin de Sauvignon blanc (Figure 55 à Figure 62). Comme décrit dans la littérature, ce vin blanc contient des concentrations faibles en composés phénoliques. Néanmoins, les dosages concernant les acides caftarique, caféique ou la quercétine illustrent une évolution de ces composés lors du stockage en bouteille.

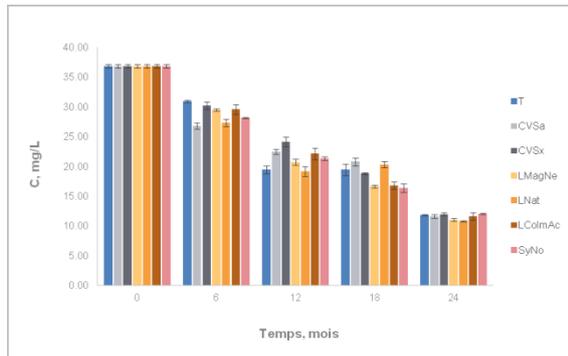


Figure 55 : Evolution des teneurs en acide caftarique dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

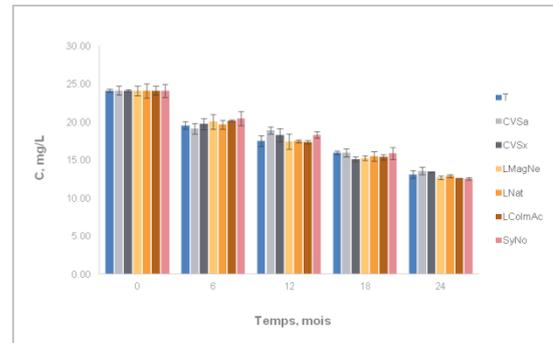


Figure 57 : Evolution des teneurs en quercétine dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur

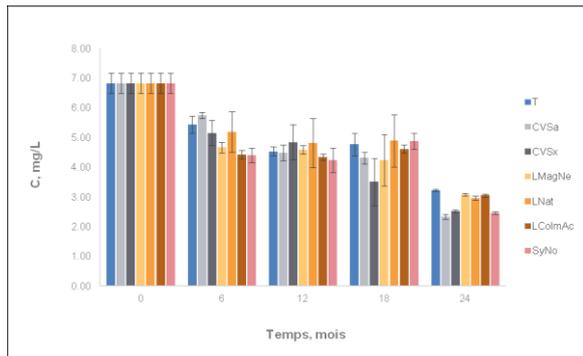


Figure 56 : Evolution des teneurs en acide caféique dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

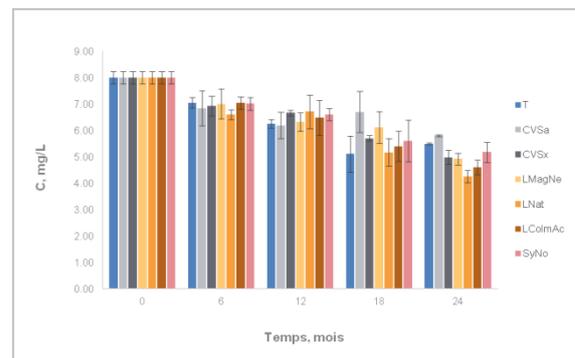


Figure 58 : Evolution des teneurs en acide gallique dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

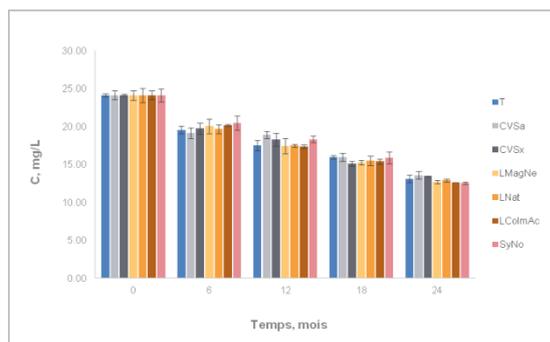


Figure 59 : Evolution des teneurs en procyanidine B1 le vin de Riesling selon le type d'obturateur

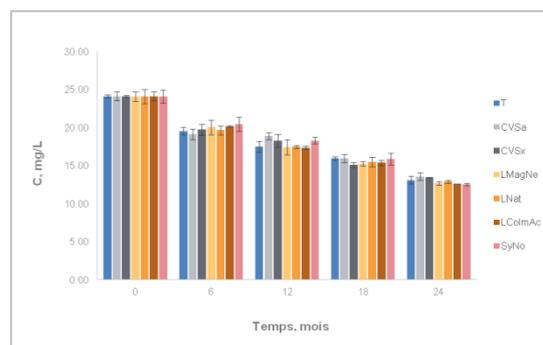


Figure 61 : Evolution des teneurs en épicatechine dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur

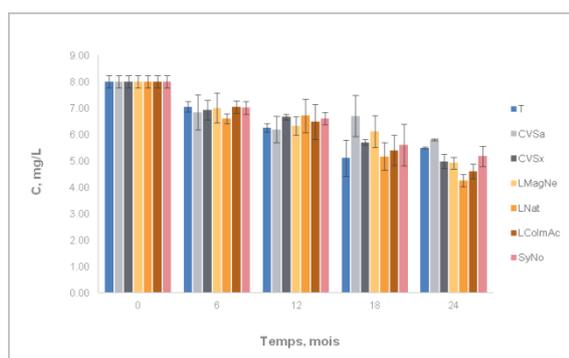


Figure 60 : Evolution des teneurs en tyrosol dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

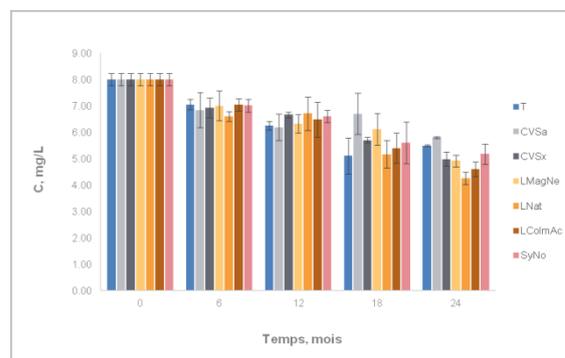


Figure 62 : Evolution des teneurs en catéchine dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

Aucune différence significative n'a été trouvée concernant les différents types de bouchons pour chaque point de prélèvement. Malgré tout, à 24 mois, on peut observer une tendance à la différenciation du type de bouchon pour certains composés, notamment sur l'acide caféique et sur l'acide caftarique.

## 2.4. Evolution des composés aromatiques

### 2.4.1. Riesling

Le dosage des composés soufrés légers a été effectué pour s'affranchir de l'évolution réductrice des vins. Le 3SH, un composé connu pour avoir une réactivité importante vis à vis de l'oxygène, et le sotolon ont été quantifiés dans le but de connaître les effets qu'une éventuelle oxydation aurait au niveau aromatique dans ce vin.

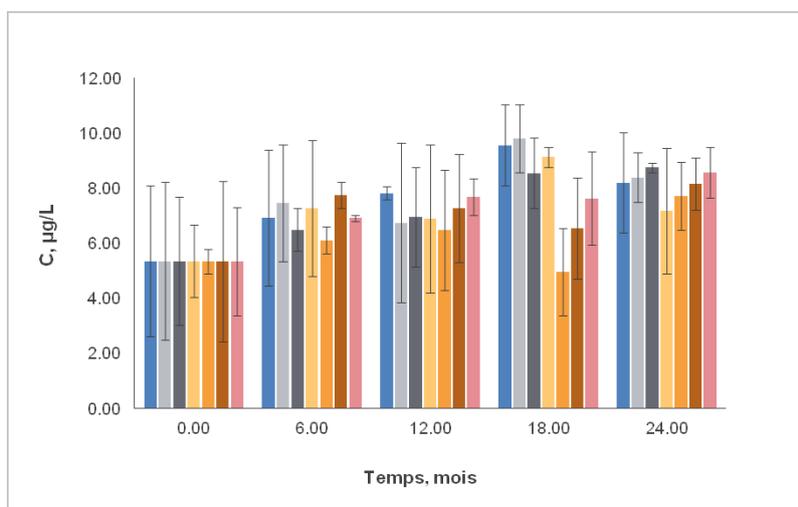


Figure 63 : Evolution de l'hydrogène sulfuré dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

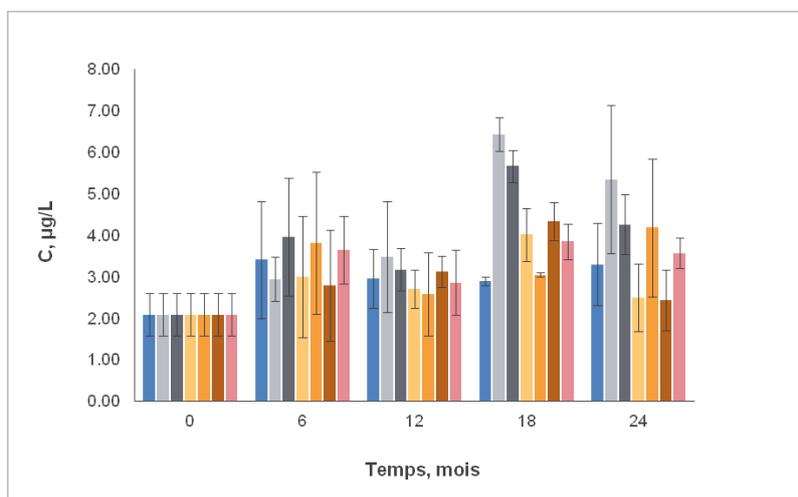


Figure 64 : Evolution du MeSH dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

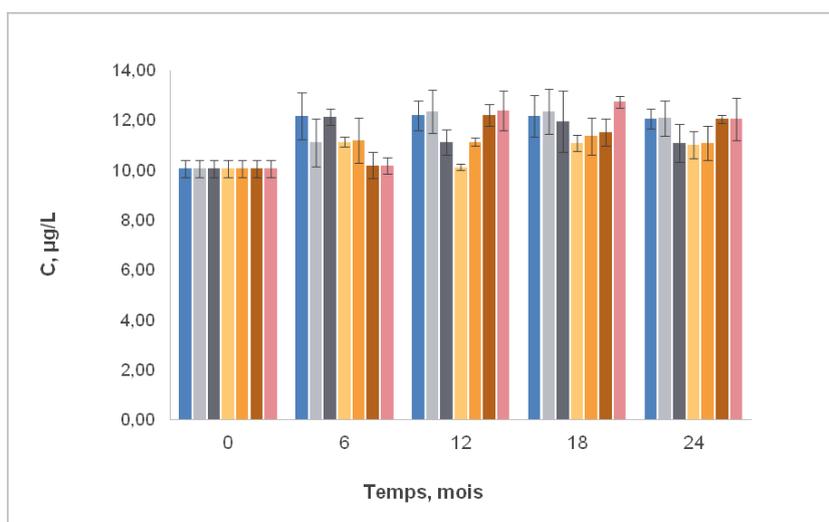


Figure 65 : Evolution du DMS dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

La caractérisation aromatique du vin de Riesling a été réalisée en dosant plusieurs molécules d'intérêt spécifique de ce cépage, comme le TDN ou le vitispirane.

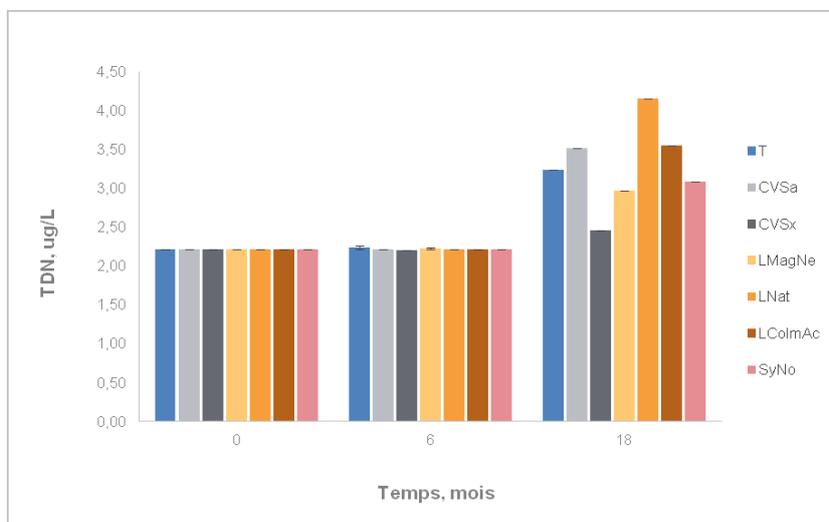


Figure 66 : Evolution du TDN dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

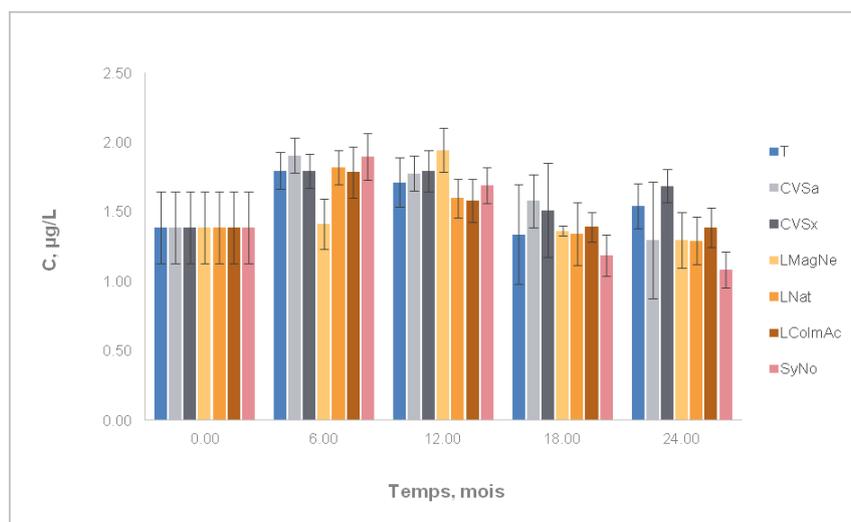


Figure 67 : Evolution du CS<sub>2</sub> dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

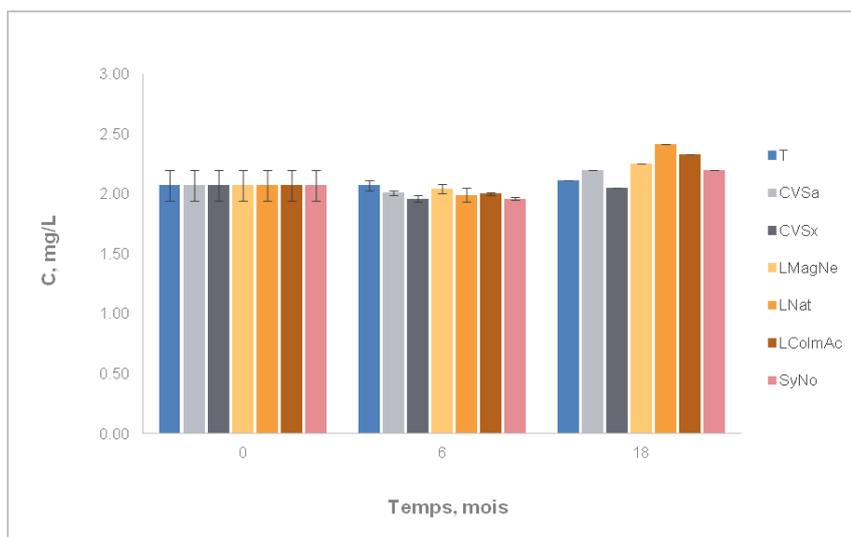


Figure 68 : Evolution de la  $\beta$ -damascenone dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

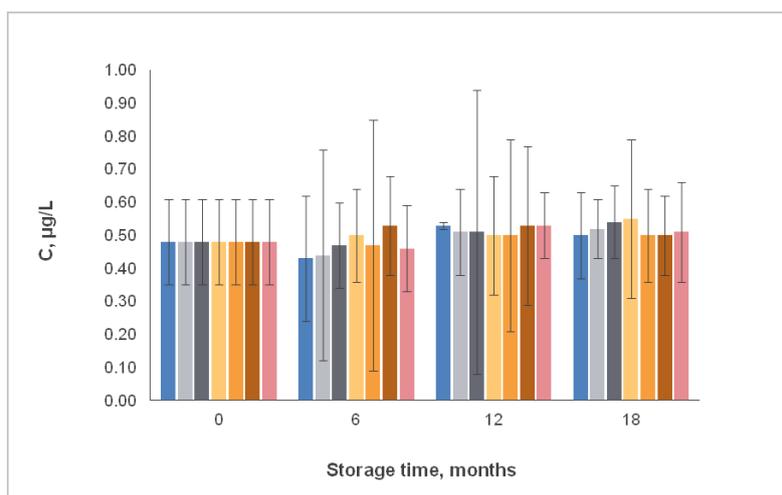


Figure 69 : Evolution du sotolon dans le vin de Riesling selon le type d'obturateur.

Le dosage des composés soufrés légers a été effectué pour s'affranchir de l'évolution réductrice des vins. Le 3SH (composé connu pour avoir une réactivité importante vis à vis de l'oxygène) et le sotolon ont été quantifiés dans le but de connaître les effets d'une éventuelle oxydation au niveau aromatique dans le vin de Riesling.

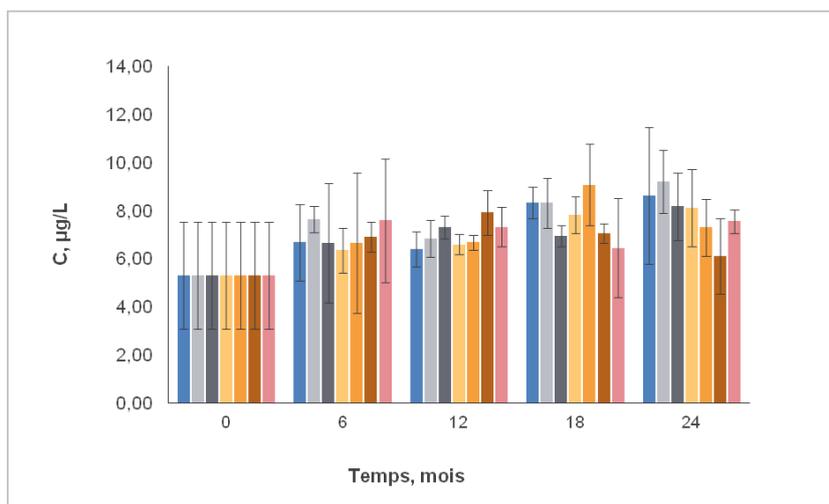


Figure 70 : Evolution de l'hydrogène sulfuré dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur.

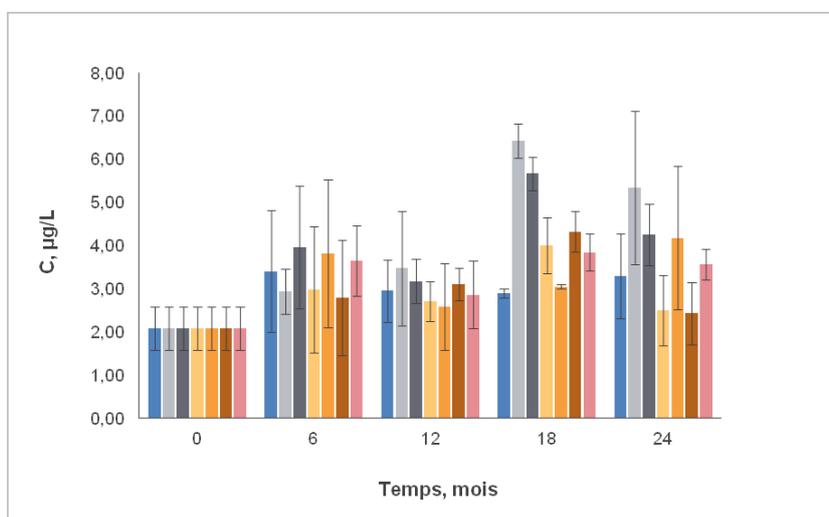


Figure 71 : Evolution de le MeSH dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur.

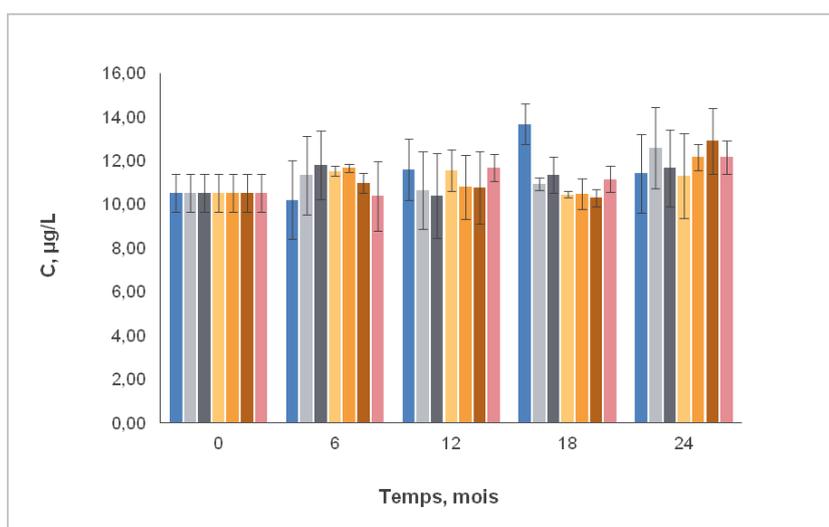


Figure 72 : Evolution de le DMS dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur.

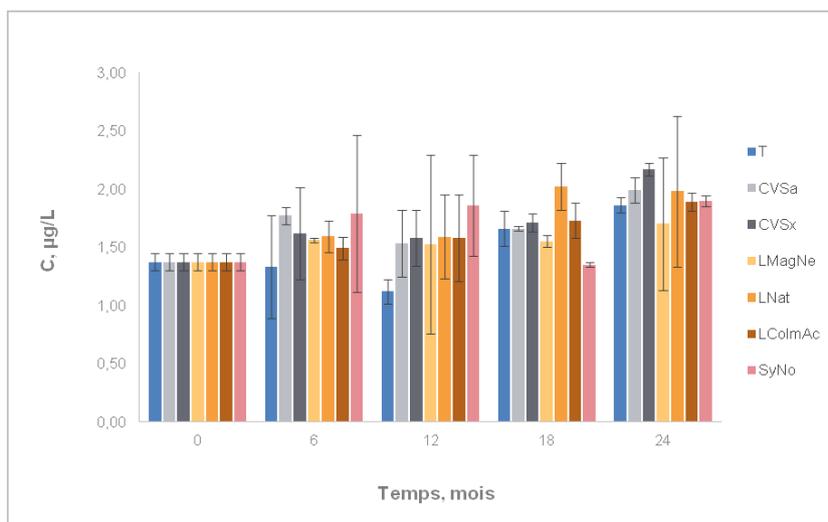
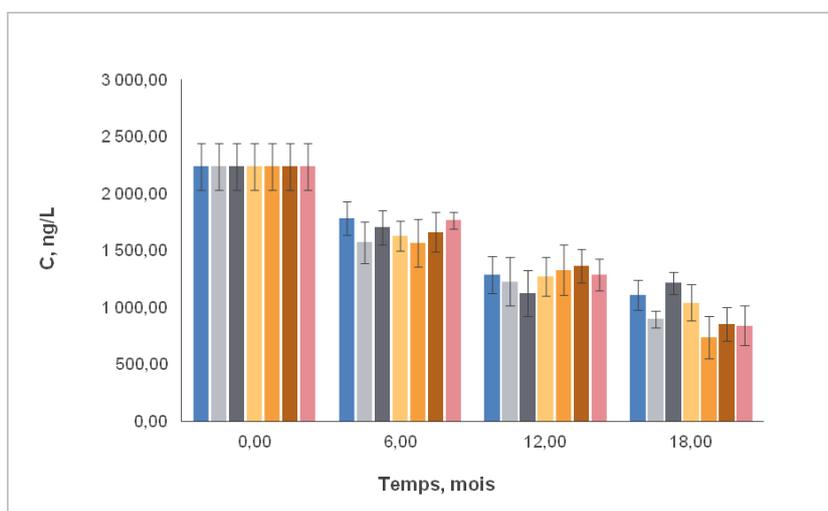

 Figure 73 : Evolution de le CS<sub>2</sub> dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur.


Figure 74 : Evolution du 3SH dans le vin de Sauvignon blanc selon le type d'obturateur.

## 2.5. Analyse en composantes principales : Riesling

Les deux principaux axes (F1 et F2) rassemblent 63% de la variance totale. Les variables DO420 (20%), EC (22%), DMS (19%) et Cat (18%) contribuent le plus à l'axe F1 alors que les variables SO<sub>2</sub> total (21%), CS<sub>2</sub> (20%), Ac. Caft (15%), IFC (12%) contribuent à l'axe F2. L'axe F3 qui n'est pas présenté ici rassemble 18% de la variance totale alors que ce sont les variables 3SH (33%) et H<sub>2</sub>S (19%) qui contribuent le plus à cet axe. Les observations T (63%), CVSa (18%) et LMagNe (13%) participe le plus à l'axe F1, alors que SyNo (73%) contribue à F2 et CVSx (37%) et LNat (60%) contribuent le plus à l'axe F3. Enfin, les variables rajoutées (bleues) 02-0 et 02-2 sont bien corrélées avec l'axe F2.

D'après la matrice des corrélations, différentes variables sont corrélées de façon significative entre elles d'après le test de Pearson à  $\alpha=0.05$ . Par exemple, Les teneurs en catéchine et en épicatechine sont corrélée négativement à la fois avec la valeur de DO420 ( $r=-0.831$  et  $-0.860$  respectivement) et avec les teneurs en DMS ( $r=-0.889$  et  $-0.824$  respectivement). L'acide caftarique quant à lui est corrélé positivement ( $r=0.759$ ) avec l' $H_2S$ .

Il faut également noter que les valeurs d'oxygène initiale sont corrélées positivement avec ( $r=0.861$ ) avec les valeurs de  $SO_2t$ , les valeurs d'oxygène au bout de 2 mois sont corrélées avec  $CS_2$  ( $r=0.926$ ) et l'acide caftarique ( $r=0.802$ ) alors que les teneurs en oxygène au bout de 4 mois sont corrélées positivement avec MeSH ( $r=0.783$ ).

Il est difficile d'attribuer les facteurs « oxydés » ou « réduit » à l'un des axes présenté. En effet, les variables DO420 et DMS plutôt liées à des phénomènes oxydatifs et catéchine et épicatechine plutôt associés à des paramètres de réduction pourrait indiquer que l'axe F1 représente « oxydation / réduction ». Cependant, on constate que des paramètres typiques de réduction comme le  $SO_2t$ , l' $H_2S$  et l'acide caftarique sont plus corrélé à l'axe F2.

Toutefois, cette analyse ACP montre, au bout de 18 mois de stockage, que les obturateurs « témoin » (T) vont être associés à des valeurs de DO420 et de DMS élevé et des concentrations en catéchine et épicatechine faible. Inversement, les capsules à vis Saran et les bouchons en liège microaggloméré sont associés à des valeurs faibles de DO420 et de DMS et des teneurs élevées en catéchine et épicatechine.

Ces constatations semblent indiquer que les bouchons témoins auraient tendance à avoir donné des vins plus oxydé alors que les CVSa et LMagNe semblent donner des vins plus réduits. De la même façon, les vins issus des bouteilles obturées avec des capsules à vis Saranex ou des bouchons en liège naturels sont associés aux concentrations en 3SH et en  $H_2S$ .

Curieusement, les capsules à vis saranex sont corrélées avec des niveaux élevés en thiols variétaux et de faible niveau d' $H_2S$ , alors que l'inverse est trouvé pour les bouchons en liège naturels. Les vins issus des bouteilles scellées avec les bouchons synthétiques sont quant à eux associés à des valeurs d'IFC élevées et des teneurs en  $SO_2t$ ,  $SO_2l$  et  $H_2S$  faible indiquant que les vins semblent être dans un état plus réduit.

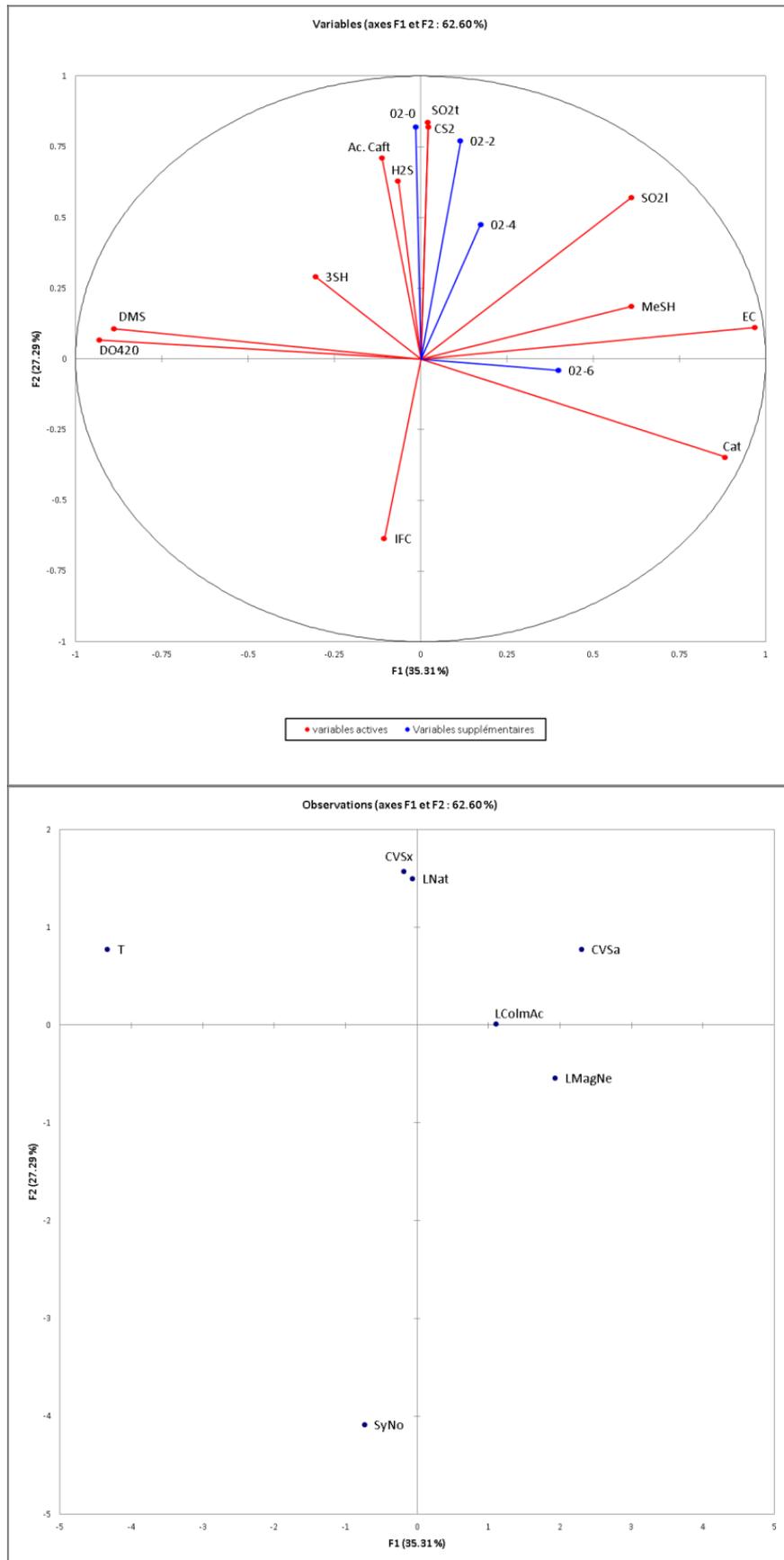


Figure 75 : Représentation ACP des individus et des variables dans l'espace défini par les deux premières composantes principales pour le vin de Riesling.

## 2.6. Analyse en composantes principales : Sauvignon blanc

Les deux principaux axes (F1 et F2) rassemblent 56% de la variance totale. Les variables sotolon (16%), H<sub>2</sub>S (11%), TDN (12%) et cat (17%) contribuent le plus à l'axe F1 alors que DMS (15%), b-Dam (14%), DO<sub>420</sub> (14%) et EC (15%) contribuent à l'axe F2. L'axe F3 qui n'est pas représenté ici, rassemble 18% de la variance totale alors que ce sont les variables CS<sub>2</sub> (20%), IFC (12%), SO<sub>2t</sub> (12%) et Ac.Caft (31%) qui contribue le plus à cet axe. Les observations CVSx (20%), LMagNe (18%) et LNat (38%) participent le plus à l'axe F1, alors que T (25%) et LColmac (12%) contribuent à F2 et CVSa (47%) et SyNo (21%) participent à F3. Enfin, les quatre variables rajoutées (bleues) sont bien corrélées avec l'axe 3.

D'après la matrice des corrélations, différentes variables sont corrélées de façon significative entre elles d'après le test de Pearson à alpha=0.05. Par exemple, les teneurs en DMS et en b-Dam sont respectivement corrélé négativement à celles du 3SH et de l'H<sub>2</sub>S (r=-0.871 et -0.764 respectivement). De la même façon les valeurs de DO<sub>420</sub> sont corrélé avec les teneurs en MeSH (r=-0.779). En revanche TDN, IFC, SO<sub>2t</sub> et Cat sont respectivement corrélés positivement avec b-Dam (r=0.839), TDN (r=0.868), CS<sub>2</sub> (r=0.862) et sotolon (r=0.907)

Il est difficile d'attribuer les facteurs « oxydés » ou « réduit » à l'un des axes présenté. En effet, le paramètre sotolon devrait être lié à des caractères d'oxydation, or ici il est corrélé positivement sur l'axe F1 au même titre que l'H<sub>2</sub>S, la catéchine, voire le SO<sub>2t</sub> qui sont plutôt des facteurs de réductions. Cependant on constate que la DO<sub>420</sub>, qui est un bon marqueur d'oxydation, est corrélé négativement avec le MeSH ou le 3SH, qui peuvent être considérés comme des indicateurs de réduction.

Cette analyse ACP montre, au bout de 18 mois de stockage, que les obturateurs témoins (T) sont associés à des valeurs élevées de DO<sub>420</sub> et des concentrations en MeSH et CS<sub>2</sub> faible indiquant que les vins semblent exprimés des caractères plus oxydés. En revanche, les capsules à vis saran et les bouchons en liège microaggloméré sont corrélés négativement avec la valeur de DO<sub>420</sub> et sont associées à des teneurs élevées en H<sub>2</sub>S, MeSH et SO<sub>2t</sub> indiquant que ces obturateurs semblent orienter le vin vers une évolution réductive. Les bouchons en liège naturel et les bouchons en liège colmaté sont corrélés à des teneurs élevées en TDN et b-Dam et des IFC important. Ces deux derniers type d'obturateurs semble avoir un comportement parfaitement opposé par rapport aux capsules à vis saranex.

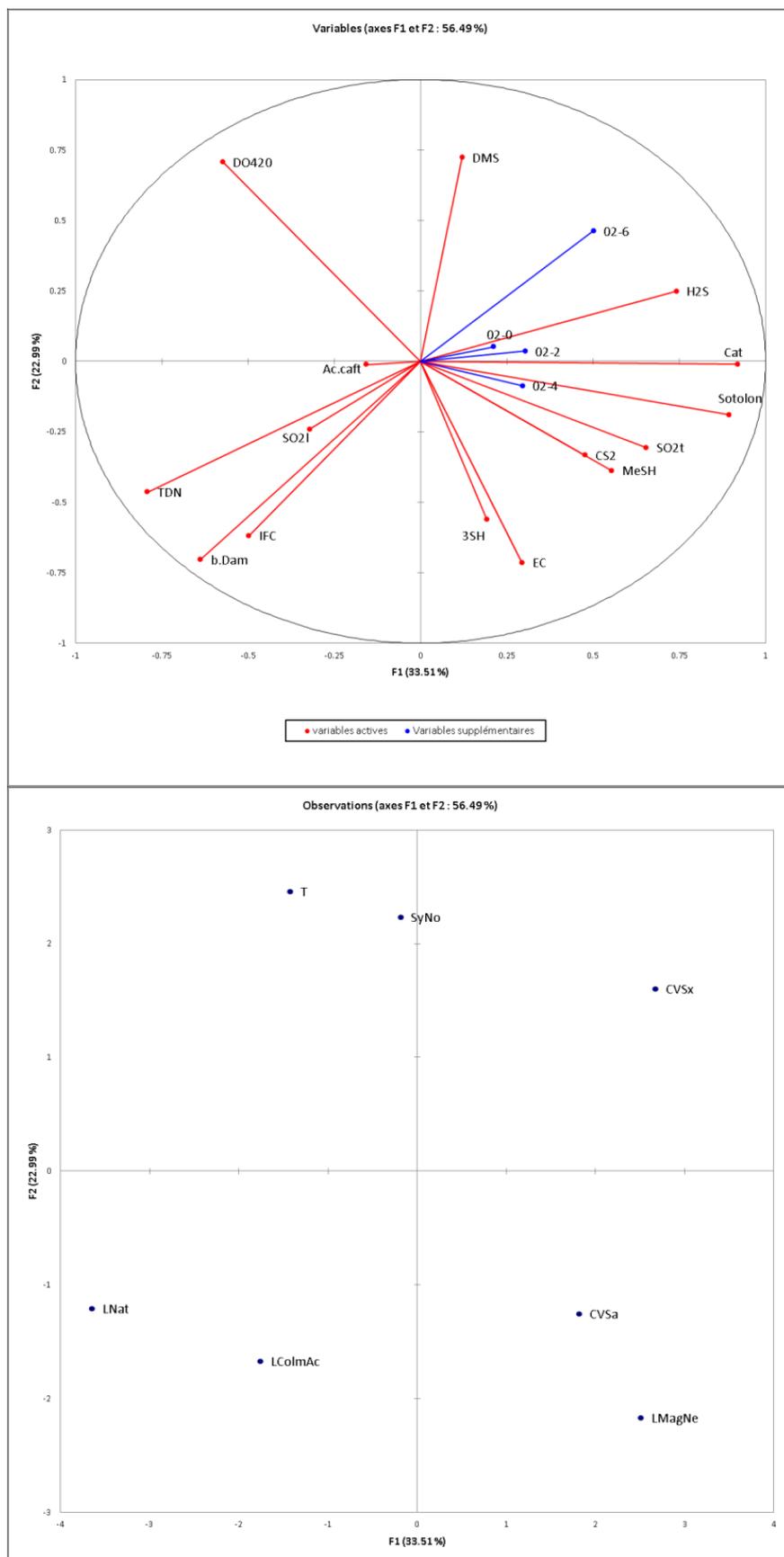


Figure 76 : Représentation ACP des individus et des variables dans l'espace défini par les deux premières composantes principales pour le vin de Sauvignon blanc.

## **Chapitre 5**

---

**Evolution du vin selon le type d'obturateur :  
Merlot, Cabernet Sauvignon et Syrah**

## 1. Introduction

Le chapitre 5 sera consacré à l'étude de l'influence du type d'obturateur sur les qualités organoleptiques de trois cépages rouges, le Merlot, le Cabernet Sauvignon et la Syrah durant 24 mois de stockage en bouteille.

Le choix des cépages a été fait par rapport à leur universalité (il s'agit de cépages répandus dans le monde), à leur importance dans le bordelais (dans le cas du Merlot et du Cabernet Sauvignon) ainsi qu'à leur comportement distinct lors du vieillissement en bouteille (la Syrah est considérée comme un cépage d'évolution réductive, au contraire du Merlot et du Cabernet Sauvignon, où les caractéristiques organoleptiques sont exaltés lors des apports minimales d'oxygène).

Plusieurs études ont déjà été consacrées à la thématique (Simpson 1979; Monagas *et al.* 2005a, 2005b, 2006a; Monagas *et al.* 2006c; Pickering *et al.* 2009) mais en se focalisant sur des aspects chimiques et sensoriels spécifiques de chacun des vins, sans pour autant les comparer sur les multiples plans des marqueurs chimiques et des aspects sensoriels qui les caractérisent.

Notre étude propose d'effectuer une approche comparative visant à élargir la caractérisation chimique et sensorielle des 3 vins de façon à les définir le plus précisément possible. Ceci en soumettant ces vins à des conditions d'embouteillage et de conservation similaires.

Derrière cette ligne d'orientation, la perception que l'évolution du vin dépend des conditions de stockage (plus concrètement du type d'obturateur), ainsi des caractéristiques intrinsèques d'un vin. En d'autres termes, certains obturateurs pourraient être convenables pour un type de vin et non adapté pour un autre.

Tout au long de ce chapitre nous présentons et discutons les résultats obtenus concernant les essais d'embouteillage des vins issus des cépages Merlot, Cabernet Sauvignon et Syrah.

## 2. Résultats et discussions

Le Merlot est un cépage d'origine bordelaise, assez résistant aux maladies, cultivé sur sols frais et argilo-calcaires. Le Merlot est le cépage majoritaire des appellations telles que Pomerol ou Saint-Emilion, où l'on produit un vin de grande qualité, caractérisé par des

arômes de fruits rouges, de prune ou d'épices. Les grands crus peuvent vieillir plusieurs décennies avant d'atteindre leur potentiel maximum (Galet 2000). Le Merlot est aussi le cépage rouge dominant dans l'Entre-Deux-Mers, où les vins peuvent être décrits comme souples et aromatiques et de garde modeste.

Le Cabernet Sauvignon est un cépage traditionnel du bordelais très répandu dans le Monde, plus particulièrement aux Etats Unis, en Nouvelle Zélande, en Australie ou en Afrique du Sud. Il donne des vins puissants et tanniques, avec comme expression variétale des arômes de mûre ou de cassis, des arômes végétaux et des arômes de musc et de cuir durant le vieillissement.

Cépage implanté dans la vallée du Rhône, la Provence et la Languedoc Roussillon, la Syrah est à l'origine de vins puissants et colorés, exprimant des arômes de poivre, de réglisse, de violette et de pruneau. Un vin à base de Syrah délivre tout son potentiel après quelques années de vieillissement.

## 2.1. Composition initiale des vins

### 2.1.1. Merlot

La composition du vin de Merlot au moment de l'embouteillage est présentée dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Caractérisation du vin de Merlot à l'embouteillage.

Paramètres	
pH	3.57± 0.06
Titre alcoométrique, % vol.	12.67± 0.21
Composés phénoliques totaux (mg eq ac. gallique/L)	3478.56 ± 140.12
Acidité volatile (eq g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L)	0.34 ± 0.01
Acidité totale (eq g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L)	2.87 ± 0.02
SO <sub>2</sub> libre, mg/L	24.71 ± 3.79
SO <sub>2</sub> total, mg/L	67.13 ± 3.22
Tanins totaux, g/L	2.17 ± 1.85
Anthocyanes, mg/L	363.13 ± 15.19

Anthocyanes combinées, mg/L	75.12 ± 2.35
-----------------------------	--------------

### 2.1.2. Cabernet Sauvignon

La composition du vin de Cabernet Sauvignon au moment de l'embouteillage est présentée dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Caractérisation du vin de Cabernet Sauvignon à l'embouteillage.

Paramètres	
pH	3.84 ± 0.02
Titre alcoométrique, % vol.	13.05 ± 0.13
Composés phénoliques totaux (mg eq ac. gallique/L)	3531.51 ± 152.45
Acidité volatile (eq g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L)	0.45 ± 0.11
Acidité totale (eq g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L)	2.97 ± 0.32
SO <sub>2</sub> libre, mg/L	17.41 ± 1.34
SO <sub>2</sub> total, mg/L	55.66 ± 1.01
Tanins totaux, g/L	2.58 ± 0.32
Anthocyanes, mg/L	407.07 ± 37.50
Anthocyanes combinées, mg/L	76.09 ± 1.35

### 2.1.3. Syrah

La composition du vin de Syrah au moment de l'embouteillage est présentée dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Caractérisation du vin de Syrah à l'embouteillage.

Paramètres	
pH	3.48 ± 0.04
Titre alcoométrique, % vol.	14.24 ± 0.18
Composés phénoliques totaux (mg eq ac. gallique/L)	3246.51 ± 314.69
Acidité volatile (eq g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L)	0.56 ± 0.15
Acidité totale (eq g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L)	2.96 ± 0.18

<b>Paramètres</b>	
SO <sub>2</sub> libre, mg/L	17.41 ± 1.34
SO <sub>2</sub> total, mg/L	55.66 ± 1.01
Tanins totaux, g/L	2.99 ± 0.62
Anthocyanes, mg/L	409.86 ± 19.21
Anthocyanes combinées, mg/L	79.23 ± 1.77

## **2.2. Etude de l'évolution du vin au cours des 24 mois de conservation en bouteille**

Les obturateurs utilisés dans l'étude de l'évolution des vins de Merlot, de Cabernet Sauvignon et de Merlot ont été décrits précédemment (Chapitre 2, section 3.2).

L'étude du vieillissement en bouteille a été réalisée en déterminant plusieurs marqueurs spécifiques d'évolution du vin, tels que : l'oxygène contenu dans la bouteille (dissous dans le vin et présent dans l'espace de tête), le SO<sub>2</sub> (libre et total), les composés phénoliques, les composés liés aux défauts de « réductions » (composés soufrés volatils légers), les composés liés au bouquet de vieillissement (3-méthyl-2,4-nonadione : MND), ainsi que les indices chromatiques. Ceci pour chaque type d'obturateur, en triplicat à 6, 12, 18 et 24 mois après l'embouteillage. En même temps, des analyses sensorielles concernant les aspects oxydatifs et réductifs ainsi que l'appréciation globale du vin ont été réalisées.

### **2.2.1. Evolution des teneurs en oxygène dans la bouteille pour chaque type d'obturateur**

Les concentrations d'oxygène dissous (OxD) et d'oxygène présent dans l'espace de tête (OxET) ont été déterminées comme indiqué précédemment (Chapitre 2, section 4.2).

Les résultats concernant l'oxygène dissous présent dans la bouteille sont présentés dans les figures 78, 79 et 80.

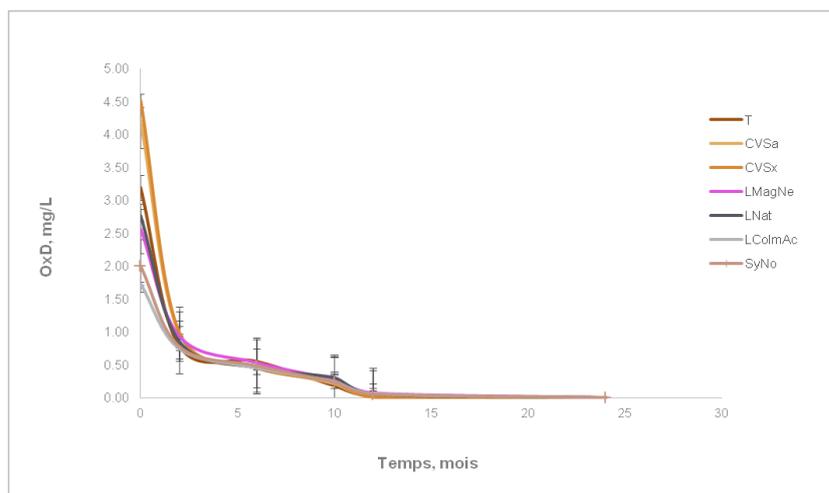


Figure 77 : Evolution de l'oxygène dissous dans le vin de Merlot selon le type d'obtrateur.

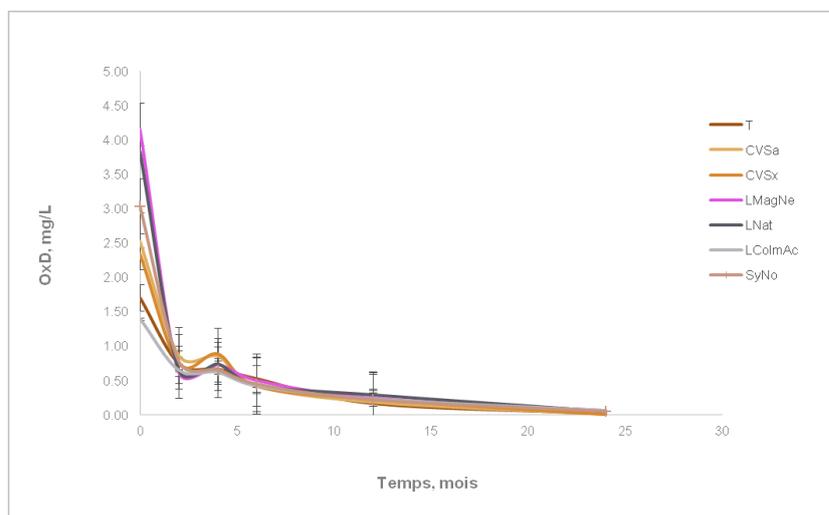


Figure 78 : Evolution de l'oxygène dissous dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obtrateur.

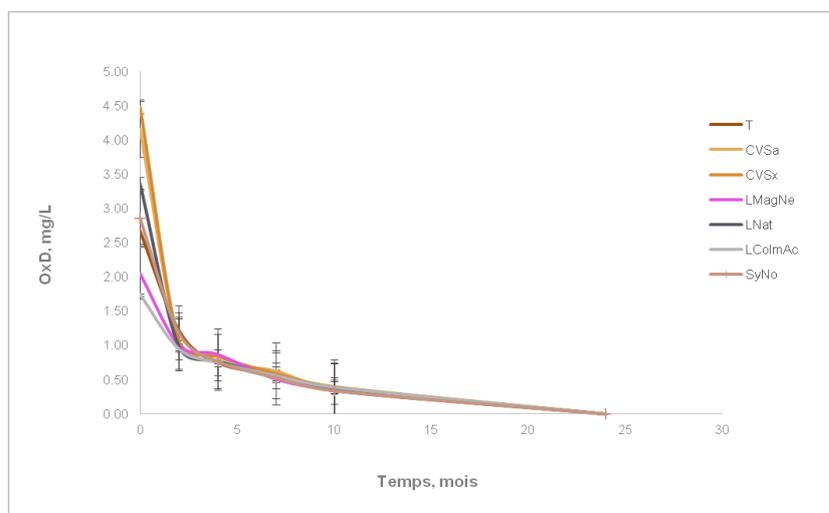


Figure 79 : Evolution de l'oxygène dissous dans le vin de Syrah selon le type d'obtrateur.

Les concentrations en oxygène dissous dans le vin de Merlot varient considérablement en fonction des obturateurs au moment de l'embouteillage. Les teneurs en oxygène plus élevées, observés pour les capsules à vis, peuvent cependant être expliquées par l'arrêt du processus de mise en bouteille lors de la modification de la chaîne d'embouteillage pour permettre la mise en bouteille avec ces capsules à vis. Malgré le passage du vin immédiatement avant la suite de la mise en bouteille, il se peut que cela n'ait pas été suffisant pour éliminer les perturbations causées par l'oxygène.

Il est intéressant de remarquer des dissemblances de teneurs d'oxygène dissous entre les vins obturés avec les bouchons en liège et les bouchons synthétiques. Il ne semble pas que ces différences puissent être liées au bouchon lui-même, puisqu'il s'agit de valeurs d'oxygène dissous obtenues dans un délai très court après l'embouteillage.

Ainsi, on peut envisager que ces écarts pourraient être dus à des apports d'oxygène survenus lors du transport et/ou du traitement du vin pendant la mise en bouteille. Malgré l'inertage à l'azote, l'écoulement du vin depuis les becs d'embouteillage vers la bouteille se réalise à grande vitesse. Et même si le matériel a été conçu pour permettre la descente du vin tout au long des parois de la bouteille, favorisant l'écoulement en régime laminaire, il se peut que cela ne se produise pas dans tous les cas. En conséquence, un écoulement en régime turbulent conduit à des taux de transfert d'oxygène accrus, qui peuvent être à l'origine de l'irrégularité des teneurs en oxygène en bouteille immédiatement après embouteillage. De plus, cette irrégularité peut être due au gradient de concentration en oxygène qui se crée dans la cuve au cours du remplissage des bouteilles.

La diminution de l'oxygène dissous est plus visible lors des deux premiers mois qui suivent la mise en bouteille. On peut aussi observer une légère augmentation en  $O_2$ , 4 mois après la mise en bouteille notamment pour les vins de Cabernet Sauvignon. En effet, la consommation de l'oxygène par le vin est à l'origine du comportement observé pendant les premières semaines après la mise en bouteille. Malgré la dissolution de l'oxygène présent dans l'espace de tête, une consommation très importante provoque une baisse des teneurs d'oxygène dissous. Néanmoins, la disparition de l'oxygène moléculaire par réaction avec des composants du vin ne va pas être suffisante pour compenser celui qui diffuse dans le vin, surtout si la quantité d'oxygène présente au départ dans l'espace de tête était très importante, comme dans le cas des capsules à vis.

En ce qui concerne le vin issu du cépage Syrah, nous pouvons aussi remarquer que la stabilisation des teneurs arrive à peu près au même moment dans le temps alors que la concentration d'oxygène au départ était bien différente. Ceci montre, tout comme pour le

Merlot et le Cabernet Sauvignon, que le vin consomme très vite l'oxygène présent au départ et réussi à annuler toute différence dans un délai très court (2 mois).

Les résultats concernant l'oxygène présent dans l'espace de tête de la bouteille sont présentés dans les figures 80, 81 et 82.

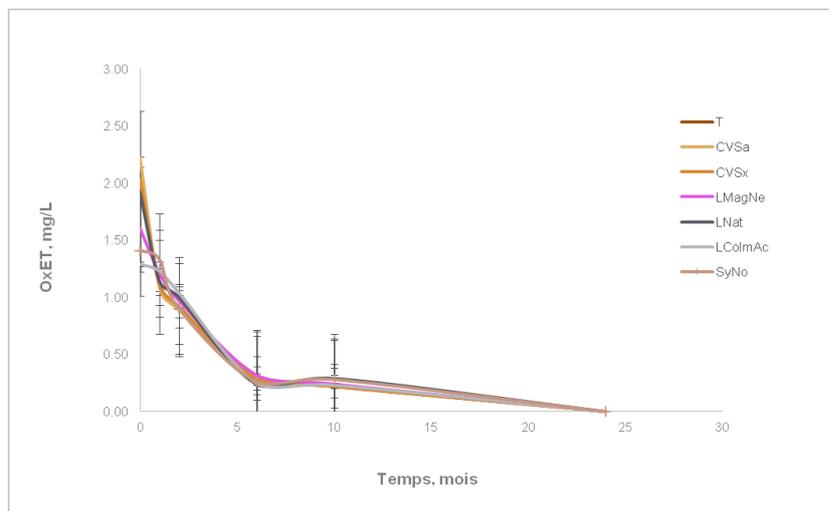


Figure 80 : Evolution de l'oxygène présente dans l'espace de tête (Merlot) selon le type d'obturateur.

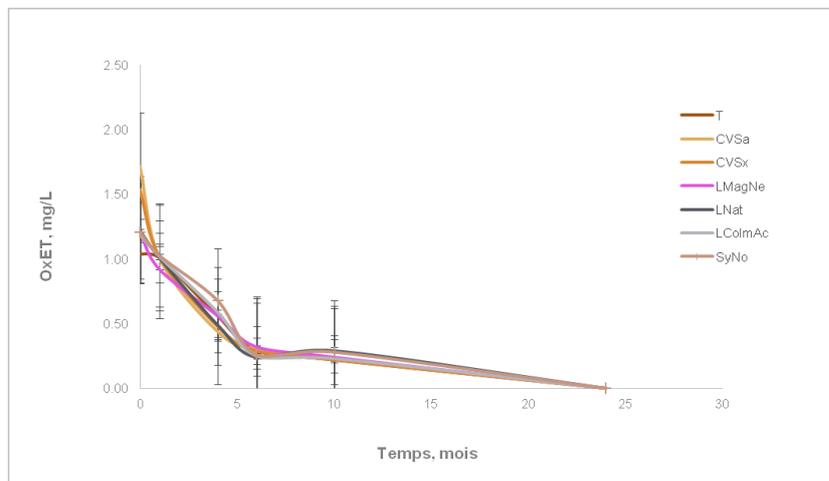


Figure 81 : Evolution de l'oxygène présente dans l'espace de tête (Cabernet Sauvignon) selon le type d'obturateur.

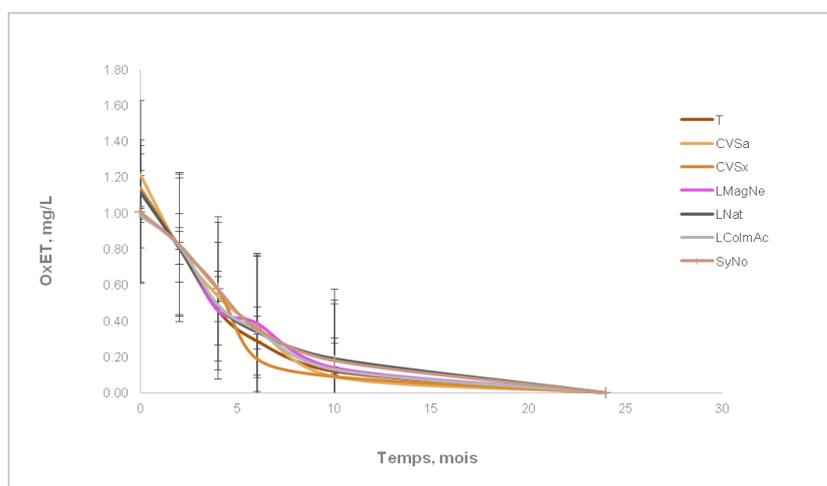


Figure 82 : Evolution de l'oxygène présente dans l'espace de tête (Syrah) selon le type d'obturateur.

L'évolution de l'oxygène présent dans l'espace de tête est similaire pour les trois vins. Elle est marquée par une diminution prononcée sur les premiers mois après la mise en bouteille pour ensuite tendre vers zéro après 20 mois de stockage. Cependant, il est très peu probable que la valeur soit effectivement zéro, compte tenu de la perméabilité des bouchons à l'oxygène. Ce résultat montre que la quantification de l'oxygène est dépendante des limites de détection de l'appareil de mesure.

Malgré tout, la sonde PreSens peut effectuer la quantification de façon non invasive et non destructible, ce qui a permis d'établir des courbes cinétiques d'oxygène dans l'espace de tête et dans le vin après l'embouteillage.

La quantité d'oxygène dans l'espace de tête peut effectivement être à l'origine des légères augmentations de l'oxygène dissous constatées après 2 ou 3 mois de stockage. Cela signifie que la procédure de mise en bouteille peut s'avérer aussi importante que la perméabilité des bouchons pour l'évolution des teneurs d'oxygène, surtout pour le stockage à court terme. Toutefois, il semble que les effets soient différents entre ces obturateurs, puisqu'une large quantité d'oxygène contenue dans l'espace de tête au départ va diffuser dans le vin rapidement et en quelque sorte de façon plus brutale que ne le fait un apport régulier dans le temps, comme celui par exemple observé avec les bouchons en liège.

Cependant, nous pouvons remarquer que la quantité d'oxygène présente au départ dans les bouteilles scellées avec des capsules à vis pourrait permettre d'estomper les différences au niveau de l'oxydation et de la réduction entre ces types d'obturateurs et les bouchons en liège ou les bouchons synthétiques. Nonobstant, ces écarts vont éventuellement apparaître plus tard, lorsque les effets de la teneur en oxygène initiale ont disparus et qu'alors, les teneurs en

oxygène dans la bouteille sont celles apportées en fonction de la perméabilité de l'obturateur.

En ce qui concerne les différences de comportement des trois cépages étudiés, nous pouvons remarquer que la dissolution de l'oxygène dans le vin ne se fait pas de la même façon. Ceci peut être dû aux teneurs variables à la mise en bouteille et à l'état d'oxygénation du vin préalable à la mise en bouteille. A ce titre, on peut envisager que la diminution de la quantité d'oxygène pour le vin de Syrah a été moins importante car la quantité d'oxygène présente dans la cuve de stockage était plus élevée. Ceci peut induire en partie une activité plus importante des composés possédant une action antioxydante et diminuer la différence du taux d'oxygène dans le vin ou dans l'espace de tête.

### 2.2.2. Evolution du SO<sub>2</sub> libre et du SO<sub>2</sub> total dans les vins rouges

Plusieurs équipes de recherche ont montré que les teneurs en SO<sub>2</sub> (libre et total) diminuent lors du stockage en bouteille, et que ce comportement est plus évident au cours des premiers mois après l'embouteillage (Blanchard *et al.* 2004; Lopes 2005; Caillé *et al.* 2010).

En ce qui concerne le vin de Merlot (Figure 83), l'évolution du SO<sub>2</sub> total au cours du temps de stockage est similaire pour tous les obturateurs. La diminution est plus accentuée pendant la période comprise entre 0 et 6 mois de stockage, où l'on peut observer des variations d'environ 20 mg/L.

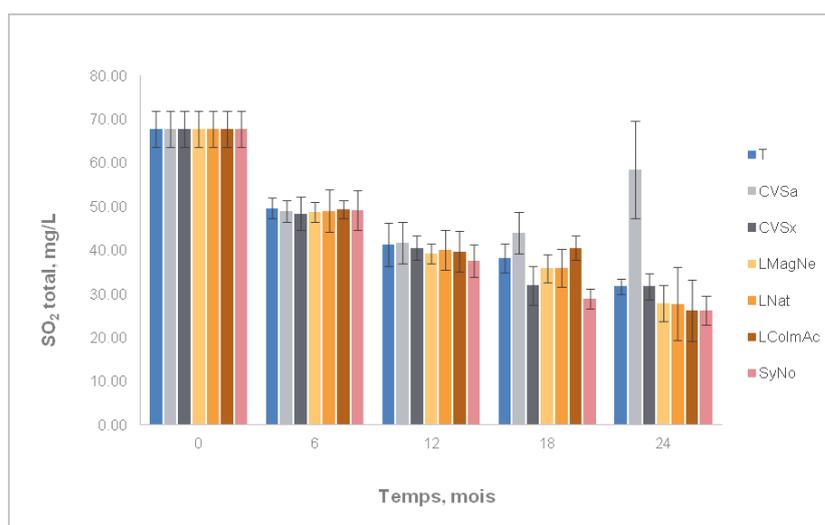


Figure 83 : Evolution du SO<sub>2</sub> total dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

Cependant, 18 mois après la mise en bouteille, la modalité CVSa (capsule à vis saran)

commence à se démarquer des autres modalités. Cet écart devient significatif à 24 mois et cela était d'autant plus notable que les autres obturateurs, en incluant la capsule à vis saranex, se comportent de manière identique entre eux. Cette valeur reste sans explication, n'ayant pas de répercussions apparentes sur les autres aspects étudiés, notamment le SO<sub>2</sub> libre. Les essais concernant cette modalité ont été répétés. Pourtant, les teneurs rencontrées sont restées inchangées.

L'analyse de l'évolution du SO<sub>2</sub> libre pour le vin de Merlot pendant 24 mois de stockage (Figure 84) permet de constater qu'une différenciation des modalités ne peut pas être faite avant 24 mois. Au contraire, pour les analyses effectuées à 24 mois, des différences significatives peuvent être identifiées parmi les types d'obturateur testés, avec notamment des teneurs plus élevées pour les modalités « bouchon en liège colmaté », « témoin » et « capsule à vis saran ».

De plus, il faut noter que ce profil n'est pas en accord avec celui observé pour le SO<sub>2</sub> total.

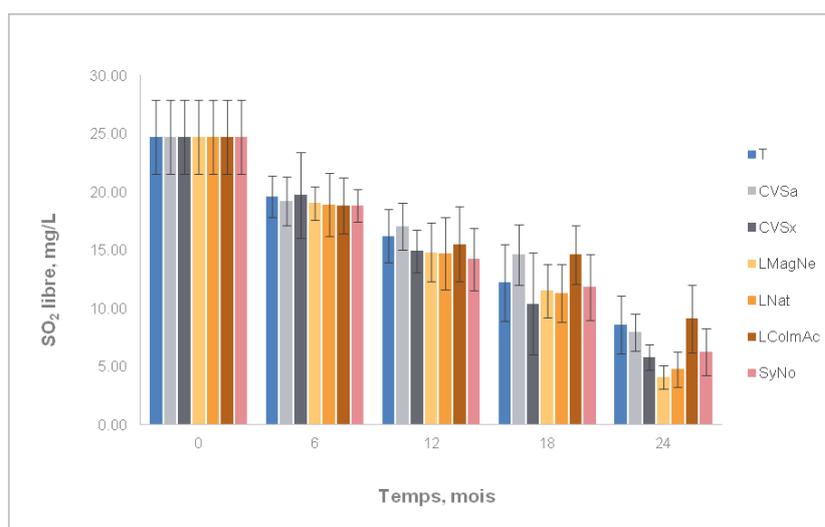


Figure 84 : Evolution du SO<sub>2</sub> libre dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

En ce qui concerne le vin de Cabernet Sauvignon (Figure 85), l'évolution de la quantité de SO<sub>2</sub> total au cours du temps de stockage est similaire pour tous les obturateurs jusqu'à 18 mois de stockage. Néanmoins, la diminution de la teneur en SO<sub>2</sub> total est graduelle entre 0 et 24 mois de stockage, où l'on peut observer des variations de l'ordre de 25 mg/L par rapport à la valeur à la mise en bouteille.

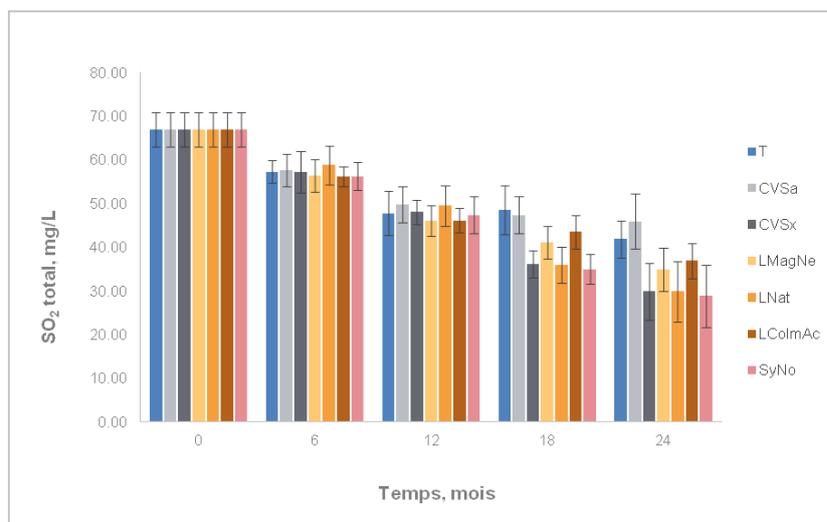


Figure 85 : Evolution du SO<sub>2</sub> total dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

En ce qui concerne le SO<sub>2</sub> libre (Figure 86), il est intéressant de noter que la cinétique pour ce cépage suit celle obtenue pour le SO<sub>2</sub> total. Il y a une diminution effective et graduelle de la concentration en SO<sub>2</sub> libre lors du stockage mais ce n'est qu'à 24 mois que l'on peut observer une différence, quoique limitée, au niveau des différentes modalités d'obturateurs.

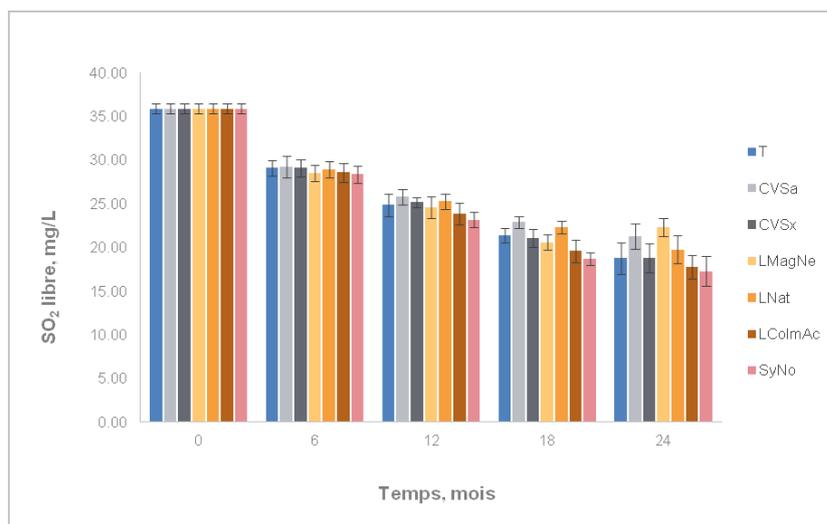


Figure 86 : Evolution du SO<sub>2</sub> libre dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

Le vin de Syrah étudié présentait des teneurs un peu plus faibles en SO<sub>2</sub> total et en SO<sub>2</sub> libre que celles présente dans les vins des cépages Merlot et Cabernet Sauvignon. Ceci peut être

expliqué par les différences de température et de contact avec l'oxygène subis pendant le transport, puisque ce vin provient du Languedoc-Roussillon.

Malgré cela, le profil cinétique du SO<sub>2</sub> total présenté (Figure 87) ne s'éloigne pas de ceux observés avec les cépages Merlot et Cabernet Sauvignon. On montre qu'il s'avère difficile de distinguer les différents types d'obturateurs par rapport à la teneur en SO<sub>2</sub> total avant 24 mois de stockage en bouteille. À ce moment là, seule la modalité correspondante aux bouchons « Témoin » peut être significativement discriminée des autres, ce qui reste un point de divergence entre les cépages étudiés.

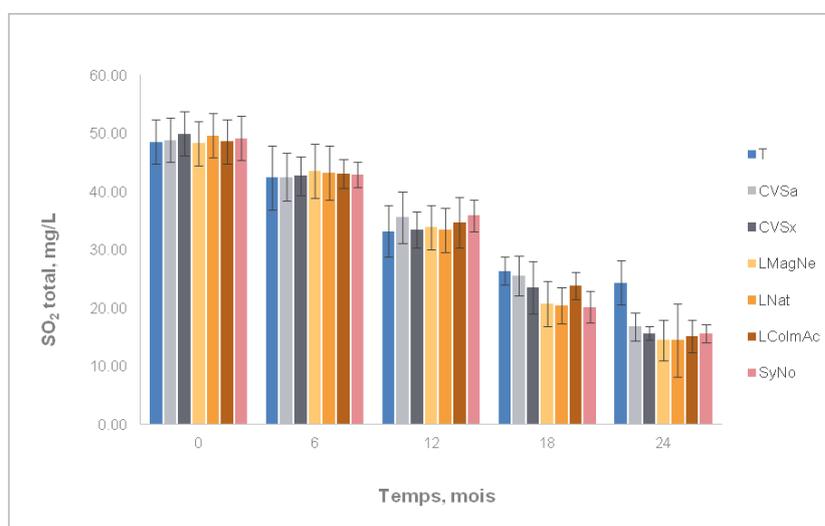
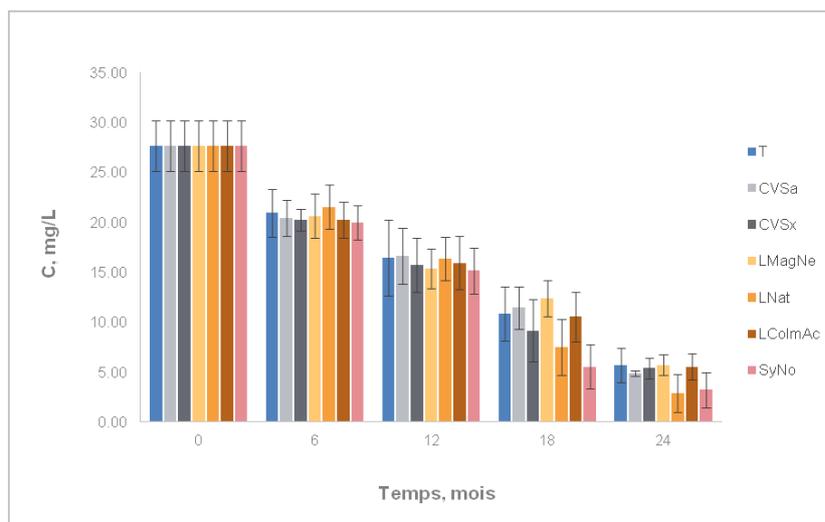


Figure 87 : Evolution du SO<sub>2</sub> total dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

Concernant les teneurs en SO<sub>2</sub> libre (Figure 88), les résultats obtenus pour le vin de Syrah suivent une tendance identique à celles observées pour le Merlot ou pour le Cabernet Sauvignon.

Cependant, comme pour le SO<sub>2</sub> total, on peut observer que les concentrations sont nettement plus basses que celles trouvées pour les autres vins. Nonobstant, ces bas niveaux de SO<sub>2</sub> ne permettent pas d'observer des variations entre obturateurs avant 18 mois de stockage, où l'on constate un écart entre un groupe formé par le témoin, les capsules à vis, les bouchons en liège microaggloméré et les bouchons en liège naturel colmaté ainsi qu'un deuxième groupe constitué des bouchons en liège naturel et des bouchons synthétiques.

Figure 88 : Evolution du SO<sub>2</sub> total dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

Il est intéressant de remarquer que les deux types de vins (Merlot et Syrah) ne présentent pas le même profil en ce qui concerne les teneurs en SO<sub>2</sub> (total et libre). Ceci peut être considéré comme une cause directe liée à des quantités dissemblables d'oxygène apportées aux trois vins au moment de l'embouteillage mais aussi comme une conséquence de la composition de chaque vin.

## 2.3. Evolution des indices chromatiques du vin rouge

L'évolution de la couleur peut être considérée comme un aspect fondamental à étudier lorsque l'on s'intéresse aux phénomènes d'évolution organoleptique d'un vin rouge durant le stockage. Les principales conséquences du vieillissement en ce qui concerne les composés phénoliques se traduisent par des modifications au niveau de la couleur.

En bouteille, ces modifications correspondent à une augmentation de la teinte et à une évolution de la couleur vers l'orange, bien que l'intensité colorante varie généralement peu.

### 2.3.1. Evolution de l'intensité colorante

L'intensité colorante (IC) est une mesure permettant de déterminer l'« importance » de la couleur. Elle peut varier considérablement selon les cépages.

Après 24 mois de stockage, on peut constater que l'intensité colorante varie légèrement, sans pour autant permettre de faire une distinction entre tous les types d'obturateurs (Figures 89,

90 et 91). Cependant, pour le vin issu du cépage Merlot, à 24 mois, on observe une augmentation de l'IC pour la modalité « bouchon synthétique ».

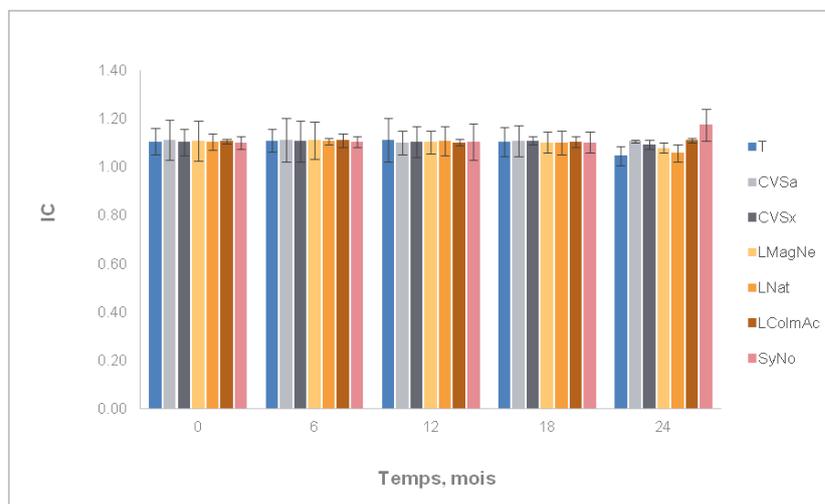


Figure 89 : Evolution de l'IC dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

Tout comme dans le cas du Merlot, l'IC pour le Cabernet Sauvignon (Figure 90) ne présente pas de variations significatives au cours du temps. Même après 24 mois, il s'avère impossible de distinguer des écarts entre les différents types de bouchon.

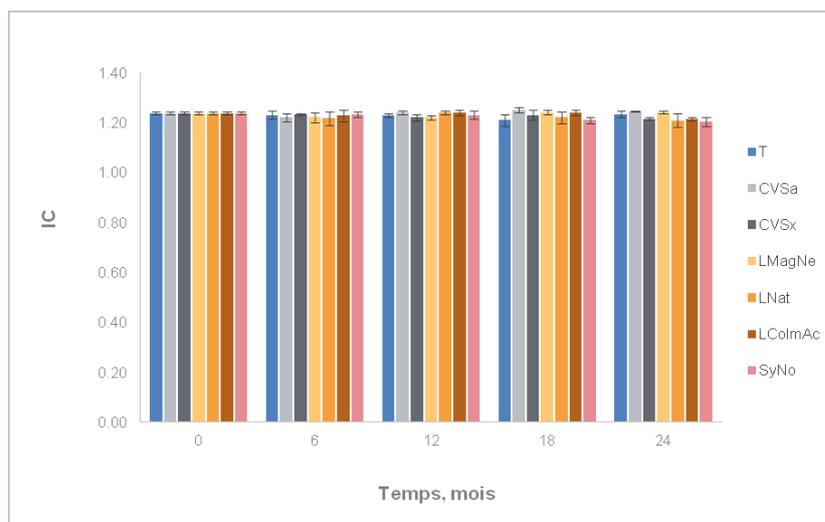


Figure 90 : Evolution de l'IC dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

En ce qui concerne le vin de Syrah (Figure 91), le profil d'IC est pratiquement identique à celui obtenu dans le cas du vin de Cabernet Sauvignon, même si, comme il l'a été décrit

précédemment, le vin de Syrah possède une concentration en SO<sub>2</sub> (total et libre) bien plus basse.

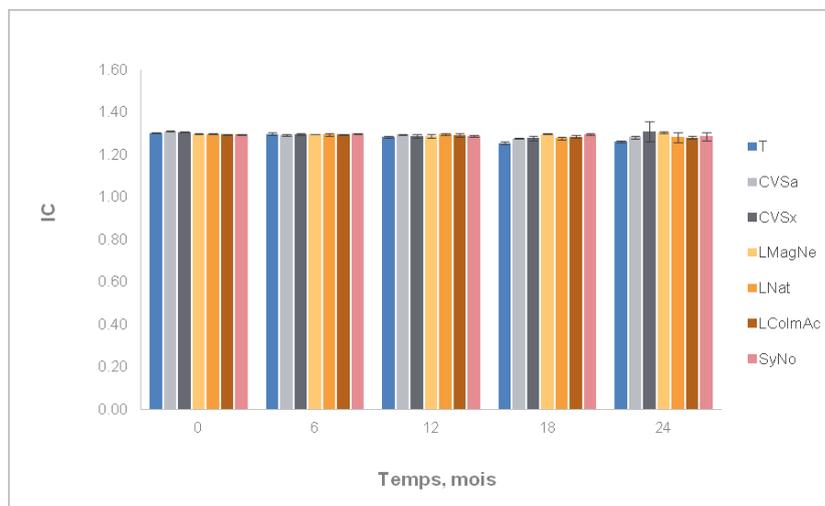


Figure 91 : Evolution de l'IC dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

Ainsi, l'intensité colorante ne semble pas être influencée par le vieillissement en bouteille, du moins des courtes périodes (dans notre cas, 24 mois).

### 2.3.2. Evolution de la teinte

La teinte peut être définie comme la contribution de la couleur orange à l'ensemble de la couleur du vin. Elle augmente au cours du vieillissement (Glories, 1984), vers une valeur limite de 1.2 à 1.3.

Les profils de la teinte pour les 24 mois d'embouteillage sont présentés dans les figures 92, 93 et 94. On peut vérifier, malgré l'absence de variations significatives selon le type d'obturateur, que le profil du vin de Syrah, à 24 mois, est différent de celui du Merlot et du Cabernet Sauvignon. Cette distinction peut être due au fait que ce vin présentait des signes d'oxydation plus importants dès le départ de l'expérimentation.

Ainsi, une forte exposition à l'oxygène avant la mise en bouteille aurait pu conditionner le futur développement du vin en bouteille. On peut même observer que c'est au niveau des capsules à vis que les valeurs de teinte sont plus élevées, sans doute en conséquence du niveau d'oxygène présent dans l'espace de tête au moment de la mise en bouteille. Malgré ceci, la valeur de la teinte du vin de Syrah reste sensiblement identique à celle des deux autres vins et on peut observer également une légère augmentation de cet indice avec le temps.

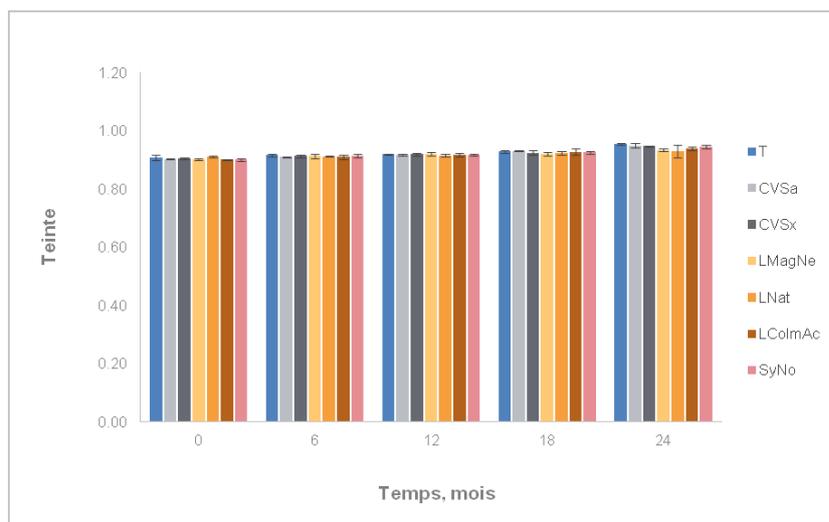


Figure 92 : Evolution de la teinte dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

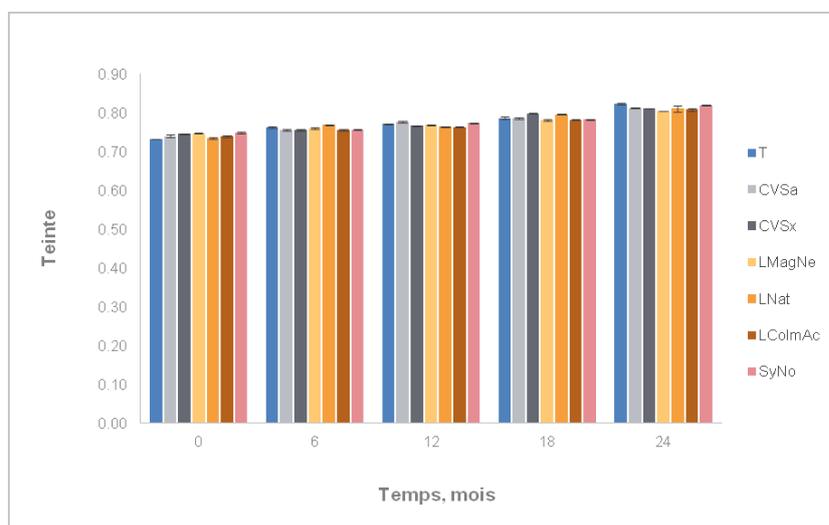


Figure 93 : Evolution de la teinte dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

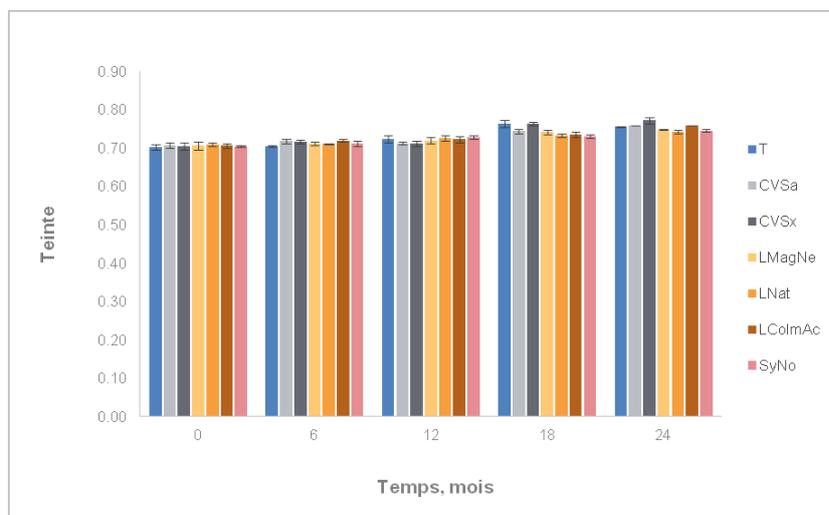


Figure 94 : Evolution de la teinte dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

### 2.3.3. Evolution de l'éclat

L'éclat de la couleur rouge est lié à la forme du spectre. Un vin jeune est caractérisé par une couleur rouge vif, établie avec une courbe possédant un maximum à 520 nm bien défini. Avec le vieillissement, le format de la courbe s'aplati, en exprimant une déviation vers le rouge foncé ou rouge tuilé. La valeur de l'éclat est comprise entre 40 et 60% pour un vin jeune et diminue au cours du temps de stockage.

Les valeurs de l'éclat déterminées pour les trois cépages sont présentées dans les figures 95, 96 et 97.

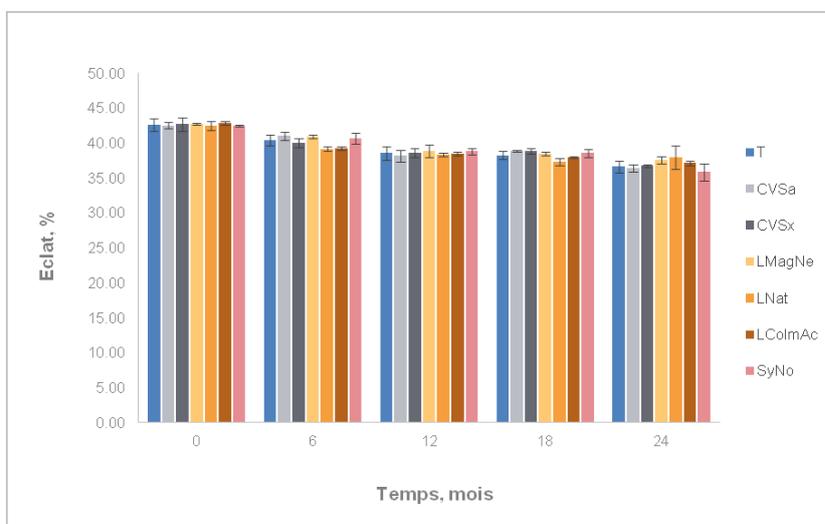


Figure 95 : Evolution de l'éclat pour le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

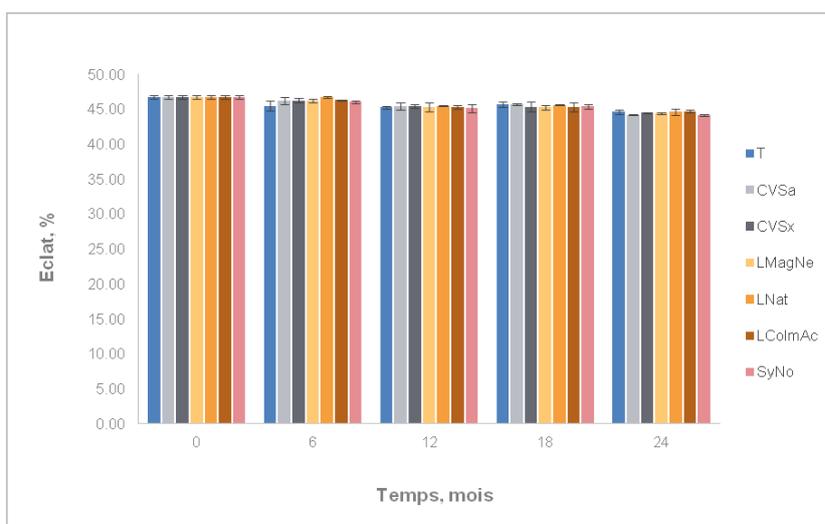


Figure 96 : Evolution de l'éclat pour le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

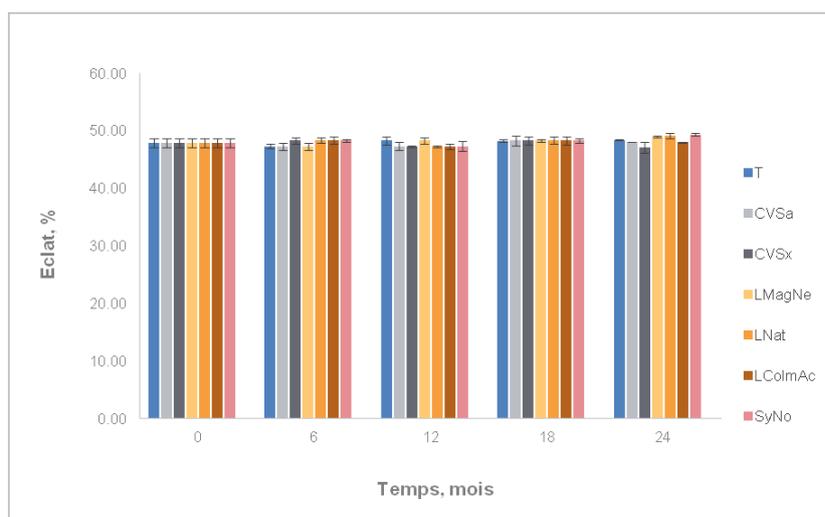


Figure 97 : Evolution de l'éclat pour le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

L'analyse des données obtenues pour l'éclat permettent de visualiser des différences pour chaque type de vin. La diminution de ce paramètre est plus accentuée dans le cas du vin de Merlot, tandis que pour le Cabernet Sauvignon et pour la Syrah, cette diminution est moins visible, voir inexistante. Aucune différence significative permettant de discriminer le type d'obturateur n'a été observée.

## 2.4. Evolution des composés phénoliques

Le processus de vieillissement a un impact important sur la composition phénolique des vins rouge, notamment au niveau des anthocyanes et des tanins. En ce qui concerne les anthocyanes libres, leur diminution va être observée dès la fin de la fermentation malolactique jusqu'à la consommation du vin. Ceci résulte de réactions de dégradation, de stabilisation ou de changements structuraux.

Toutefois, la couleur rouge du vin reste relativement stable en conséquence de la stabilisation des anthocyanes par d'autres composés phénoliques, notamment par les tanins.

Au cours du vieillissement en bouteille, ce sont des réactions indirectes qui sont les principales responsables de l'évolution de la composition phénolique notamment par des couplages tanins-anthocyanes par pont éthyle ou par l'acide glyoxylique.

Aussi, les différents types de tanins vont être un facteur conditionnant l'évolution du vin. Le vin de Cabernet Sauvignon, généralement plus riche en tanins de pellicule, peu réactionnels,

va montrer une évolution plus lente de la couleur.

### 2.4.1. Degré de polymérisation moyens, tanins totaux, anthocyanes totales, IFC

L'évolution des anthocyanes libres, des tanins proanthocyanidiques, du degré de polymérisation moyen (DPM) et de l'IFC pour le vin de Merlot au cours des 24 mois de conservation en bouteille est présentée dans les figures 98 à 101.

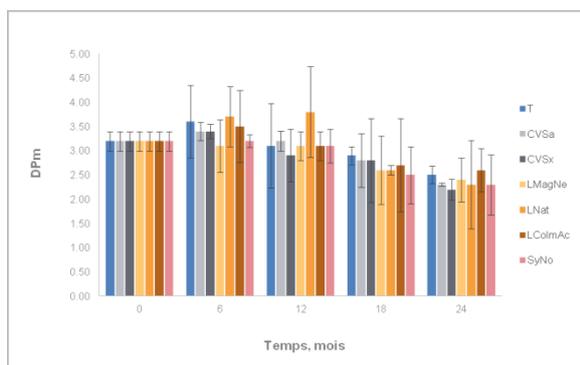


Figure 98 : Evolution du DPM dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

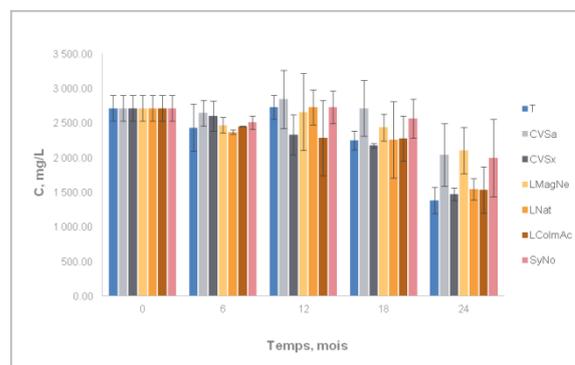


Figure 100 : Evolution de la concentration en tanins proanthocyanidiques dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

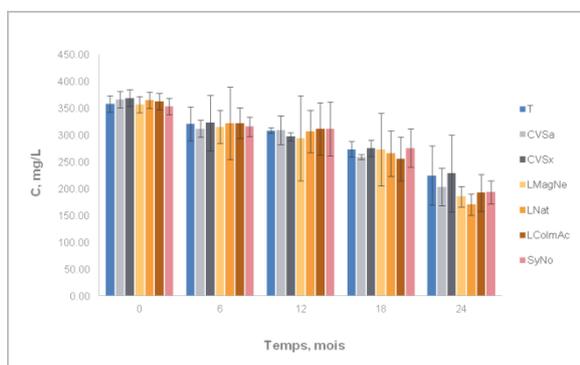


Figure 99 : Evolution de la teneur en anthocyanes libres dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

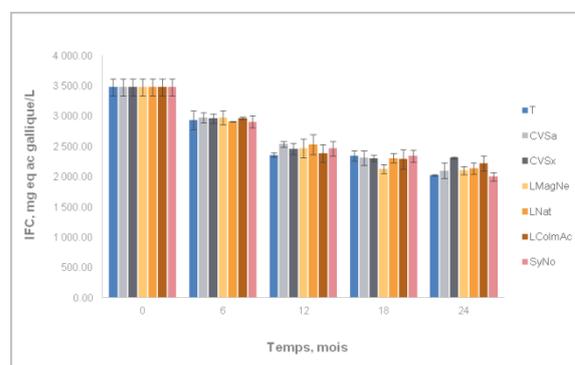


Figure 101 : Evolution des teneurs en composés phénoliques totaux dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur

L'évolution des anthocyanes libres, des tanins proanthocyanidiques, du degré de polymérisation moyen et pour le vin de Cabernet Sauvignon est présentée dans les figures 102 à 105.

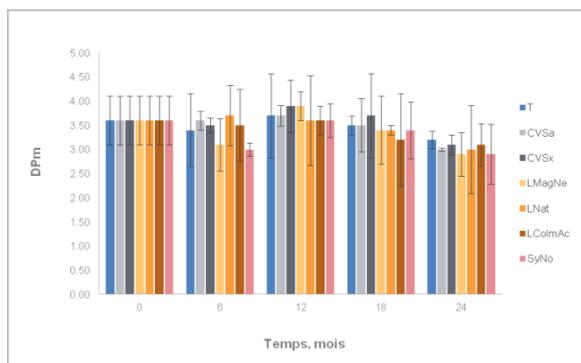


Figure 102 : Evolution du DPm dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obtrateur.

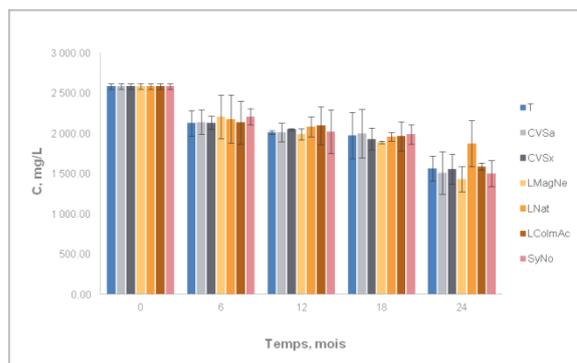


Figure 104 : Evolution de la concentration en tanins proanthocyanidiques dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obtrateur.

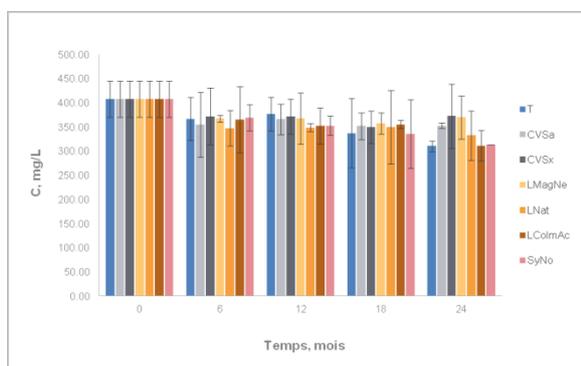


Figure 103 : Evolution de la teneur en anthocyanes libres dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obtateur.

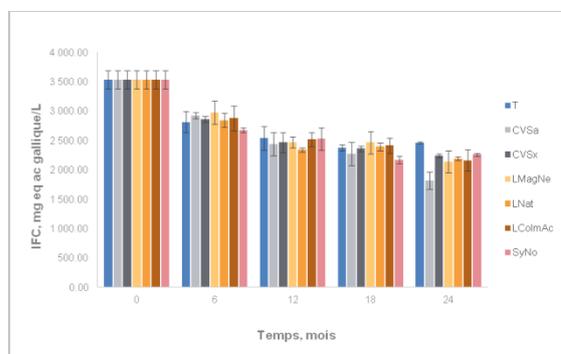


Figure 105 : Evolution de l'IFC pour le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obtateur.

Le profil d'évolution des anthocyanes libres, des tanins proanthocyanidiques, du degré de polymérisation moyen et de l'IFC pour le vin de Syrah est présenté dans les figures 106 à 109.

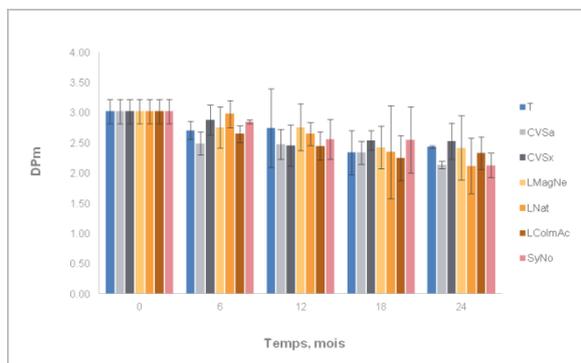


Figure 106 : Evolution du DPm dans le vin de Syrah selon

le type d'obtateur.

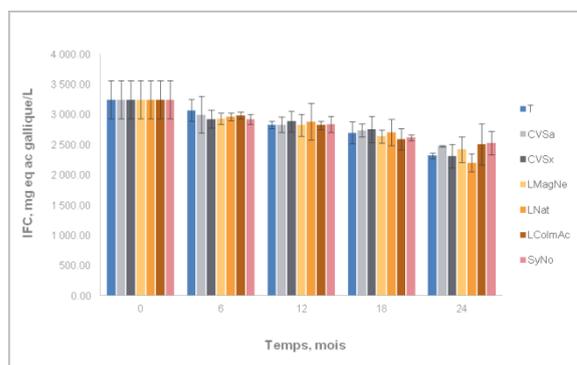


Figure 107 : Evolution de l'IFC dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

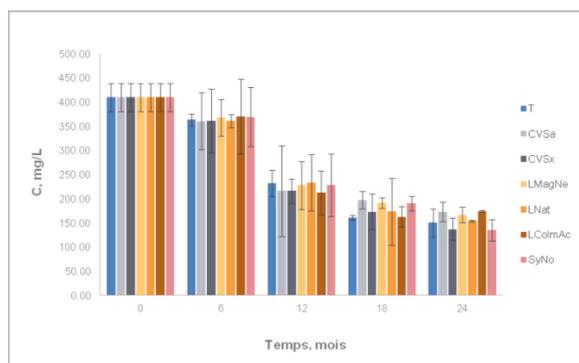


Figure 108 : Evolution de la teneur en anthocyanes libres dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

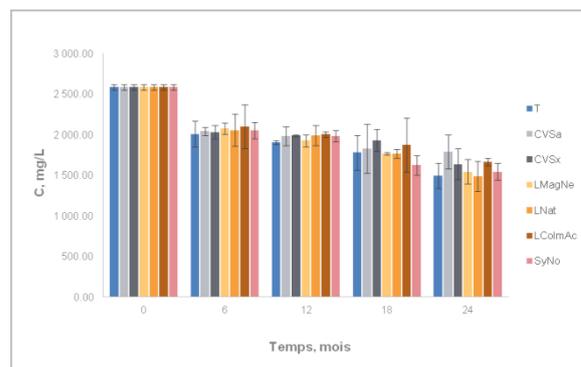


Figure 109 : Evolution de la concentration en tanins proanthocyanidiques dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

Le DPM diminue progressivement au cours du stockage, mais aucune différence significative n'est notée entre les obturateurs.

Les résultats obtenus pour les teneurs en anthocyanes libres et les tanins proanthocyanidiques montrent que ces composés ont tendance à diminuer au cours du temps de stockage, comme décrit par plusieurs auteurs au préalable (Glories 1984; Lopes 2005)

Tout comme pour le Merlot, la diminution du DPM est lente, comme cela a déjà été mis en évidence par d'autres études (Lopes 2005; Chira *et al.* 2011) et ne permet pas de retrouver des différences entre les obturateurs.

Les observations faites à partir des résultats obtenus sur les teneurs en anthocyanes libres et en tanins proanthocyanidiques pour le vin de Merlot sont également valables ici. On note qu'une tendance de diminution de ces composés au cours du temps de stockage peut être observée.

Tout comme pour le Merlot et le Cabernet Sauvignon, la diminution du DPM est lente, comme il l'a déjà été mis en évidence par d'autres études (Lopes 2005; Chira *et al.* 2011). Aucune différence ne peut être retrouvée entre les différents obturateurs.

Les observations faites avec les teneurs en anthocyanes libres et les tanins proanthocyanidiques pour les autres vins rouges étudiés sont toujours valables.

## 2.4.2. Analyse des anthocyanes

L'évolution des anthocyanes pour le vin de Merlot est présentée dans les figures 110 à 114.

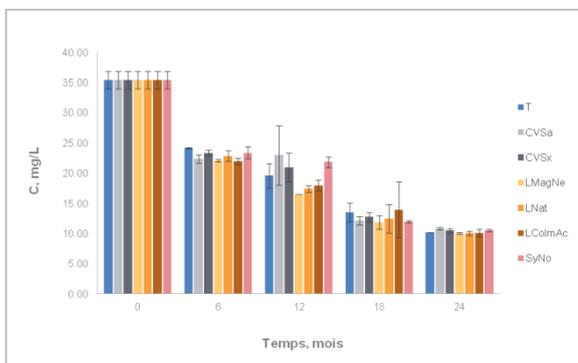


Figure 110 : Evolution des teneurs en malvidine 3-O-glucoside dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur

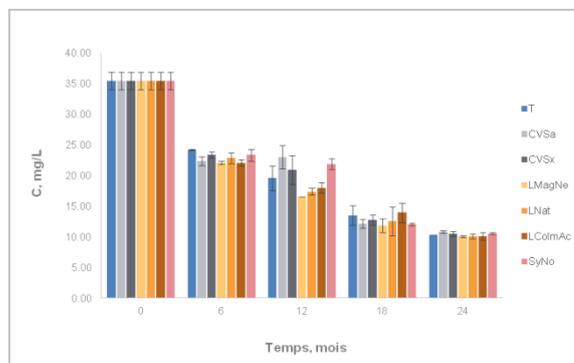


Figure 113 : Evolution des teneurs en delphinidine 3-O-glucoside le vin de Merlot selon le type d'obturateur

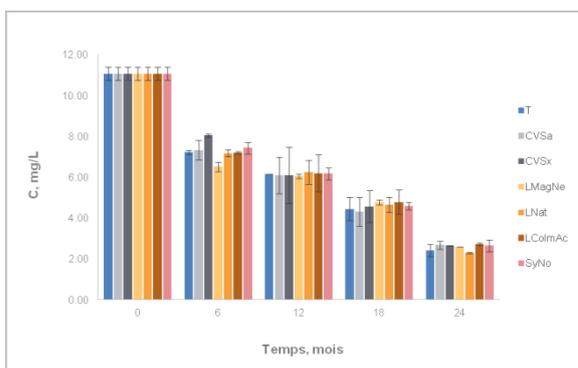


Figure 111 : Evolution des teneurs en cyanidine 3-O-glucoside dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

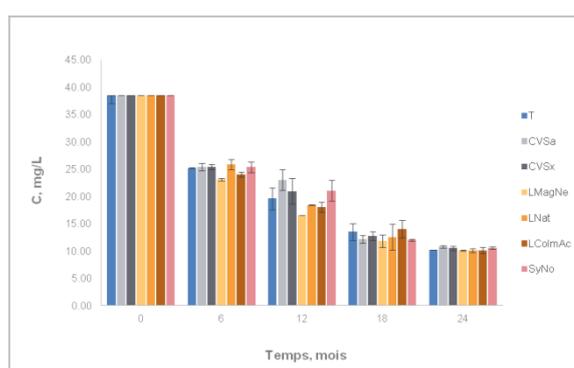


Figure 114 : Evolution des teneurs en paeonidine 3-O-glucoside dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

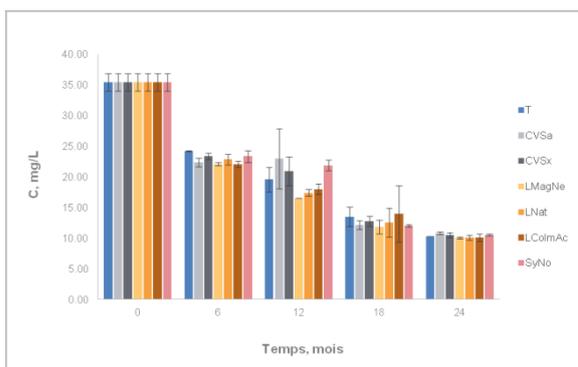


Figure 112 : Evolution des teneurs en pétunidine 3-O-glucoside dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

L'évolution des anthocyanes pour le vin de cabernet sauvignon est présentée dans les figures

115 à 119.

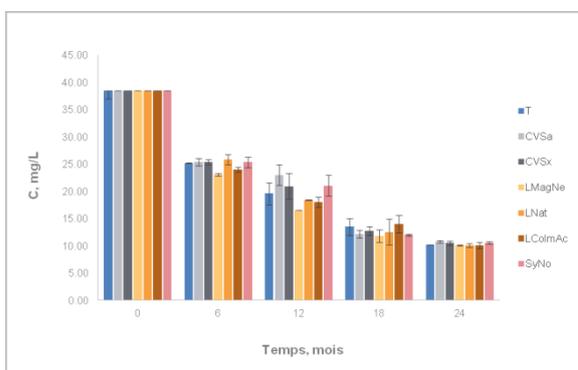


Figure 115 : Evolution des teneurs en paeonidine 3-O-glucoside dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

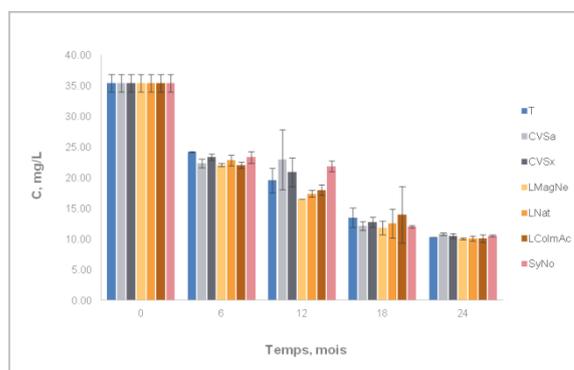


Figure 118 : Evolution des teneurs en pètinidine 3-O-glucoside dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

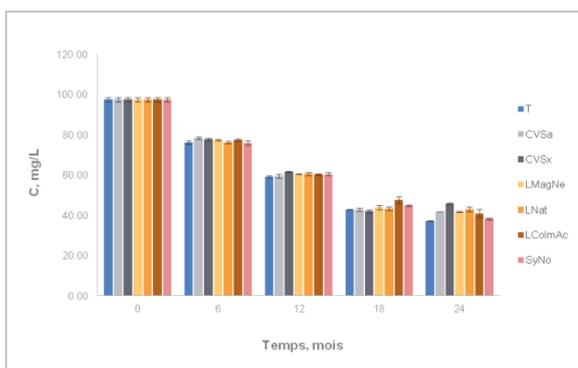


Figure 116 : Evolution des teneurs en malvidine 3-O-glucoside dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur

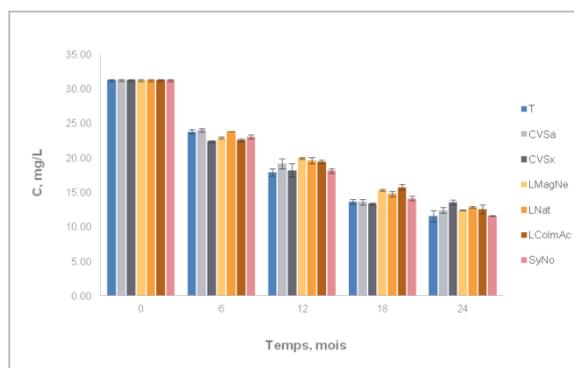


Figure 119 : Evolution des teneurs en delphinidine 3-O-glucoside le vin de Cabernet Sauvignon selon le type

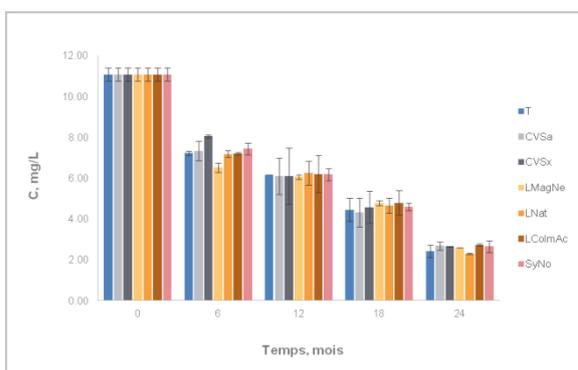


Figure 117 : Evolution des teneurs en cyanidine 3-O-glucoside dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

L'évolution des anthocyanes pour le vin de Syrah est présentée dans les figures 120 à 124.

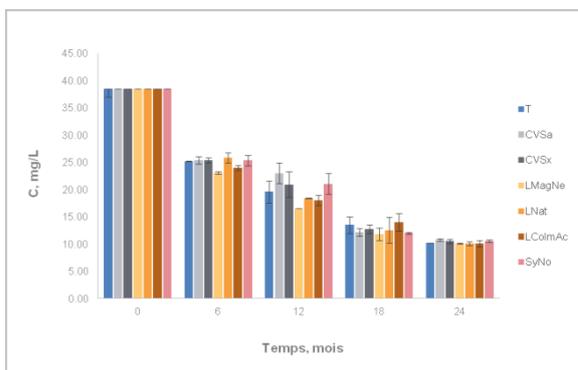


Figure 120 : Evolution des teneurs en paeonidine 3-O-glucoside dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

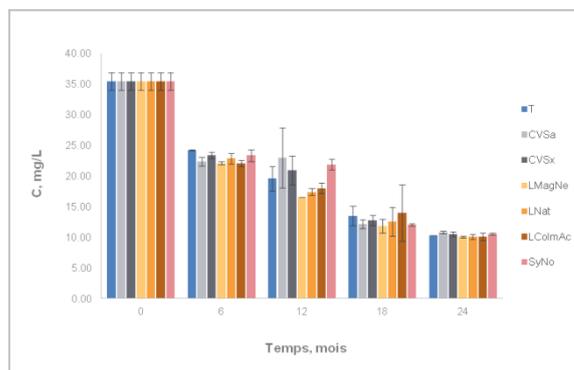


Figure 123 : Evolution des teneurs en pètinidine 3-O-glucoside dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

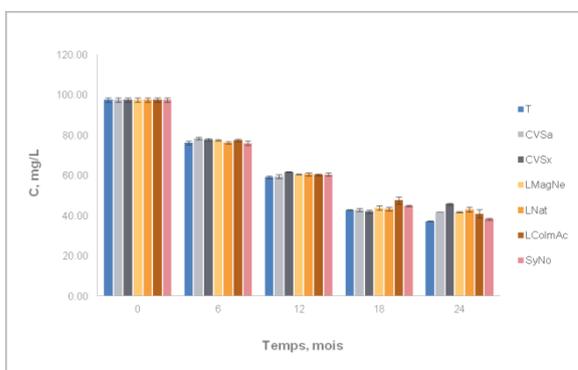


Figure 121 : Evolution des teneurs en malvidine 3-O-glucoside dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur

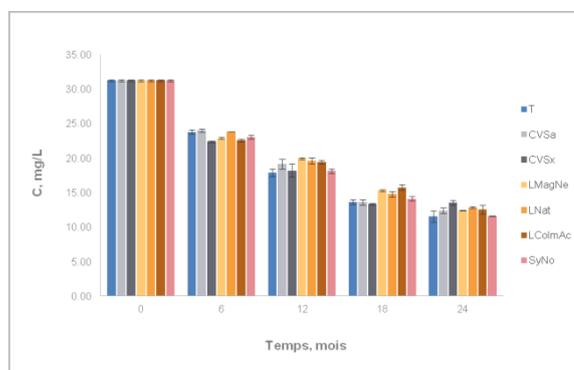


Figure 124 : Evolution des teneurs en delphinidine 3-O-glucoside le vin de Syrah selon le type d'obturateur

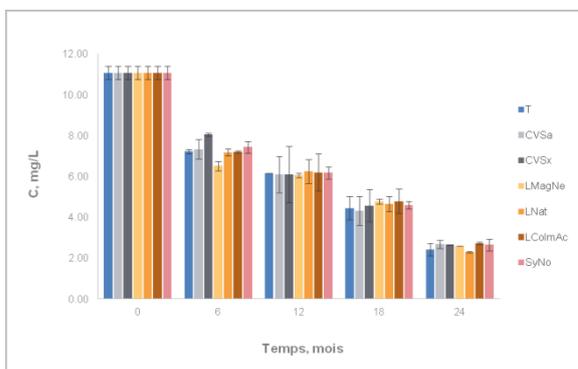


Figure 122 : Evolution des teneurs en cyanidine 3-O-glucoside dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

L'évolution de composés tels que les anthocyanes poursuit des tendances en accord avec la littérature (Monagas *et al.* 2005c; Chira *et al.* 2011). Ceci peut aussi expliquer les valeurs obtenues pour la teinte et pour la quantification des anthocyanes libres. La formation de

complexes entre ces dernières et d'autres composés du vin (comme les tanins) serait responsable de ce comportement.

La teneur de composés tels que les anthocyanes diminue au cours du temps, mais aucune discrimination entre les obturateurs ne peut être faite.

### 2.4.3. Analyse des flavan-3-ols

L'analyse des proanthocyanidines et des monomères de flavanols s'avère d'une grande importance puisqu'elle pourrait permettre d'établir un parallèle avec les autres constituants du vin déjà obtenus.

L'évolution des tanins pour le vin de merlot est présentée dans les figures 125 à 130.

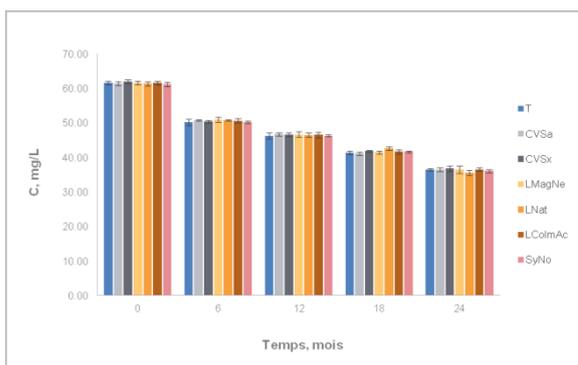


Figure 125 : Evolution des teneurs en catéchine dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

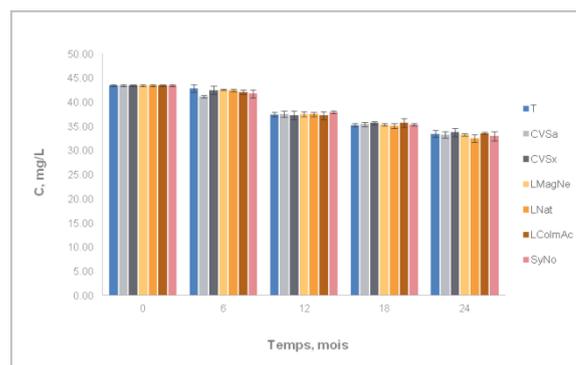


Figure 127 : Evolution des teneurs en B1 dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

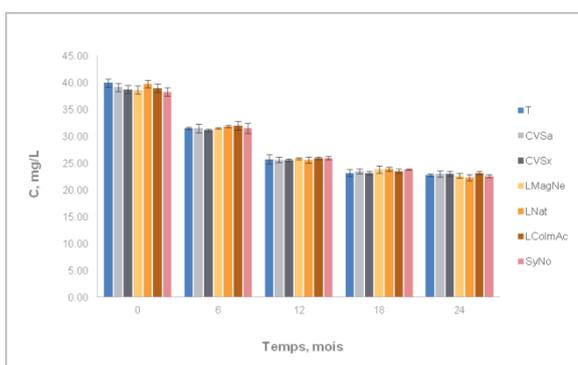


Figure 126 : Evolution des teneurs en épicatechine dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

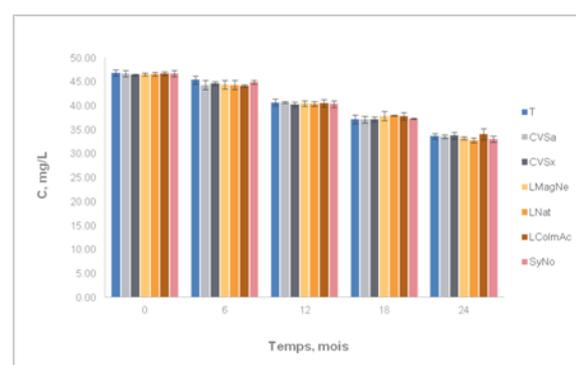


Figure 128 : Evolution des teneurs en B2 dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

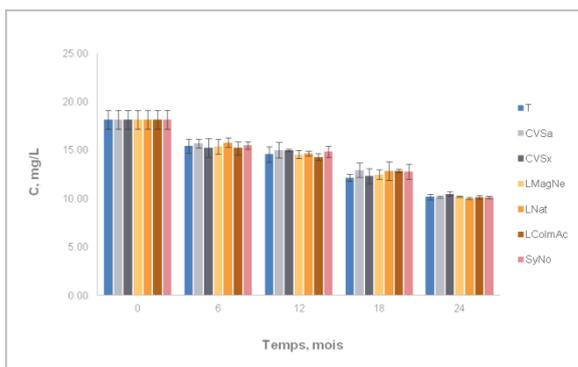


Figure 129 : Evolution des teneurs en B3 dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

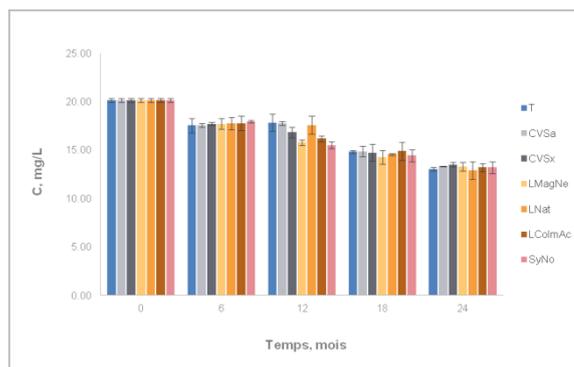


Figure 130 : Evolution des teneurs en C1 dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

L'évolution des tanins pour le vin de cabernet sauvignon est présentée dans les figures 131 à 137.

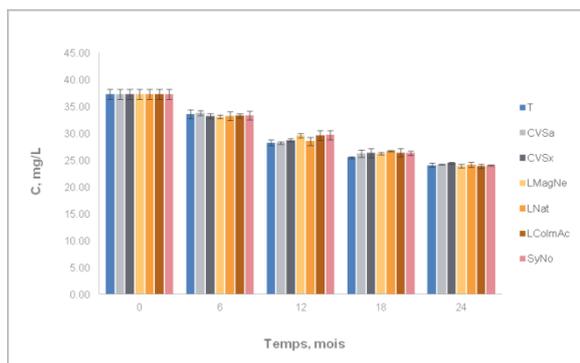


Figure 131 : Evolution des teneurs en catéchine dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

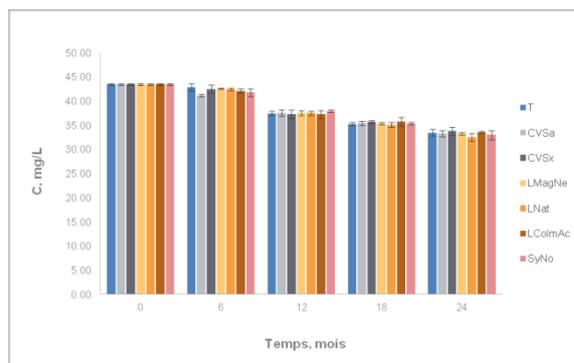


Figure 133 : Evolution des teneurs en B1 dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

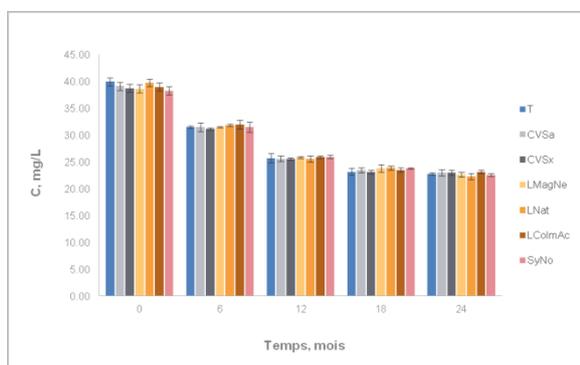


Figure 132 : Evolution des teneurs en épicatechine dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

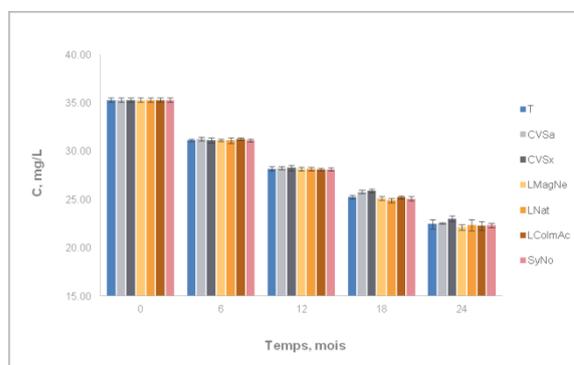


Figure 134 : Evolution des teneurs en B2 dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

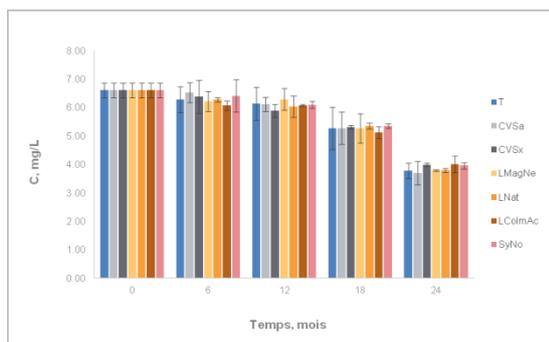


Figure 135 : Evolution des teneurs en B4 dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

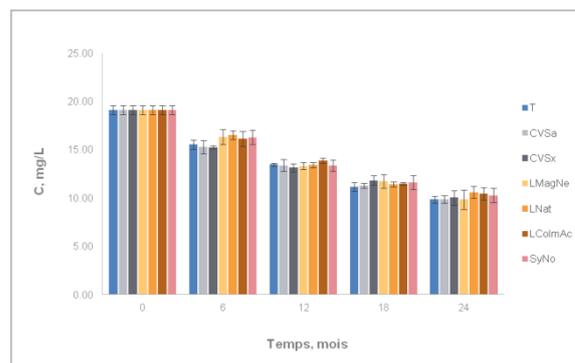


Figure 137 : Evolution des teneurs en C1 dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

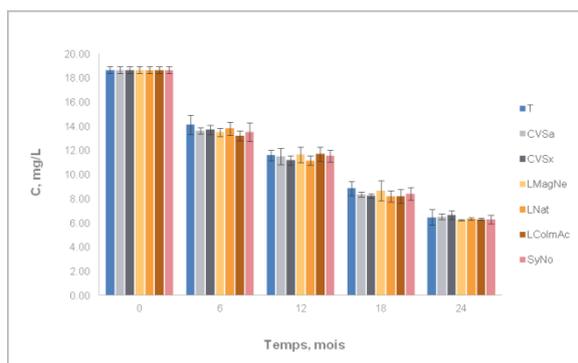


Figure 136 : Evolution des teneurs en B3 dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

L'évolution des tanins pour le vin de Syrah est présentée dans les figures 138 à 142.

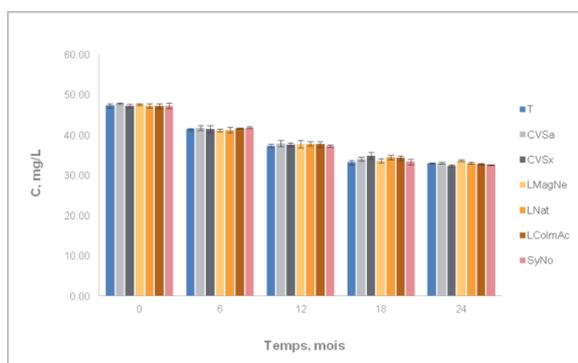


Figure 138 : Evolution des teneurs en catéchine dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

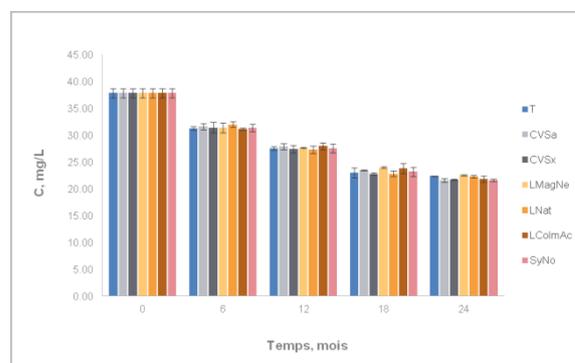


Figure 139 : Evolution des teneurs en épicatechine dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

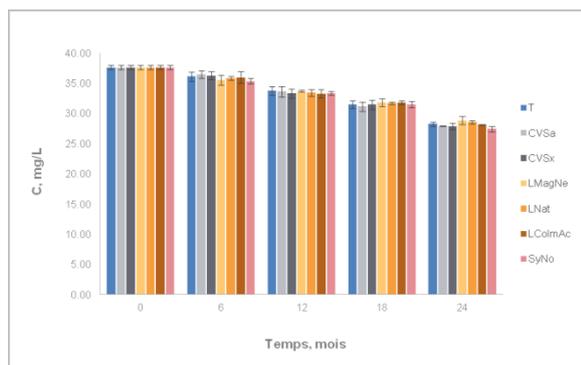


Figure 140 : Evolution des teneurs en B1 dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

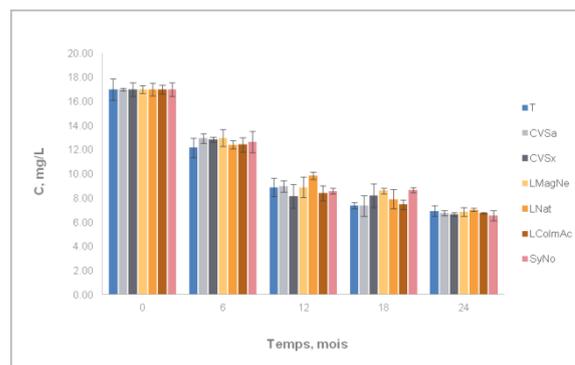


Figure 143 : Evolution des teneurs en B3 dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

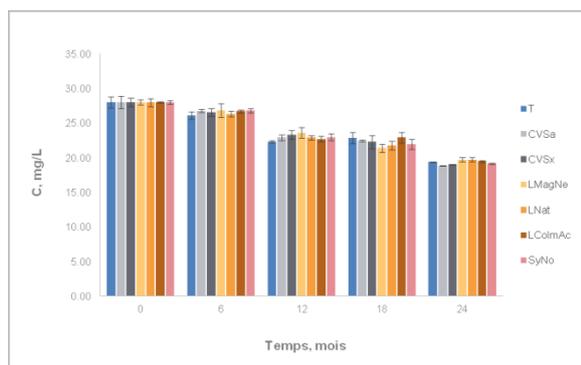


Figure 141 : Evolution des teneurs en B2 dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

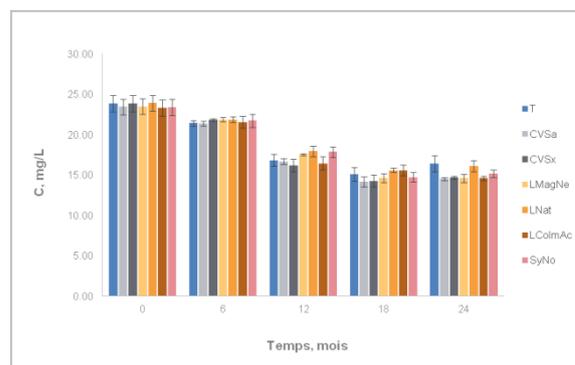


Figure 144 : Evolution des teneurs en C1 dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

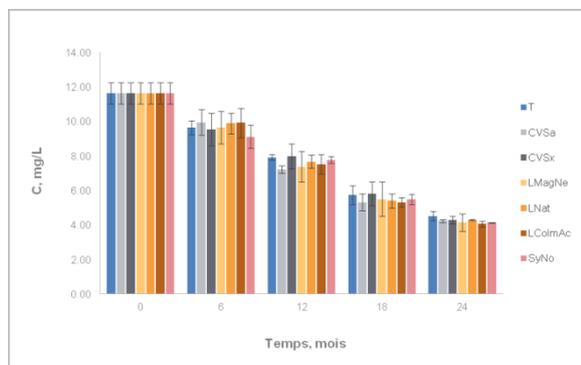


Figure 142 : Evolution des teneurs en B4 dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

L'évolution de ces composés au cours du stockage pour le vin de Merlot (Figures 38 à 42) est en accord avec les résultats décrits précédemment par plusieurs études (Lopes 2005; Monagas *et al.* 2006b; Chira *et al.* 2011).

Le comportement observé pour l'ensemble de ces composés peut être expliqué par des réactions d'auto-oxydation (Singleton 1987) ou à des réactions de condensation avec d'autres composés du vin, tels que les anthocyanes (Cheynier *et al.* 1997; Monagas *et al.* 2005a; Caillé *et*

al. 2010) ou l'acétaldéhyde (Drinkine *et al.* 2007b).

Comme on peut l'observer, aucune différence ne peut être mise en évidence entre les différents types de bouchons. La complexité du milieu réactionnel explique certainement cette absence de différences.

L'évolution des ces composés au cours du stockage pour le vin de Cabernet Sauvignon (Figures 58 à 63) est en accord avec les résultats décrits précédemment par plusieurs études (Lopes 2005; Monagas *et al.* 2006b; Chira *et al.* 2011).

Le comportement observé pour l'ensemble de ces composés peut être expliqué par des réactions d'autoxydation (Singleton 1987) ou à des réactions de condensation avec d'autres composés du vin, tels que les anthocyanes (Cheynier *et al.* 1997; Monagas *et al.* 2005a; Caillé *et al.* 2010) ou l'acétaldéhyde (Drinkine *et al.* 2007b).

L'évolution des ces composés au cours du stockage pour le vin de Syrah (Figures 58 à 63) est en accord avec les résultats décrits précédemment par plusieurs études (Lopes 2005; Monagas *et al.* 2006b; Chira *et al.* 2011).

Le comportement observé pour l'ensemble de ces composés peut être expliqué par des réactions d'autoxydation (Singleton 1987) ou à des réactions de condensation avec d'autres composés du vin, tels que les anthocyanes (Cheynier *et al.* 1997; Monagas *et al.* 2005a; Caillé *et al.* 2010) ou l'acétaldéhyde (Drinkine *et al.* 2007b).

#### 2.4.4. Les acides phénols

Plusieurs composés phénoliques appartenant à la famille des acides phénols ont été dosés dans le vin de Merlot (Figures 145 à 151).

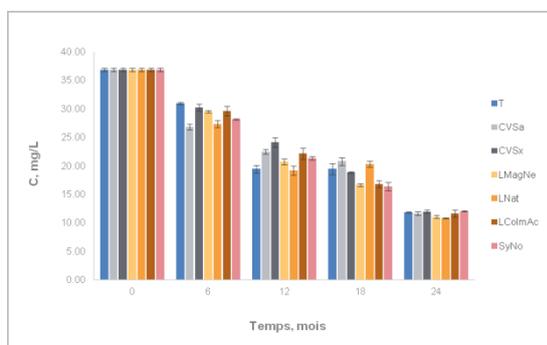


Figure 145 : Evolution des teneurs en acide catrique dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

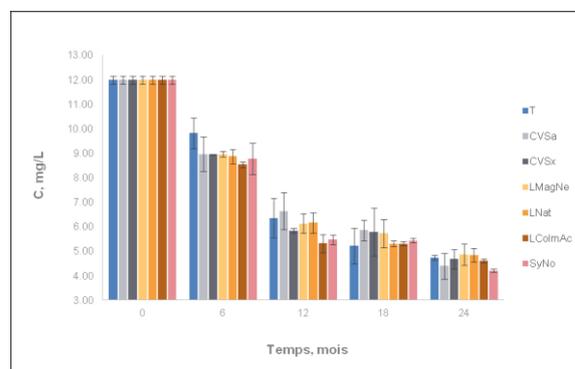


Figure 146 : Evolution des teneurs en acide caféique dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

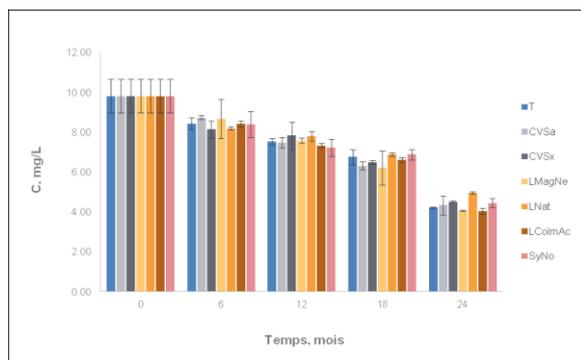


Figure 147 : Evolution des teneurs en acide p-coumarique dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

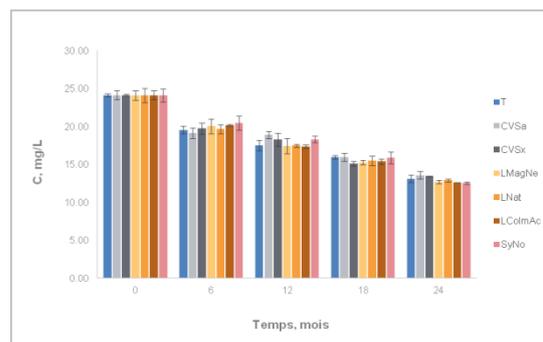


Figure 150 : Evolution des teneurs en quercétine pour le vin de Merlot selon le type d'obturateur

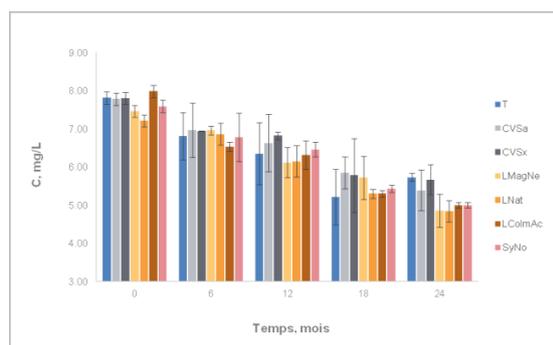


Figure 148 : Evolution des teneurs en acide gentisique dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

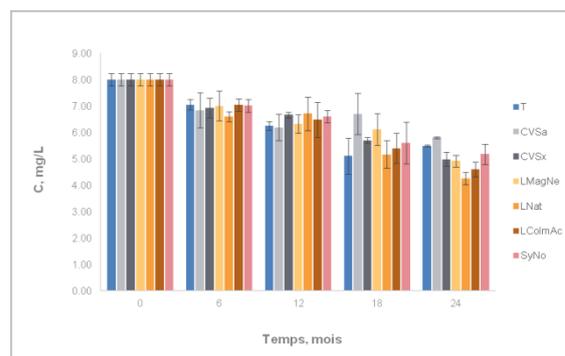


Figure 151 : Evolution des teneurs en acide gallique pour le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

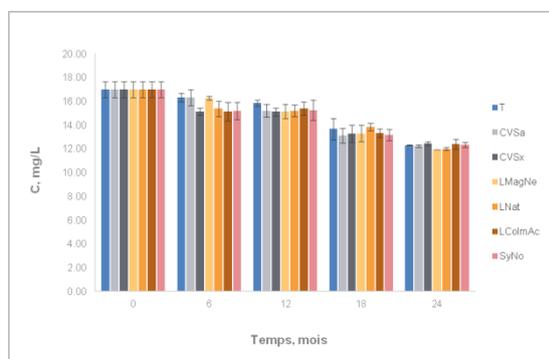


Figure 149 : Evolution des teneurs en acide p-hydroxybenzoïque dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

L'évolution des composés phénoliques appartenant à la famille des acides phénols dans le vin de Cabernet Sauvignon sont présentés dans les Figures 152 à Figure 158.

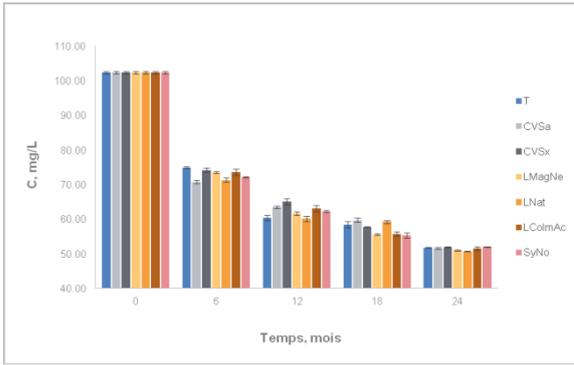


Figure 152 : Evolution des teneurs en acide tartarique dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obtrateur.

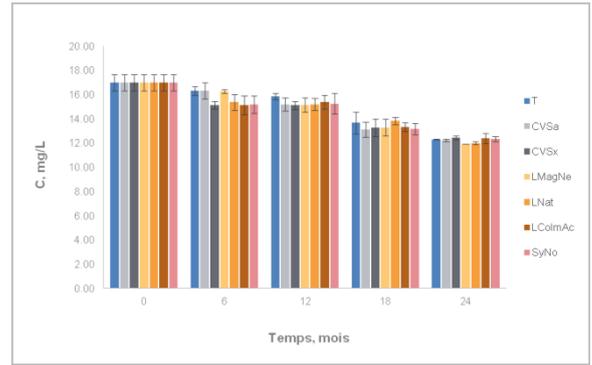


Figure 155 : Evolution des teneurs en acide gentisique dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obtrateur.

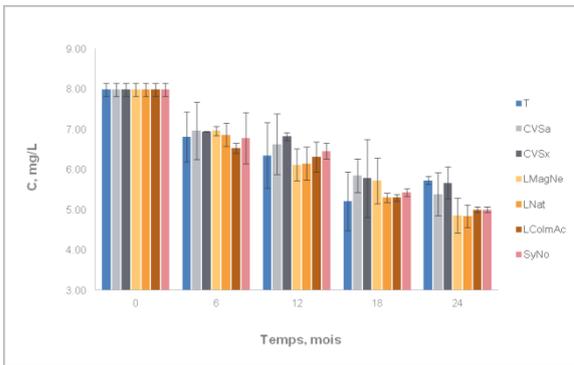


Figure 153 : Evolution des teneurs en acide caféique dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obtrateur.

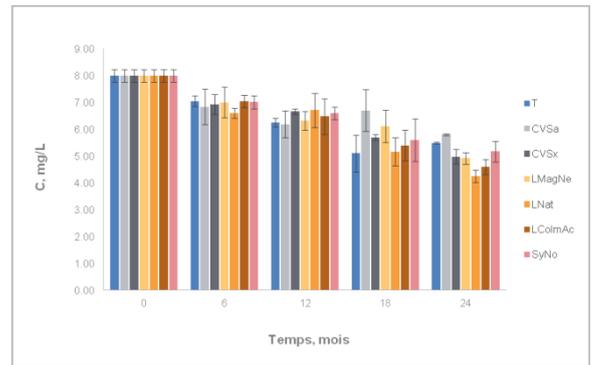


Figure 156 : Evolution des teneurs en acide p-hydroxybenzoïque dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obtrateur.

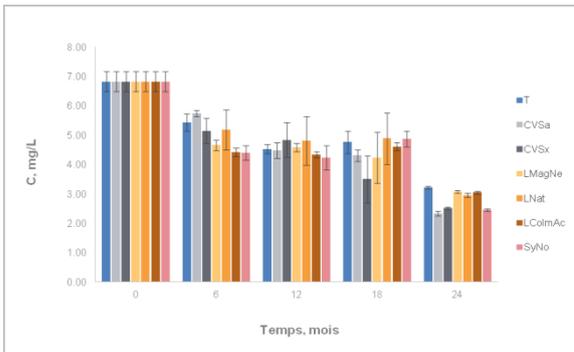


Figure 154 : Evolution des teneurs en acide p-coumarique dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obtrateur.

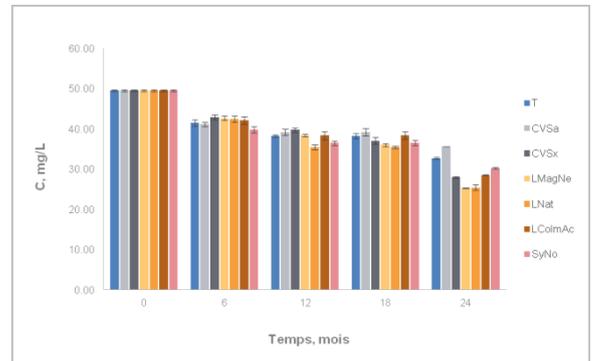


Figure 157 : Evolution des teneurs en acide gallique pour le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obtrateur

L'évolution des composés phénoliques appartenant à la famille des acides phénols dans le vin de Syrah sont présentés dans les figures 159 à 163.

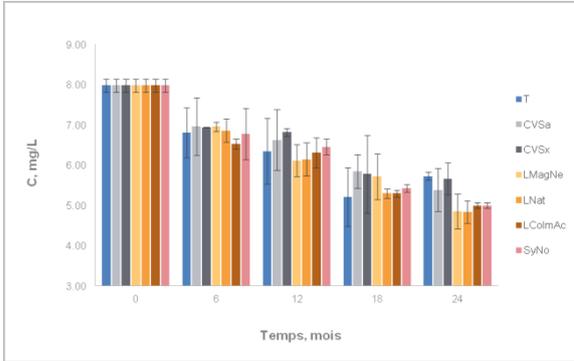


Figure 158 : Evolution des teneurs en acide caféique dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

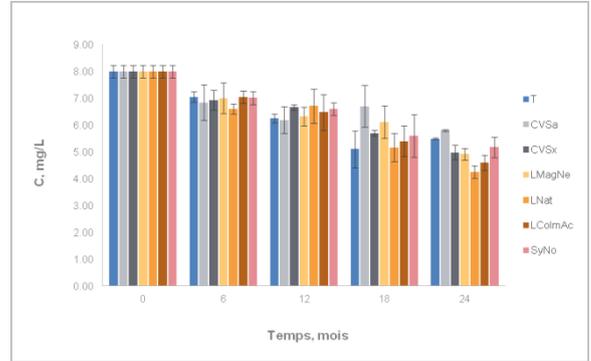


Figure 161 : Evolution des teneurs en acide p-hydroxybenzoïque dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

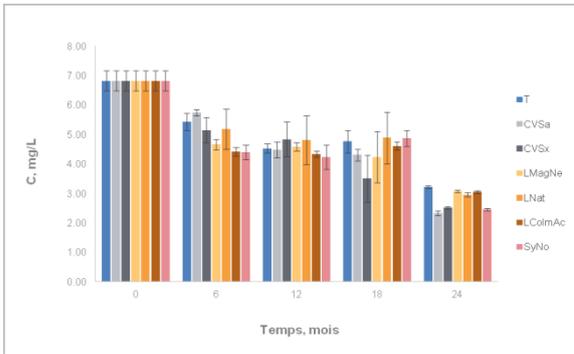


Figure 159 : Evolution des teneurs en acide p-coumarique dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

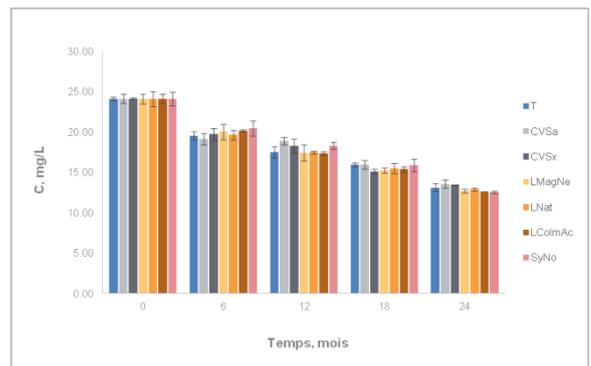


Figure 162 : Evolution des teneurs en quercétine pour le vin de Syrah selon le type d'obturateur

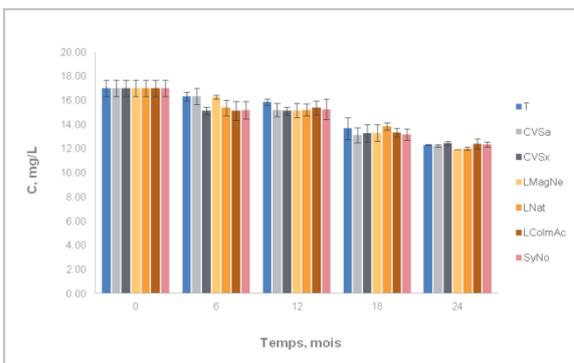


Figure 160 : Evolution des teneurs en acide gentisique dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

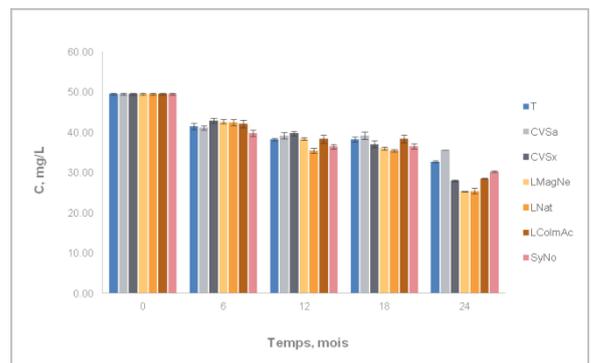


Figure 163 : Evolution des teneurs en acide gallique pour le vin de Syrah selon le type d'obturateur

Les concentrations en acides hydroxybenzoïques, en acides hydroxycinnamiques et en flavonols (quercétine) ont diminuées au cours du temps de stockage, de façon graduelle mais non systématique, ces tendances ayant déjà été remarquées dans d'autres études (Gomez-Plaza *et al.* 1999; Isabel Revilla & González-San José 2003).

En effet, on peut observer que les teneurs en acide caféique diminuent de façon plus prononcée après 12 mois de stockage, tandis que pour les autres composés cette tendance se vérifie plus tardivement (à 24 mois). Cependant, on peut envisager une explication en regardant l'évolution des teneurs en acide caftarique. Ce dernier peut se dégrader, libérant de l'acide caféique. Une dégradation de l'acide caftarique plus prononcée lors des derniers mois de stockage, aurait compensé la diminution de l'acide caféique pendant la même période, provoquant ainsi une diminution plus nette à 12 mois.

Cependant, les types d'obturateurs restent difficiles à différencier sur ces paramètres. Néanmoins, un aspect intéressant c'est l'absence de cohérence dans les profils des différents composés. Ceci illustre bien la complexité du système réactionnel qui rend difficile l'établissement de corrélations entre les teneurs des constituants du vin.

L'évolution de composés tels que les anthocyanes (Figures 29 à 33) est en accord avec des résultats présentés dans la littérature (Monagas *et al.* 2005c; Chira *et al.* 2011). Ceci peut aussi expliquer les valeurs obtenues pour la teinte et pour les anthocyanes libres. La formation de complexes entre ces dernières et d'autres composés du vin (comme les tanins) serait responsable de ce phénomène.

Les concentrations en acides hydroxybenzoïques, en acides hydroxycinnamiques et en flavonols (quercétine) ont diminué au cours du temps de stockage mais aucune différence ne peut être mise en évidence entre les différents obturateurs.

Les commentaires effectués pour le vin de Merlot sont également valables pour cette situation.

Les concentrations en acides hydroxybenzoïques, en acides hydroxycinnamiques et en flavonols (quercétine) ont diminué au cours du temps de stockage sans qu'aucune différenciation ne puisse être faite entre les différents types d'obturateurs.

Les commentaires présentés pour le vin de Merlot sont toujours valables pour cette situation.

## 2.5. Evolution des composés aromatiques

Les composés volatils des vins ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse suivi de détection par photométrie de flamme (GC-FPD), par ionisation de flamme (GC-FID) ou par CPG couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM).

### 2.5.1. Composés soufrés volatils légers

L'« odeurs de réduction » constituent l'un des défauts olfactifs les plus habituels dans les vins.

Plus spécifiquement, dans les vins rouges, les principaux responsables sont le sulfure d'hydrogène ou les mercaptans tels que le méthane-thiol ou l'éthane-thiol qui peuvent apparaître à des moments spécifiques du processus de vinification et lors de la conservation du vin en bouteille.

Ainsi, le dosage des composés soufrés légers a été effectué pour s'affranchir de l'évolution réductrice des vins.

Les teneurs des principaux composés soufrés de réduction et leur évolution lors du stockage en bouteille pour le vin de Merlot sont présentées dans les figures 89, 90 et 91.

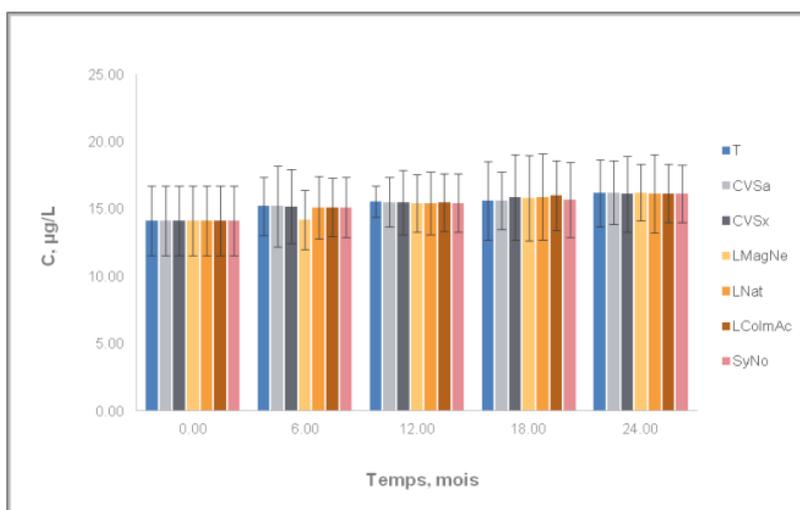


Figure 164 : Evolution de l'hydrogène sulfuré dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

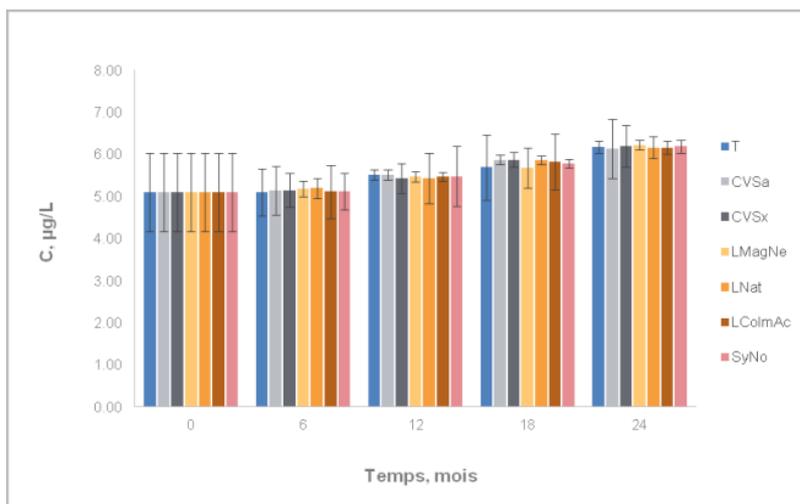


Figure 165 : Evolution de le MeSH dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

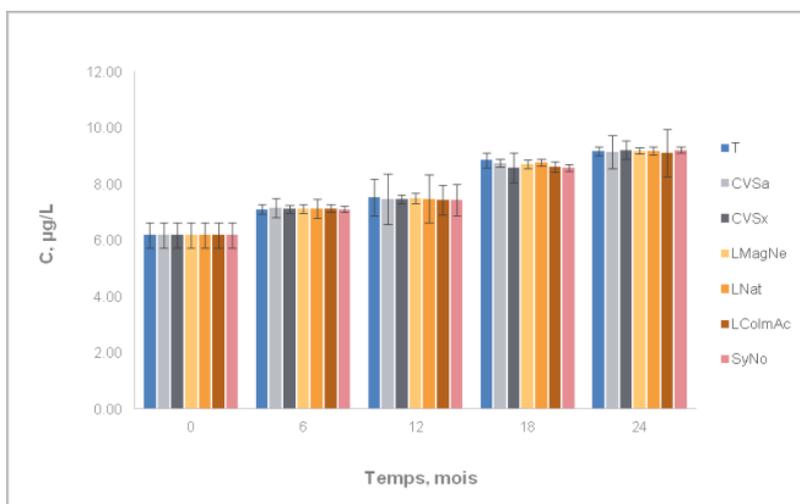


Figure 166 : Evolution de le DMS dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

Les teneurs des principaux composés soufrés de réduction et leur évolution lors du stockage en bouteille pour le vin de Cabernet Sauvignon sont présentées dans les figures 92, 93 et 94.

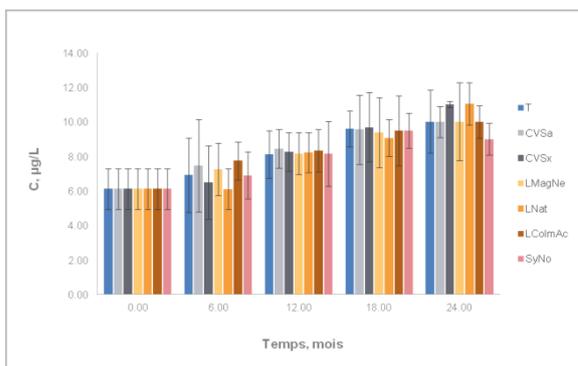


Figure 167 : Evolution de l'hydrogène sulfuré dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

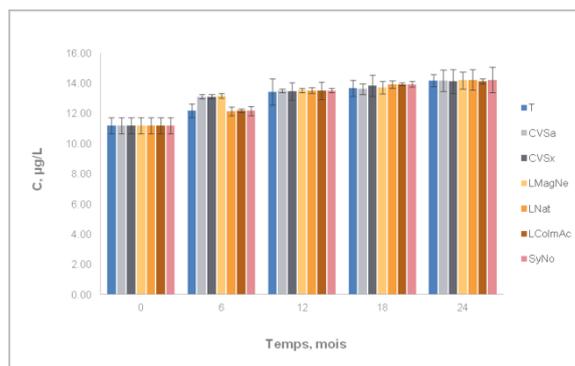


Figure 169 : Evolution de le DMS dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

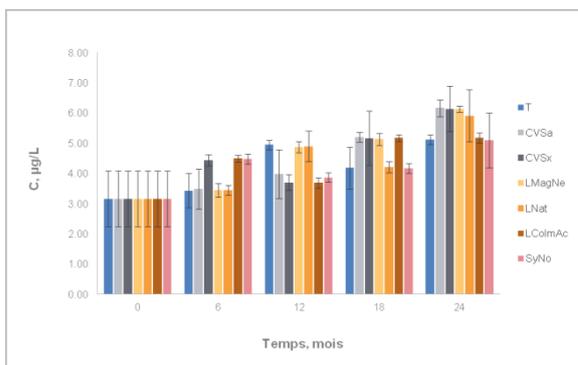


Figure 168 : Evolution de le MeSH dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

Les teneurs des principaux composés sulfurés de réduction et leur évolution lors du stockage en bouteille pour le vin de Syrah sont présentées dans les figures 95, 96 et 97.

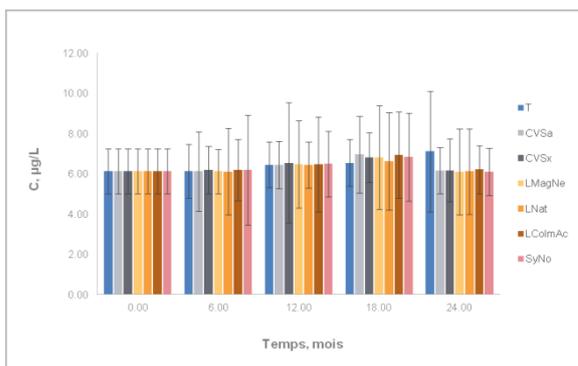


Figure 170 : Evolution de l'hydrogène sulfuré dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

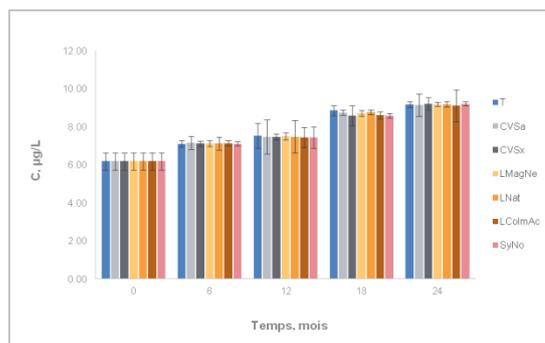


Figure 172 : Evolution de le DMS dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

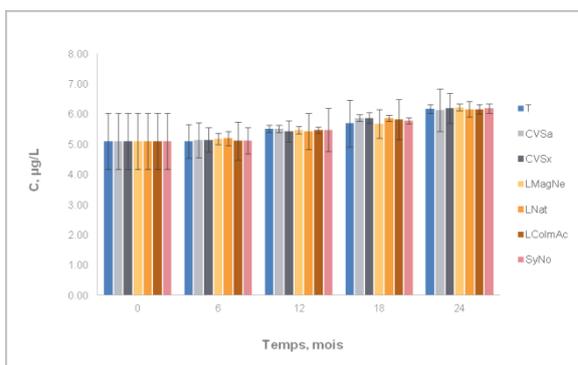


Figure 171 : Evolution de le MeSH dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

Le point commun, des trois vins réside dans l'augmentation de ces composés soufrés légers au cours du temps de conservation en bouteille.

L'évolution du sulfure d'hydrogène par rapport à chaque modalité d'obturateurs varie selon le type de vin. L' $H_2S$  semble être un paramètre permettant de discriminer les obturateurs dans le cas du Cabernet Sauvignon (différences non significatives). Cependant, dans le cas des vins de Merlot et de Syrah, les teneurs observées de ce composé sont plus stables. Deux hypothèses peuvent être considérées. Ce comportement pourrait être une conséquence soit, de la composition particulière du vin de Cabernet Sauvignon soit de l'influence des concentrations en oxygène apportées à la mise en bouteille. Cette dernière hypothèse est supportée par d'autres études (Dimkou *et al.* 2011) montrant que des quantités d' $H_2S$  trouvées dans des vins étaient bien corrélées avec les teneurs en oxygène apportées lors de l'embouteillage. Pour le vin de Merlot, on observe un écart considérable des quantités d'oxygène présent dans l'espace de tête entre les capsules à vis et les autres types de bouchons ; pour le vin de Syrah, une « oxygénation » avant mise en bouteille peut avoir atténué des effets éventuels de réduction après la mise en bouteille. Deux circonstances qui ne se sont pas vérifiées pour l'essai de Cabernet Sauvignon.

Les teneurs en MeSH augmentent avec le temps dans tous les vins considérés. Comme dans le cas de l' $H_2S$ , leur profil de variation selon le type d'obturateur est plus stable pour les vins de Syrah et de Merlot que pour le vin de Cabernet Sauvignon. Encore une fois, l'explication pourrait être un apport différent d'oxygène à l'embouteillage.

La variation (augmentation) de la concentration en DMS au cours du temps est en accord avec des résultats décrits dans la littérature (Marais 1979; Silva Ferreira *et al.* 2003b; Escudero *et al.* 2007).

### **2.5.2. Evolution de le 3-méthyl-2,4-nonanedione**

La 3-méthyl-2,4-nonanedione est un composé « marqueur » du vieillissement précoce des vins rouges, où elle est associée à des odeurs de prune, d'anis ou de foin, selon la concentration.

Le vieillissement prématuré des vins rouges est en relation avec la présence d'oxygène dans la bouteille lors du stockage des vins. Il s'avère donc utile de déterminer la concentration de ce composés marqueurs du vieillissement précoce lorsque l'on veut étudier l'impact des obturateurs sur la qualité sensorielle du vin.

Les teneurs en 3-méthyl-2,4-nonanedione pour les trois vins rouges issus des cépages Merlot,

Cabernet Sauvignon et Syrah est présentée dans les figures 173, 174 et 175, respectivement.

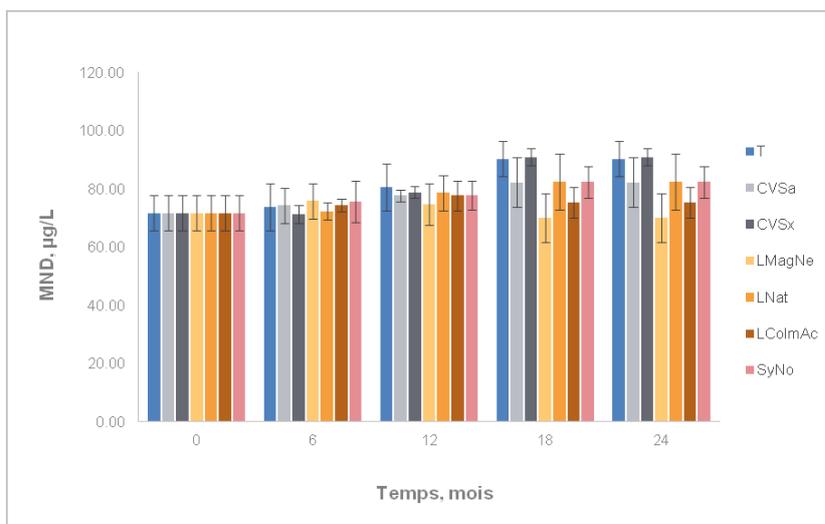


Figure 173 : Evolution de la MND dans le vin de Merlot selon le type d'obturateur.

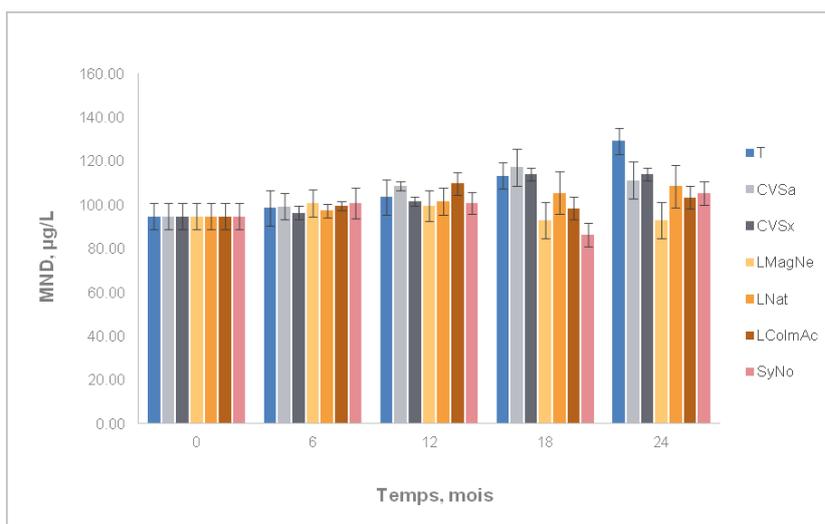


Figure 174 : Evolution de la MND dans le vin de Cabernet Sauvignon selon le type d'obturateur.

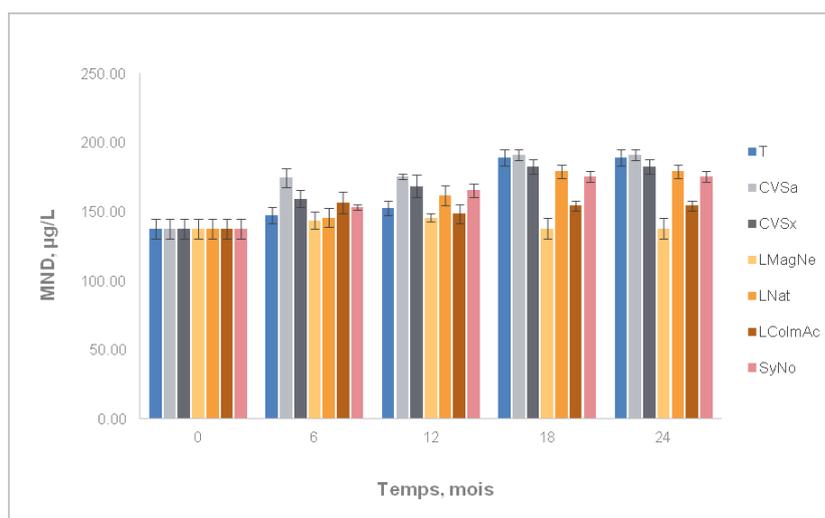


Figure 175 : Evolution de la MND dans le vin de Syrah selon le type d'obturateur.

Les valeurs les plus élevées de MND ont été observées pour les capsules à vis. Comme il s'agit des obturateurs qui, en théorie, posséderaient une perméabilité réduite à l'oxygène, le profil des teneurs en MND obtenu pour les trois vins rouges pourrait au départ paraître incohérent.

Cependant, il est utile de rappeler que la concentration d'oxygène au départ était considérablement plus élevée pour les capsules à vis que pour les autres obturateurs. En effet, ceci est dû au fait que les capsules fonctionnent comme un piège à oxygène au moment de la mise en bouteille.

Il est aussi important de noter que pendant le suivi de l'oxygène en bouteilles (dissous et présent dans l'espace de tête), le surplus d'oxygène récupéré au moment de l'embouteillage soit vraisemblablement utilisé durant les 12 premiers mois de stockage. Il est possible que ce soit ces quantités d'oxygène initialement supérieures chez les capsules à vis qui soit à l'origine d'une concentration plus élevée en MND lors des 24 mois de stockage en bouteille.

Il serait intéressant de vérifier si cette tendance se confirmera dans le futur. Si on considère que l'action de l'oxygène apporté en fonction de l'OTR de l'obturateur prend le relais, alors, l'apparition de MND devrait être plus lente en termes de cinétique.

D'ailleurs, pour l'ensemble des trois vins il est possible d'observer que les bouchons de type cylindrique présentent des teneurs plus élevées en MND après 18 et 24 mois. Pour ces deux temps d'analyse, on remarque une différence moins prononcée entre les bouchons cylindriques et les capsules à vis, ce qui pourrait signifier que l'oxygène apporté au moment de la mise en bouteille ne conditionne plus la teneur en MND.

## 2.6. Analyse sensorielle

Les sessions d'analyse sensorielle se sont déroulées à 6, 12 et 24 mois après la mise en bouteille.

Les résultats des dégustations se sont avérés similaires dans le temps. Pour cela nous présentons seulement ceux obtenus après 24 mois d'embouteillage, pour chaque type de vin (Figures 101, 102 et 103).

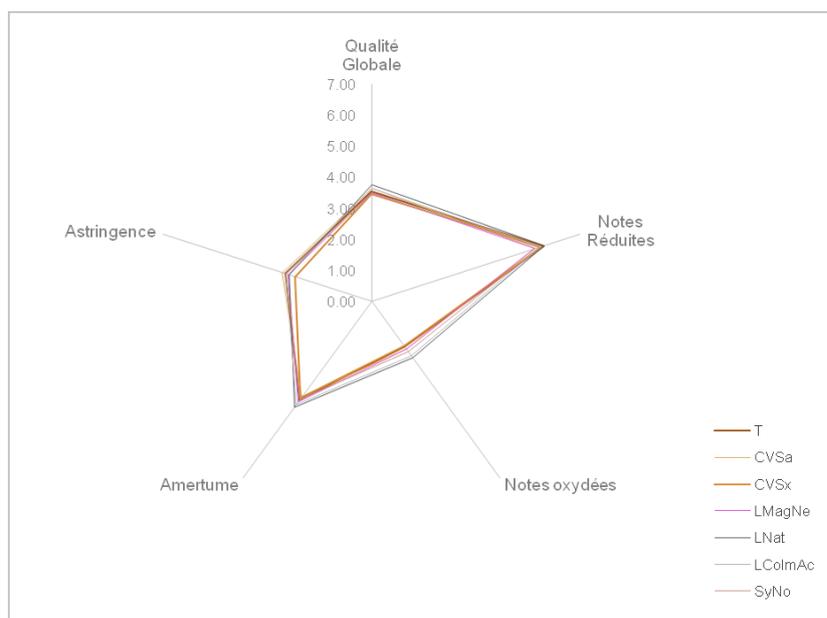


Figure 176 : Analyse sensorielle du vin de Merlot (24 mois après la mise en bouteille).

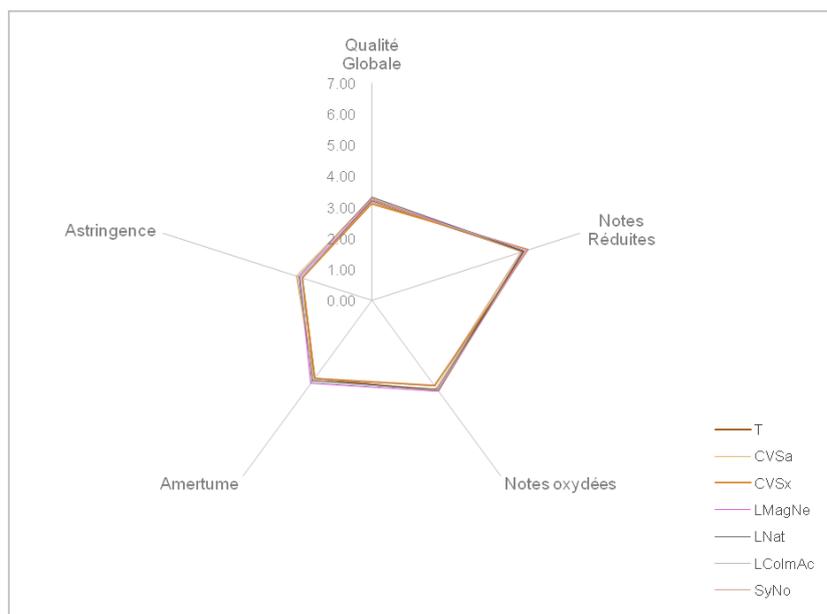


Figure 177 : Analyse sensorielle du vin de Cabernet Sauvignon (24 mois après la mise en bouteille).

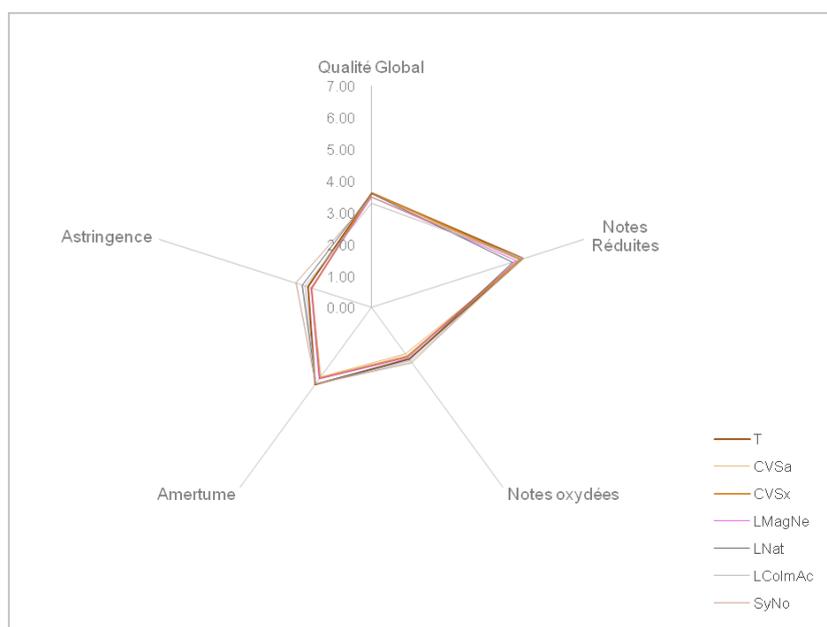


Figure 178 : Analyse sensorielle du vin de Syrah (24 mois après la mise en bouteille).

L'évaluation statistique des résultats de l'analyse sensorielle (ANOVA) ne permet pas de mettre en évidence des différences au niveau des notes attribuées par les juges pour chaque descripteur, pour les trois types de vins.

Ainsi, l'évolution des vins après 24 mois en bouteille ne semblent pas être suffisante pour permettre une discrimination des différentes modalités d'obturateurs. Ce résultat est en accord avec ceux vérifiés dans d'autres études (Lopes 2005).

## 2.7. Analyse en composantes principales

La méthode statistique de l'analyse en composantes principales (ACP) rend compte de la distribution des variables étudiées dans un plan à deux ou à trois dimensions. Une ACP a été réalisée pour chaque type de vin, en réunissant l'ensemble des données présentés dans ce chapitre.

### 2.7.1. Merlot

L'ACP correspondante aux essais réalisés avec le vin de Merlot est présentée dans la figure 104.

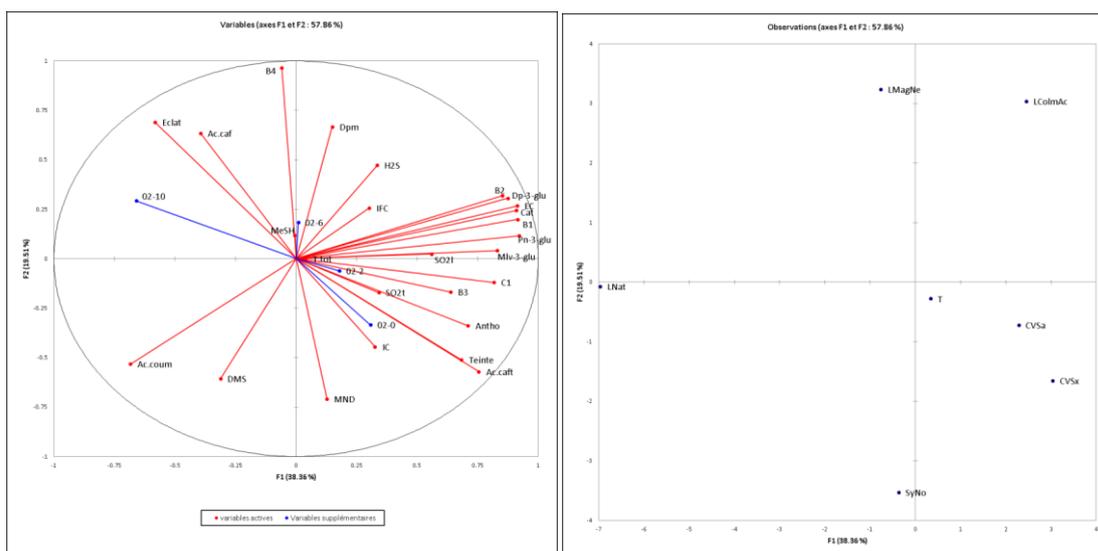


Figure 179 : Analyse en composantes principales pour le vin Merlot.

Les deux premiers axes (F1 et F2) rassemblent 58% de la variance totale. Les variables B1 (8%), B2 (7%), Cat (8%), EC (8%), Mlv-3-glu (7%), Dp-3-glu (8%), Pn-3-glu (8%) contribuent le plus à l'axe F1. L'éclat (9%), Dpm (9%), B4 (18%), Ac.caft (6%), Ac.coum (6%) sont les variables qui contribuent le plus à l'axe F2.

L'axe F3, qui n'est pas représenté ici, rassemble 15% de la variance totale alors que se sont les variables Antho (7%), T.tot (21%), IC (11%), Ac.caf (9%) et MND (11%) qui contribuent le plus à cet axe.

Les observations CVSx (13%) et LNat (70%) participent le plus à l'axe F1, alors que LmagNe (29%), Lcolmac (26%) et SyNo (35%) contribuent le plus à l'axe F2 et T (18%) et CVSa (16%) participent à F3. Enfin, les variables rajoutées (bleues) 02-10 sont bien corrélées avec F1.

D'après la matrice des corrélations, différentes variables sont corrélées de façon significative (Pearson,  $\alpha=0.05$ ). Par exemple, les teneurs en acide caftarique sont corrélées positivement avec les anthocyanes totales et la teinte ( $r=0.769$  et  $0.871$ , respectivement) et négativement avec l'éclat ( $r=-0.908$ ). Les concentrations en acide caféique sont quant à elles corrélées positivement avec l'éclat ( $r=0.874$ ) et négativement avec l'IC ( $r=0.880$ ).

D'autres paramètres sont logiquement corrélés entre eux comme la Malv-3-glu, la Pn-3-glu, la Dp-3-glu avec la catéchine ou l'épicatéchine.

Il est difficile d'attribuer les facteurs « oxydés » ou « réduit » à l'un des axes présentés. Cependant cette analyse ACP montre, au bout de 24 mois de stockage en bouteille, que les obturateurs en liège naturel sont négativement corrélés avec les teneurs en anthocyanes et en SO<sub>2</sub> libre et total ce qui pourrait indiquer que ces vins expriment des caractères plus oxydés. Pourtant les teneurs en H<sub>2</sub>S, en MeSH ou en MND ne permettent pas de confirmer cela.

De la même façon, malgré des corrélations positives avec les teneurs en anthocyanes totales et en SO<sub>2</sub> total, cette analyse ne permet pas de dire si les vins bouchés avec les capsules à vis présentent des caractères plus réduits. Il est néanmoins très difficile à partir de cette expérimentation et de cette représentation en ACP de pouvoir tirer des conclusions sur l'effets des différents obturateurs testé sur les caractères réduits et oxydés du vin de Merlot.

## 2.7.2. Cabernet Sauvignon

L'ACP correspondante aux essais réalisés avec le vin de Cabernet sauvignon est présentée dans la figure 105.

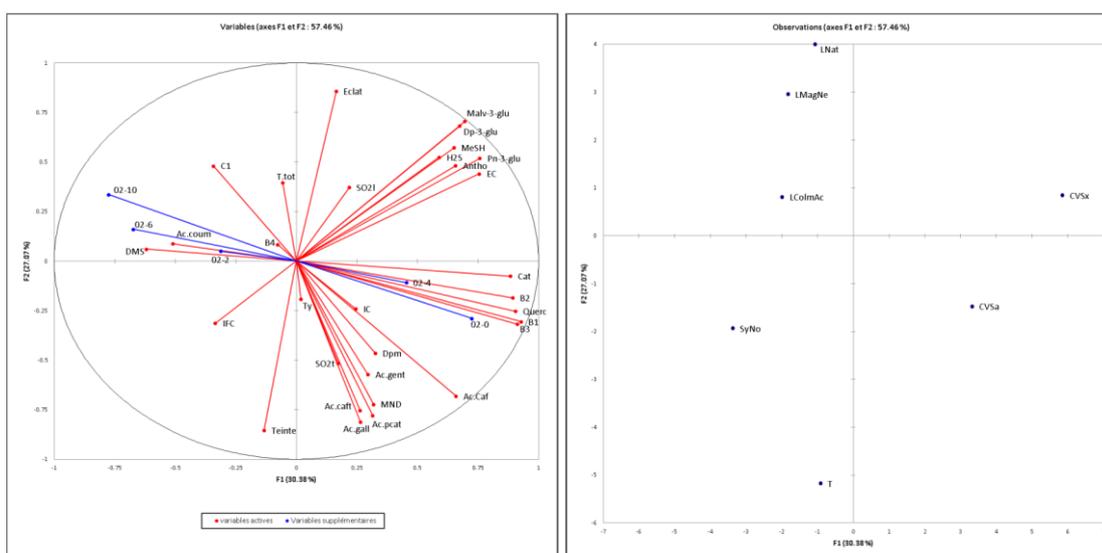


Figure 180 : Analyse en composantes principales pour le vin Cabernet Sauvignon.

Les deux principaux axes (F1 et F2) rassemblent 57% de la variance totale. Les variables B1 (9%), B2 (8%), B3 (9%), Cat (8%), EC (6%), Querc (9%) et Pn-3-glu (6%) contribuent le plus à l'axe F1. Eclat (9%), Teinte (9%), Ac.pcat (7%), Ac.caft (7%), MND (6%), Dp-3-glu (5%), Malv-3-glu (6%) sont les variable qui contribuent le plus à l'axe F2. L'axe F3, qui n'est pas représenté ici, rassemble 23% de la variance totale alors que se sont les variables IC (12%), SO<sub>2</sub>l (12%), C1 (8%) qui contribuent le plus à cet axe. Les observations CVSx (52%)

et SyNo (17%) participent le plus à l'axe F1, alors que T (46%) et LNat (27%) contribuent le plus à l'axe F2 et CVSa (27%) et LMagNe (41%) participent à F3. Enfin, les variables rajoutées (bleues) 02-0, 02-6 et 02-10 sont bien corrélées avec l'axe F1.

D'après la matrice des corrélations, différentes variables sont corrélées de façon significative entre elles (Pearson,  $\alpha=0.05$ ). Par exemple, les teneurs en SO2l ( $r=0.763$ ), SO2t ( $r=0.814$ ) et C1 ( $r=-0.843$ ) sont corrélées avec l'IC. Les concentrations en MeSH sont corrélées positivement avec les teneurs en anthocyanes totales ( $r=0.926$ ) et en SO2l ( $r=0.779$ ). Les concentrations en acide caféique et en quercétine sont corrélées positivement avec B1 ( $r=0.783$  et  $0.934$  respectivement), B2 ( $r=0.763$  et  $0.769$  respectivement) et B3 ( $r=0.862$  et  $0.899$  respectivement). Les concentrations en MND sont quant à elles corrélées avec la teinte ( $r=0.759$ ), le DPm ( $r=0.796$ ) et l'acide caféique ( $r=0.827$ ).

D'autres paramètres sont logiquement corrélés entre eux comme la catéchine avec l'épicatéchine ou les concentrations en anthocyanes totale et les teneurs en Malv-3-glu et en Pn-3-glu.

Il est difficile d'attribuer les facteurs « oxydés » ou « réduit » à l'un des axes présentés. Cependant, on constate que des valeurs élevées de la teinte ainsi que des teneurs en MND, deux paramètres qui peuvent être considérés comme des marqueurs d'oxydation, sont corrélées négativement sur l'axe F2 par rapport à les concentrations élevées en H<sub>2</sub>S en Malv-3-glu, en Dp-3-glu ou en SO2l, qui sont plutôt considérés comme des marqueurs de réduction.

Cette analyse ACP montre, au bout de 24 mois de stockage en bouteille, que l'obturateur « témoin » (T) aurait tendance à être corrélé positivement avec des marqueurs d'oxydation comme la MND, la teinte, et éventuellement avec l'acide caféique alors que les teneurs en H<sub>2</sub>S et en MeSH en anthocyanes sont faibles.

Contrairement, les vins issus des bouteilles obturées avec les bouchons en liège naturel (LNat) sont corrélés positivement sur cet axe F2, c'est-à-dire qu'ils sont plus marqués par des caractères de réduction avec notamment des teneurs en anthocyanes et en tanins plus élevées et des teneurs en MND plus faibles.

Les capsules à vis Saranex ainsi que les bouchons synthétiques sont quant à eux corrélés avec l'axe F1. Cependant on constate que ces derniers sont corrélés négativement avec les teneurs en H<sub>2</sub>S, en MeSH, en SO2t, en anthocyanes totales, en malv-3-glu, en Dp-3-glu et en Pn-3-glu ce qui signifie que les vins semblerait être plus oxydés que les vins scellés avec des capsules à vis Saranex. De la même façon, les capsules à vis Saran et les bouchons en liège

microaggloméré Neutrocorc sont corrélés avec l'axe F3. Cependant ces derniers, sont positivement corrélés avec les teneurs en SO<sub>2</sub> libre, en anthocyanes totales, avec MeSH et négativement corrélés avec la MND et la teinte, ce qui montre que les vins scellés avec ce type de bouchon auraient une tendance à la réduction.

### 2.7.3. Syrah

L'ACP correspondante aux essais réalisés avec le vin de Syrah est présentée dans la figure 176.

Les deux premiers axes (F1 et F2) rassemblent 50% de la variance totale. Les variables T.tot (11%), B2 (8%), B3 (8%), C1 (10%), EC (9%), Ac.caf (7%), Ac.caft (8%) contribuent le plus à l'axe F1. B1 (7%), Cat (8%), Ac.coum (11%), MND (15%) sont les variables qui contribuent le plus à l'axe F2. L'axe F3 qui n'est pas représenté ici, rassemble 20% de la variance totale alors que se sont les variables SO<sub>2</sub>l (11%), SO<sub>2</sub>t (11%), Teinte (8%), B4 (10%), Dpm (13%), H<sub>2</sub>S (11%) et Dp-3-glu (11%) qui contribuent le plus à cet axe. Les observations CVSa (25%), CVSx (14%) et LNat (37%) participent le plus à l'axe F1, alors que LMagNe (75%) contribue le plus à l'axe F2 et T (47%) et SyNo (18%) participent à F3. Enfin, les variables rajoutées (bleues) 02-2, 02-4, 02-6, 02-10 sont bien corrélées avec F1.

D'après la matrice des corrélations, différentes variables sont corrélées de façon significative entre elles d'après le test de Pearson à alpha=0.05.

Par exemple, l'acide caféique est corrélé positivement avec le SO<sub>2</sub>l ( $r=0.771$ ) et les tanins totaux ( $r=0.781$ ). L'acide caftarique est corrélé avec le SO<sub>2</sub> libre ( $r=0.790$ ) et l'acide caféique ( $r=0.946$ ) alors que l'acide coumarique est corrélé positivement avec B2 ( $r=0.796$ ). Les teneurs en H<sub>2</sub>S sont corrélées avec le SO<sub>2</sub> total ( $r=0.976$ ) et le dimère B4 ( $r=0.811$ ).

Enfin, le DMS et la MND sont respectivement corrélés négativement avec les anthocyanes totales ( $r=-0.915$ ) et l'acide coumarique ( $r=-0.860$ )

Comme pour les ACP précédents, il est difficile d'attribuer les facteurs « oxydés » ou « réduit » à l'un des axes présenté. De plus, cette analyse ACP montre, au bout de 24 h de stockage en bouteille, que les obturateurs sont dispersés de façon différente dans le plan formé par les axes F1 et F2 mais il est difficile de leur corrélérer une variable ou de leur attribuer un caractère particulier. Par exemple, le vin issu des bouteilles scellées avec les bouchons témoins (T), est corrélé positivement avec des teneurs élevées en SO<sub>2</sub> total ainsi qu'en H<sub>2</sub>S, qui sont plutôt des marqueurs de réduction, alors que ce même vin présente les teneurs les plus élevées en MND, qui aurait tendance à être un bon marqueur de l'oxydation. Cette analyse en composantes principales s'avère donc plus difficile à interpréter dans le

cadre du vin de Syrah.

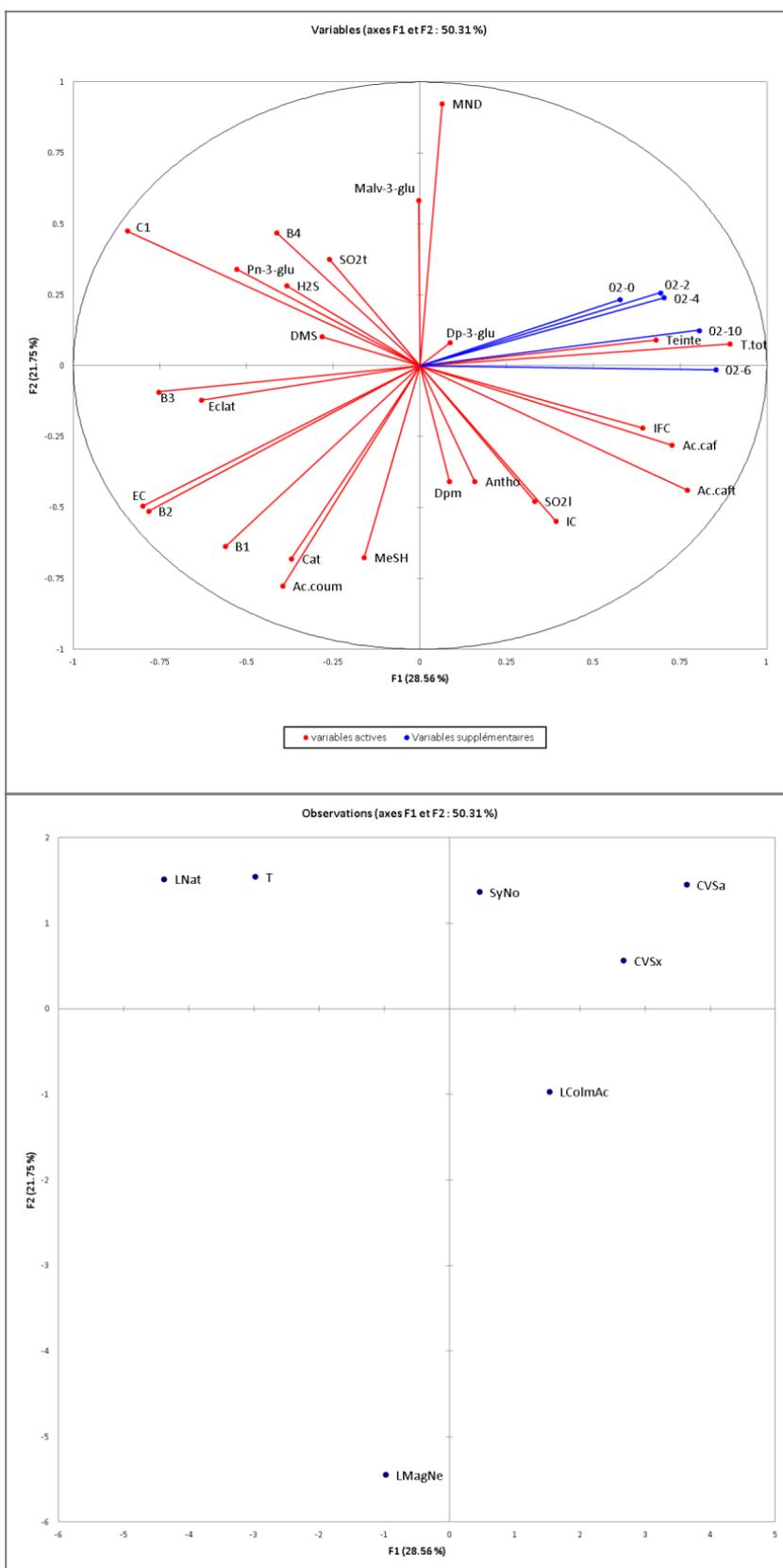


Figure 181 : Analyse en composantes principales pour le vin Syrah.

### 3. Conclusion

Tout au long de ce chapitre nous avons effectués une caractérisation globale de l'évolution, lors de la conservation en bouteille, de trois vins de différents cépages rouges, selon plusieurs types d'obturateur.

Le but étant de mettre en évidence des différences, dans le comportement de chaque vin, pendant les 24 premiers mois après la mise en bouteille.

Un approche globale a été choisi car jusqu'ici, les études présentaient dans la littérature se concentraient essentiellement sur des sujets restreints, qui permettent sans doute une recherche plus approfondie de mécanisme « fin » mais moins qui ne permette pas de prendre en compte la complexité du système « vin » de façon plus complète.

Trois vins rouges issus des cépages Merlot, Cabernet Sauvignon et Syrah ont été embouteillé en utilisant sept types d'obturateurs différents, représentatifs de ceux utilisés dans le monde entier.

L'évolution en bouteille est constituée d'une succession d'étapes complexes d'oxydation-réduction. La caractérisation chimique de chaque type de vin a été réalisée de façon à quantifier des composés clés reconnus pour leur rôle dans ces équilibres d'oxydo-réduction. A savoir, des composés phénoliques tels que les tanins ou les anthocyanes ou des composés aromatiques tels que les composés soufrés légers ou la 2-méthyl-2,4-nonanedione. En parallèle, le suivi de l'oxygène en bouteille a été assuré par une technique de mesure non invasive qui a permis de mesurer les teneurs de ce gaz dissous dans le vin ou dans l'espace de tête de la bouteille tout au long du temps de stockage.

Les résultats obtenus montrent qu'après 24 mois en bouteille il est encore tôt pour mettre en évidence des différences entre les vins en fonction du type d'obturateur, pour les trois cépages rouges étudiés.

On remarque que le contact des vins avec l'oxygène, au moment de l'embouteillage ou tout au long de la conservation en bouteille (perméabilité du bouchon à l'oxygène) restent déterminants pour les qualités organoleptiques développées en fonctions du temps de conservations.

# Chapitre 6

---

## Etude de l'effet « scalping »

## 1. Introduction

L'évolution du vin après l'embouteillage a été un sujet très étudié, particulièrement au cours des dernières décennies. Bien que les conditions de stockage, comme la température et l'humidité relative des caves ou l'exposition à la lumière sont certainement déterminant pour la conservation des propriétés organoleptiques du vin, les obturateurs jouent un rôle clé sur l'évolution de la qualité du vin lors du vieillissement en bouteille [1-9]. Ces obturateurs peuvent avoir un double impact car ils interviennent à la fois sur l'exposition des vins à l'oxygène [6, 10-12] mais ils peuvent aussi sorber des composés aromatiques [13-17]. En effet, l'apport d'oxygène après l'embouteillage du vin dépend i) des propriétés de perméabilité de chaque type d'obturateurs [11], ii) de l'oxygène présent dans l'espace de tête à l'embouteillage [5] mais aussi, dans une certaine mesure, sur iii) la quantité d'oxygène contenue par les obturateurs eux-mêmes [6]. En général, l'exposition à l'oxygène est plus grande pour les vins mis en bouteille avec des bouchons synthétiques et elle est plus faible pour ceux mis en bouteille avec les capsules à vis et les bouchons techniques, tandis que les bouchons en liège naturel présentent un comportement intermédiaire [10, 11]. Il est communément admis qu'une exposition exagérée à l'oxygène conduit à la diminution des qualités organoleptiques du vin alors que des arômes de réduction indésirables peuvent apparaître en conséquence d'un manque d'oxygène, soit à la mise en bouteille soit à cause d'obturateur trop hermétiques. Néanmoins, plusieurs études ont montré que le développement des défauts de réduction [1, 2, 4, 9] du vin en bouteille pouvait être différents avec des obturateurs qui présentaient des perméabilités à l'oxygène similaire [11]. Le caractère réduit des vins est généralement associée à la présence de composés soufrés très volatils (VSC) (point d'ébullition <90 ° C) tels que le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), le méthane-thiol (MeSH), l'éthane-thiol (EtSH), le sulfure de diméthyle (DMS), le sulfure de diéthyle (disulfure DES) ou de diméthyle (DMDS). Ces composés soufrés ont un impact fort sur l'arôme des vins, à cause de leur forte volatilité et de leurs seuils de perception olfactif très faibles. Les descripteurs associés à leur odeur peuvent être décrits comme le chou, l'ail, l'oignon ou le caoutchouc, qui ont généralement des effets négatifs sur l'arôme du vin.

Le phénomène de scalping peut être décrit comme la sorption directe de composés volatiles ou d'autres constituants alimentaires par certains composés polymériques de l'emballage. Alors que de nombreuses études ont porté sur l'effet «scalping» de composés volatils tel que le d-limonène dans des jus d'agrumes, peu de travaux ont considérés l'absorption des

composés volatiles du vin par les obturateurs. Les premières études de l'interaction de ces obturateurs avec des molécules aromatiques ont paradoxalement commencées par l'évaluation de la sorption des chloroanisoles par les bouchons en liège. A la suite de ces travaux, il a été examiné un large éventail de composés (du TDN aux esters éthyliques) et leur interaction avec plusieurs types de bouchons, concluant que les composés « relativement » non polaires été les plus affectées. D'autres auteurs ont décidé de se concentrer sur certaines familles de composés du vin, comme les phénols volatils et les methoxypyrazines.

L'effet «scalping» des composés soufrés volatils légers pourrait expliquer pourquoi les obturateurs qui permettent d'exposer le vin à des quantités similaires d'oxygène peuvent avoir différents niveaux de défauts de réduction. L'objectif de cette étude était donc d'investiguer l'existence de l'effet «scalping» des composés soufrés volatils légers normalement présents dans le vin par des bouchons en liège et par d'autres types d'obturateurs.

## 2. Matériel et Méthodes

Le sulfure d'hydrogène (> 99% de pureté), le thiophène (> 99% de pureté) et le sulfure de diméthyle (> 99.9% de pureté) ont été achetés chez Sigma Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France). Ces molécules standards étant de la plus haute pureté disponible, aucune purification supplémentaire n'a été effectuée. Une solution mère de sulfure d'hydrogène a été préparée par barbotage du gaz dans l'eau préalablement dégazé. La concentration a été déterminée en pesant la solution avant et après le contact avec le gaz, obtenant ainsi la masse de ce dernier. Les solutions stock des standards ont été préparées en utilisant de l'eau dégazée (à l'azote) pour empêcher l'oxydation et ont été maintenus dans l'obscurité à -20 ° C sous atmosphère d'azote, avant leur utilisation immédiate. Toutes les autres solutions stock ont été préparées par dilution de chaque composé dans de l'éthanol. Les standards définitifs ont été préparés à partir de solutions mère diluées dans des solutions modèles de vins préalablement dégazées afin d'obtenir des solutions de composés volatils proches des concentrations maximales mesurées dans les vins (20 µg/L). La préparation des macérations a eu lieu dans des Erlenmeyers de 100 mL. Chaque lot d'obturateurs (5 répliqués) a été trempé dans la solution de composés soufrés volatils suivie par trois flacons de contrôle (C) (qui contiennent la solution VSC, sans les obturateurs) pour s'assurer que les teneurs

hypothétiques de VSC volatilisés pendant le temps de contact pourraient être mesurées. Ceci a permis de corriger la quantité de VSC qui pouvait être absorbées par les obturateurs.

Cinq systèmes de bouchage ont été testés dans cet essai: un bouchons en liège naturel (référence "naturelle supérieure") (N), un bouchon en liège microaggloméré (MA), un bouchon synthétique, bouchons synthétiques classique (NO) et deux capsules à vis Stelvin, Saran étain (SA) et Saranex (SX).

## 2.1. Essais de macération

Les essais ont été effectués en utilisant soit des bouchons entiers soit des morceaux de bouchon en liège et de bouchons synthétiques de 10 mm. Ces essais sur des coupes de bouchons ont été réalisés afin de reproduire les même surfaces de contacts que celles trouvées dans les bouteilles lors du vieillissement. Les obturateurs ont été trempés dans les erlenmeyer de 100 mL contenant les solutions à 20 µg/L de chaque molécule testée, dans l'obscurité et à température ambiante (22 ° C).

L'analyse de chaque solution de macération contrôle ou essai respectifs (VSC seulement) a été réalisée au début de l'essai (t0), après 7 jours (t7) et après 25 jours (T25) de macération.

L'expérience a été menée séparément pour chaque composé et pour chaque type d'obturateur, tous les échantillons ont été testés en triplicat et ont été soumis à une analyse par la technique de l'espace de tête.

## 2.2. Analyses par la technique de l'espace de tête

La préparation des échantillons et la procédure d'analyse dans l'espace de tête appliquée était largement basée sur celle décrite par Rauhut et al. (2005).

Les échantillons de macération VSC (10 mL) ont été placés dans des vials à sertir de 20 ml (Restek) contenant 1 g de NaCl, avant l'addition de l'étalon interne (thiophène, 100 µg/L). Pour diminuer les risques d'oxydation, les vials ont été préalablement inertés à l'azote. Immédiatement après sertissage, les échantillons ont été agités pendant 60 min à température ambiante. 1 mL d'espace de tête a ensuite été injecté dans l'appareil chromatographique.

Le dosage par GC-FPD est décrit dans la section 7.1 (chapitre 2 : Matériel et Méthodes).

### **2.3. Calibration et quantification**

Les pics correspondant aux différents composés ont été intégrés en utilisant le logiciel d'analyse de données inclus dans la ChemStation (Agilent). L'étalonnage a été réalisé en ajoutant des concentrations croissantes d' $\text{H}_2\text{S}$  et de DMS pur dans une échelle allant de 2 à 100  $\mu\text{g/L}$  avec un étalon interne, le thiophène à 50  $\mu\text{g/L}$  dans la solution modèle de vin. Les facteurs de réponse de chaque composé ont été établis en déterminant les ratios des concentrations des composés par rapport aux ratios d'aire de pic à l'étalon interne. Les concentrations dans les solutions de macération ont été déterminées en utilisant les courbes d'étalonnage obtenues. Dans les cas jugés nécessaires, lorsque la concentration d' $\text{H}_2\text{S}$  ou de DMS dans les solutions de macérations contrôle diminuaient avec le temps, les concentrations de ces composés dans les solutions de macération ont été corrigées afin de minimiser l'erreur résultant de la perte d' $\text{H}_2\text{S}$  ou de DMS non relative à l'obturateur étudié.

## **3. Résultats et discussion**

### **3.1. Considérations analytiques**

L'une des conséquences de l'extrême réactivité des VSC, comme la tendance à l'oxydation, fait que leur quantification constitue un défi, surtout aux faibles teneurs dans lesquels ils existent dans les vins. La préparation des échantillons immédiatement avant l'analyse et la limitation d'étapes durant la procédure permet de minimiser l'oxydation. Cela implique également l'élaboration d'un plan d'expérience avec un nombre réduit d'échantillons, car le temps de préparation entre les échantillons peut avoir des conséquences indésirables. Aussi, afin d'éviter l'oxydation des composés soufrés dans les solutions modèle de vin, les échantillons ont été préparés sous azote et les erlenmeyers ont été fermés aussi hermétiquement que possible, en utilisant des bouchons en verre et une quantité considérable de parafilm. Néanmoins, les concentrations dans les échantillons de contrôle ont vraiment diminué avec le temps et les nombreux essais qui ont été effectués avant la

mise en place d'une procédure permettant la préparation de l'échantillon de manière uniforme, a été vérifiée en alternant les contrôles et les échantillons en remplissant les flacons avec la solution de macération des composés VSC.

### 3.2. L'absorption du sulfure d'hydrogène

La concentration en  $H_2S$  dans l'essai avec un morceau de bouchon a été évaluée au début de l'expérience, et après 7 et 25 jours de macération (Figure 182).

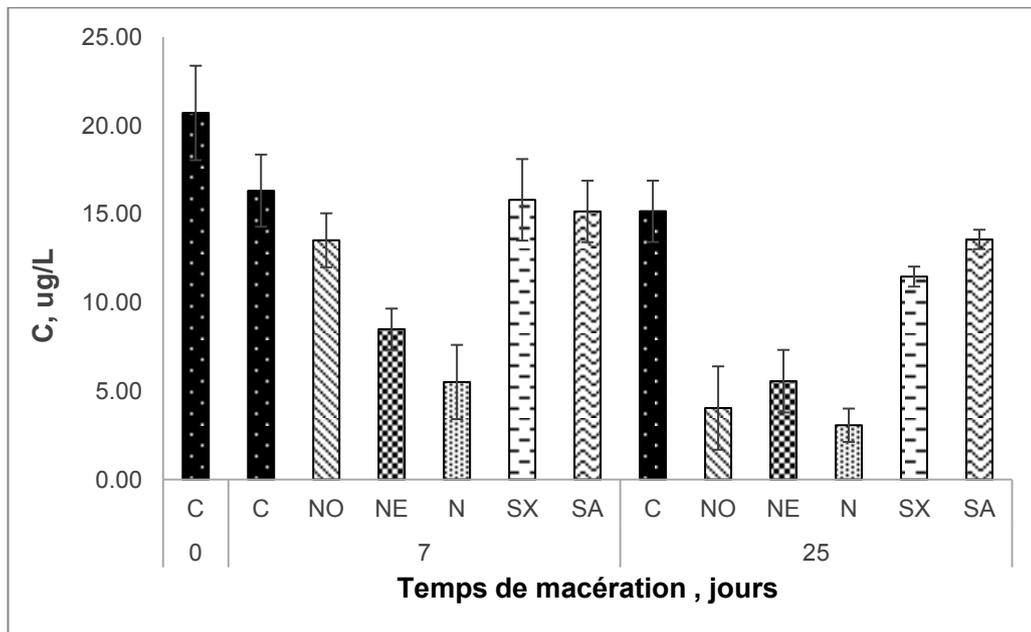


Figure 182 : Evolution de la concentration de  $H_2S$  dans la solution de macération selon le type d'obturateur.

En dépit des efforts entrepris pour réduire les pertes dues à la volatilisation et à l'oxydation, la concentration dans les flacons de contrôle n'a pas été régulière en particulier pendant les 7 premiers jours. Pourtant, le contrôle était significativement différent des autres échantillons, notamment des bouchons en liège. Effectivement, la sorption semble exister, surtout quand on regarde la différence des concentrations à la fois des bouchons en liège et des bouchons synthétiques. Même les capsules à vis ont provoqué une légère diminution de la concentration en sulfure d'hydrogène, en particulier celles ayant un revêtement polymérique, Saranex. Considérant la sorption du sulfure d'hydrogène par les obturateurs, il semble y avoir une différence entre les bouchons synthétiques et les bouchons en liège après les 7 premiers jours, mais cette tendance disparaît après 25 jours de macération. En fait, le mécanisme de sorption dans ces types de matériaux peut être différent en fonction de

la matière dont ils sont faits. Plus compacts et plus réguliers, les bouchons synthétiques auraient besoin de plus de temps, pour piéger le sulfure d'hydrogène. Par ailleurs, la composition chimique du liège peut faciliter la disparition d' $H_2S$ , en fonction de sa réactivité avec les composants du liège.

La diminution visible des concentrations en  $H_2S$  après 25 jours de macération, période relativement courte par rapport au temps de stockage des vins après la mise en bouteille, peut indiquer que les différences observées dans les expériences d'embouteillage rapportés dans la littérature] peuvent en fait être dû aux différences d'effet «scalping» ou aux différentes capacités d'absorption des obturateurs.

Néanmoins, si l'on considère l'essai avec les coupes de bouchon de 10 mm (Figure 183), la différence entre les obturateurs a diminuée, mais restent significatives ( $p < 0.001$ ) entre les bouchons en liège et les capsules à vis.

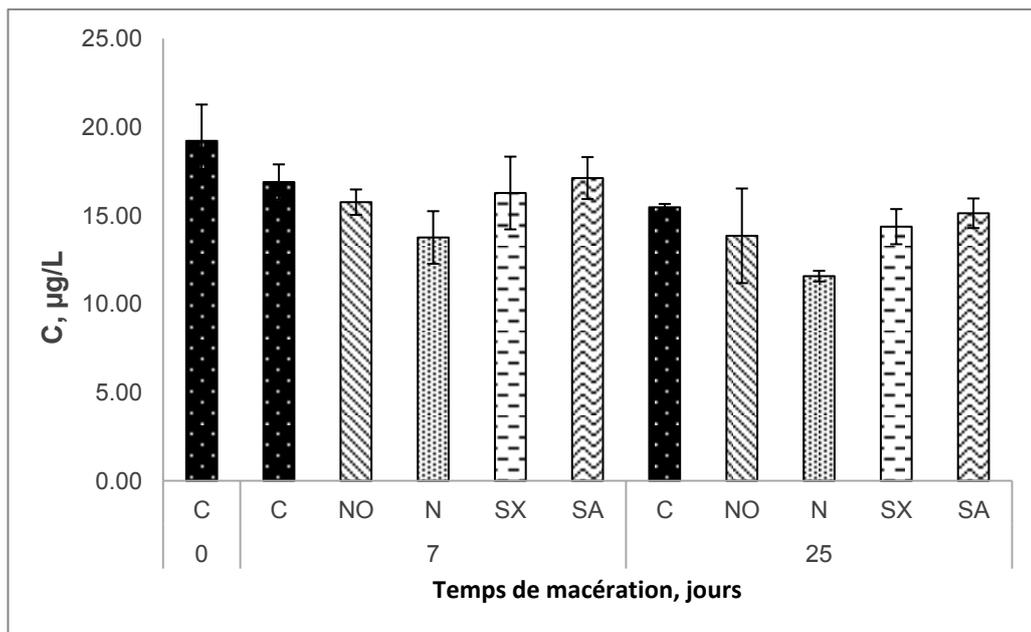


Figure 183 : Evolution de la concentration de  $H_2S$  dans la solution de macération selon le type d'obturateur (rondelles de 10 mm)..

Ces résultats sont en quelque sorte attendus, par rapport à la diminution considérable de surface de contact avec la solution de macération. Pourtant, il est remarquable que dans une courte période de seulement 25 jours, près de 20% du montant initial en  $H_2S$  a été sorbé dans des conditions semblables à celles trouvées dans le vin.

### 3.3. L'absorption du sulfure de diméthyle

Contrairement à l' $\text{H}_2\text{S}$ , un composé qui a été rapporté pour s'accumuler de manière différente après d'embouteillage et en fonction du type d'obturateur, le DMS ne semble pas être significativement affectée par le type d'obturateur utilisé au cours du temps. Par conséquent, il était intéressant d'évaluer le comportement de ce composé dans les mêmes conditions que l' $\text{H}_2\text{S}$ . En outre, leur réactivité est différente et on peut considérer que ces deux molécules ont des comportements opposés lorsque l'on considère l'ensemble des composés soufrés les plus volatils du vin. Comme dans le cas de l' $\text{H}_2\text{S}$ , les flacons de contrôle de DMS ont connu une légère diminution de cette molécule avec le temps, cette fois plus prononcé dans les phases finales (Figure 179).

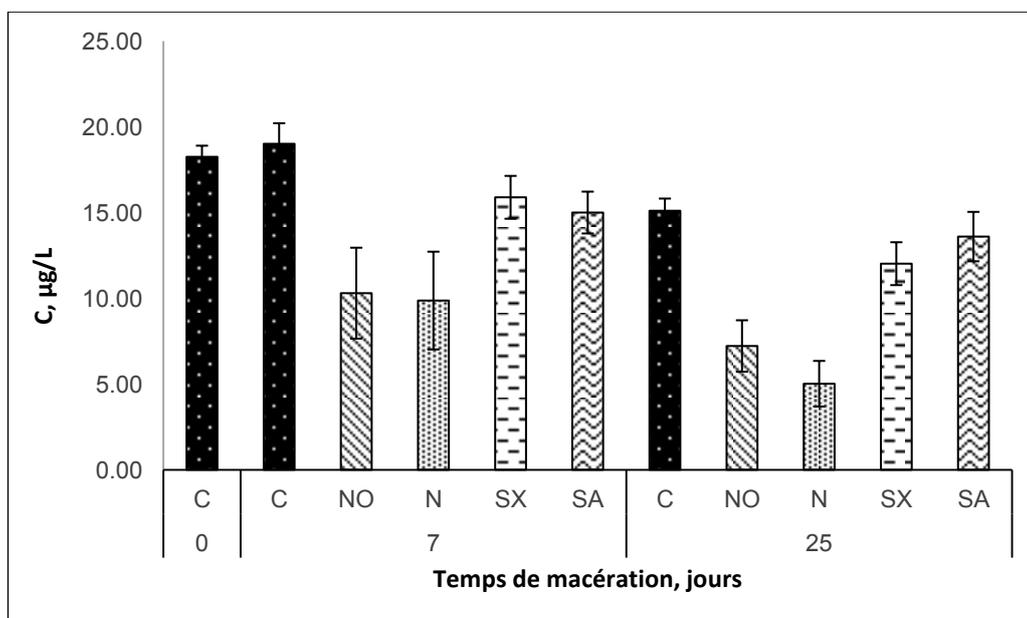


Figure 184 : Evolution de la concentration de DMS dans la solution de macération selon le type d'obturateur.

Néanmoins, le profil obtenu avec le DMS pour chaque type d'obturateur est différent, puisque, même si une diminution significative des quantités de DMS pour les bouchons synthétique et les bouchons en liège naturel est observée, il n'y a pas de différences significatives entre ces types d'obturateur dans les 7 premiers jours, alors qu'après 25 jours, les bouchons en liège semblent avoir plus d'impact sur la concentration en DMS. On notera que le comportement des capsules à vis reste inchangé par rapport au profil exposé avec l' $\text{H}_2\text{S}$ .

De plus, lorsque l'on considère l'effet «scalping» sur le DMS pour les morceaux de 10 mm de bouchon synthétique ou en liège naturel (figure 185), comme dans le cas de l' $H_2S$ , des différences peuvent simplement être considéré comme une correction de la diminution de la surface de contact.

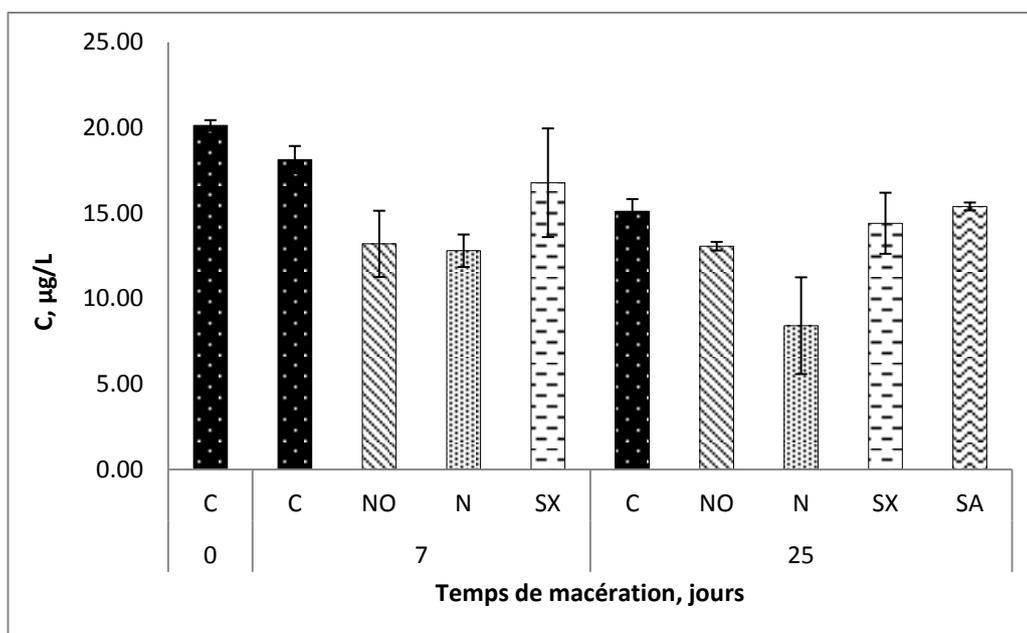


Figure 185 : Evolution de la concentration de DMS dans la solution de macération selon le type d'obturateur (rondelles de 10 mm).

Bien que le DMS et l' $H_2S$  présentent une réactivité et une polarité différente, ils ne semblent pas se comporter de manière distincte.

#### .Conclusion

Les résultats présentés ici offrent un nouvel aperçu sur l'évolution du vin après l'embouteillage, spécialement lorsque l'on considère la relation entre les composés soufrés légers volatils et le type d'obturateur. En effet, comme certaines études l'ont rapporté pour d'autres types de composés, l'absorption des VSC par le liège ou les bouchons synthétiques en solution modèle de vin existe. Ainsi, les obturateurs peuvent avoir un impact direct non seulement sur l'exposition du vin à l'oxygène mais aussi dans l'absorption de composés. Les recherches actuellement en cours visent à vérifier l'existence des composés adsorbés par les obturateurs et leur quantification.

# Conclusion générale et perspectives

---

Les travaux présentés ici se proposaient d'élucider les effets de plusieurs types obturateurs sur l'évolution des vins rouges et des vins blancs issus de différents cépages.

Nous nous sommes proposé également de rechercher la présence possible d'un effet scalping portant sur la sorption de certains composés responsables de défauts de réduction dans le vin par différents types d'obturateurs.

Dans un premier temps, nous nous sommes consacrés à une étude sur Sauvignon blanc visant à éclaircir l'hypothèse concernant l'apparition de défauts de réduction, selon un profil discriminant des types de bouchons utilisées. A ce titre, il a été possible de vérifier la présence de défauts de réduction lorsque des capsules à vis sont utilisées pour l'embouteillage des vins.

Les vins ont été analysés par rapport à leur teneurs en antioxydants ( $\text{SO}_2$  et l'acide ascorbique), en thiols variétaux (4-sulfanyl-4-méthylpentane-2-one, 3-sulfanylhéxan-1-ol), en sulfure d'hydrogène et en sotolon, ainsi que leur niveaux de couleur après 24 mois de stockage. En même temps, ils ont été aussi évalués d'un point de vue sensoriel.

Les résultats obtenus avec cette étude montrent que les obturateurs ont un effet significatif sur l'évolution des vins de Sauvignon blanc lors de la conservation en bouteille. Nous avons pu montrer que le niveau perméabilité à l'oxygène du bouchon est relié à la fois au vieillissement précoce des vins, comme celui observé avec le bouchon synthétique, transférant plus facilement l'oxygène ainsi qu'à l'apparition d'odeurs indésirables de réduction, comme ceux observés dans les vins scellés à l'aide de capsules à vis du type saran, plus étanches à l'oxygène.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'évolution globale des vins blancs issus des cépages Sauvignon blanc et Riesling, scellés à l'aide de différents types d'obturateurs, de perméabilités différents, au cours de 24 mois de stockage.

Nous avons pu déterminer les profils de variation des teneurs en oxygène dissous dans le vin et présent dans l'espace de tête pour chaque type de bouchon, à l'aide d'un système innovant (sonde PreSens) permettant la détermination non-invasive de ce gaz.

Nous avons aussi caractérisé l'évolution de la composition du vin en déterminant des teneurs en composés phénoliques tels que les monomères de flavanols ou l'acide caftarique, des teneurs en composés marqueurs de réduction (sulfure d'hydrogène, sulfure de diméthyle, méthanthiol) et d'oxydation (sotolon).

Les obturateurs « témoin » (T) vont être associés à des valeurs de DO420 et de DMS élevé et des concentrations en catéchine et épicatechine faible. Inversement, les capsules à vis Saran et les bouchons en liège microaggloméré sont associés à des valeurs faibles de DO420 et de DMS et des teneurs élevées en catéchine et épicatechine. Ces constatations semblent indiquer que les bouchons témoins auraient tendance à avoir donné des vins plus oxydés alors que les capsules à vis saran et les bouchons en liège microaggloméré semblent donner des vins plus réduits.

De la même façon, les vins issus des bouteilles obturées avec des capsules à vis saranex ou des bouchons en liège naturels sont associés positivement aux concentrations en 3SH et en H<sub>2</sub>S. Curieusement, les capsules à vis saranex sont corrélées avec des niveaux élevés en thiols variétaux et de faible niveau d'H<sub>2</sub>S, alors que l'inverse est trouvé pour les bouchons en liège naturels. Les vins issus des bouteilles scellées avec les bouchons synthétiques sont quant à eux associés à des valeurs d'IFC élevées et des teneurs en SO<sub>2</sub> total, SO<sub>2</sub> libre et H<sub>2</sub>S faibles indiquant que les vins semblent être dans un état plus réduit.

Cependant, il est important de prendre en compte les niveaux d'oxygène totaux (dissous et présent dans l'espace de tête) lors de la mise en bouteille. En effet, ces niveaux étaient beaucoup plus importants pour les capsules à vis plus bas pour les bouchons synthétiques, ce qui peut être à l'origine de ces résultats. Ceci montre que l'apport d'oxygène initial peut influencer de façon déterminante l'évolution des vins, du moins à court terme. En ce qui concerne le vin de Riesling les mêmes tendances ont été observées.

Nous avons ensuite effectué une caractérisation globale de l'évolution, lors de la conservation en bouteille, de trois vins de cépages rouges différents, selon plusieurs types d'obturbateur.

Le but étant de mettre en évidence des différences, dans le comportement de chaque vin, pendant les 24 premiers mois après la mise en bouteille.

Une approche globale a été choisie car jusqu'ici, les études décrites dans la littérature se concentraient essentiellement sur des familles de composés chimiques spécifiques, qui permettent sans doute une recherche plus approfondie de l'implication de certains mécanismes chimiques réactionnels mais qui ne permettent pas de prendre en compte la complexité du système « vin » de façon plus complète.

Trois vins rouges issus des cépages Merlot, Cabernet Sauvignon et Syrah ont été embouteillé en utilisant sept types d'obturateurs différents, représentatifs de ceux utilisés dans le monde entier.

L'évolution en bouteille est constituée d'une succession d'étapes d'oxydation-réduction complexes. La caractérisation chimique de chaque type de vin a été réalisée de façon à quantifier des composés clés reconnus pour leur rôle dans ces équilibres d'oxydo-réduction. A savoir, des composés phénoliques tels que les tanins ou les anthocyanes ou des composés aromatiques tels que les composés soufrés légers ou la 2-méthyl-2,4-nonanedione. En parallèle, le suivi de l'oxygène en bouteille a été assuré par une technique de mesure non invasive qui a permis de mesurer les teneurs de ce gaz dissous dans le vin ou dans l'espace de tête de la bouteille tout au long du temps de stockage.

Les résultats obtenus montrent qu'après 24 mois en bouteille il est encore tôt pour mettre en évidence des différences entre les vins en fonction du type d'obturbateur, pour les trois cépages rouges étudiés.

Cependant, on peut penser que le contact des vins avec l'oxygène au moment de l'embouteillage peut avoir un rôle plus important dans l'évolution du vin, à court terme, que l'oxygène qui diffuse à travers le bouchon.

L'effet scalping a pu être mis en évidence lors de nos expériences menées à l'échelle du laboratoire, en solution modèle de vin.

Une diminution visible des concentrations en H<sub>2</sub>S en DMS, après 25 jours de macération en utilisant des bouchons en liège naturel, peut indiquer que les différences observées au niveau des défauts de réduction peuvent être expliqués par un phénomène de sorption de la

part du bouchon en liège.

Dans la perspective d'évaluer l'effet de l'apport de l'oxygène à l'embouteillage et l'effet de la perméabilité de chaque bouchon, il serait envisageable de poursuivre les expérimentations concernant l'évolution de marqueurs chimiques du vin pendant 3 années supplémentaires pour mieux différencier les implications propres à chaque obturateur. Il serait également intéressant de poursuivre l'étude de la sorption des composés soufrés volatils légers par les bouchons, notamment en essayant d'extraire directement ces composés des obturateurs.

Aussi, il serait intéressant de poursuivre l'étude de la sorption des composés soufrés volatils légers par les bouchons, notamment en essayant d'extraire directement ces composés des obturateurs.

## Références Bibliographiques

- Alcalde-Eon, Cristina, María Teresa Escribano-Bailón, Celestino Santos-Buelga & Julián C. Rivas-Gonzalo. 2006. Changes in the detailed pigment composition of red wine during maturity and ageing: A comprehensive study. *Analytica Chimica Acta* 563 (1-2):238-254.
- Allen, M., M. Lacey & S. Boyd. 1994. Determination of methoxypyrazine in red wines by stable-isotope dilution gas-chromatography mass-spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42 (null):1734.
- Atanasova, V., H. Fulcrand, V. Cheynier & M. Moutounet. 2002a. Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making. *Analytica Chimica Acta* 458 (1):15-27.
- Atanasova, V., H. Fulcrand, C. Le Guernevé, V. Cheynier & M. Moutounet. 2002b. Structure of a new dimeric acetaldehyde malvidin 3-glucoside condensation product. *Tetrahedron Letters* 43 (35):6151-6153.
- Baderschneider, B. & P. Winterhalter. 2001. Isolation and characterization of novel benzoates, cinnamates, flavonoids, and lignans from Riesling wine and screening for antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49 (2788-2798).
- Bate-Smith, E. C. 1954. Leuco-anthocyanins. I. Detection and identification of anthocyanidins formed from leuco-anthocyanins in plant tissues. *Biochemical Journal* 58:122-125.
- Bayonove, C., R. Cordonnier & P. Dubois. 1975a. Etude d'une fraction caractéristique de l'arôme du raisin de variété Cabernet-Sauvignon: mise en évidence de la 2-méthoxy-3-isobutylpyrazine. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 281 (75-78).
- Bayonove, C., R. Cordonnier & P. Dubois. 1975b. Etude d'une fraction caractéristique de l'arôme du raisin de variété Cabernet-Sauvignon: mise en évidence de la 2-méthoxy-3-isobutylpyrazine. *C. R. Acad. Sci.* (281):75-78.
- Bertrand, A., A. Anocibar Beloqui, P. Guedes de Pinho & Y. Kotseridis. 1995. Arômes variétaux et de fermentation. Paper read at OIV, at Punta del Este, Uruguay.
- Blaise, A. 1998. Altérations organoleptiques des vins. In *Oenologie, Fondements Scientifique et Technologiques*, edited by C. Flanzy: Ed. Tec & Doc Lavoisier.

- Blake, Amy, Yorgos Kotseridis, Ian D. Brindle, Debbie Inglis, M. Sears & Gary J. Pickering. 2009. Effect of closure and packaging type on 3-alkyl-2-methoxypyrazines and other impact odorants of Riesling and Cabernet Franc wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57 (11):4680-4690.
- Blanchard, L., P. Darriet & D. Dubourdieu. 2004. Reactivity of 3-mercaptohexanol in red wine: Impact of oxygen, phenolic fractions, and sulfur dioxide. *American Journal of Enology and Viticulture* 55 (2):115-120.
- Boido, E., C. Alcalde-Eon, F. Carrau, E. Dellacassa & J.C. Rivas-Gonzalo. 2006. Aging effect on the pigment composition and color of *Vitis vinifera* L. cv Tannat wines. Contribution of the main pigment families to wine color. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (6692-6704).
- Boulton, R. B., V. L. Singleton, L. F. Bisson & R. E. Kunkee. 1996. *Principles and practices of winemaking*. 1st ed ed, *The Chapman & Hall Enology Library*. New York: Chapman & Hall.
- Brajkovich, M., N. Tibbits, G. Peron, C. Lund, S. Dykes, P. Kilmartin & L. Nicolau. 2005. Effect of screw cap and cork closures on SO<sub>2</sub> levels and aromas in Sauvignon Blanc wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (26):10006-10011.
- Brouillard, R. 1982. Anthocyanins as food colors. In *Chemical structure of anthocyanins*, edited by P. Markakis. New York: Academic Press.
- Brouillard, R. & O. Dangles. 1994. Anthocyanin molecular interactions: The first step in the formation of new pigments during wine aging? *Food Chemistry* 51 (4):365-371.
- Brouillard, R. & J. E. Dubois. 1977. Mechanism of the Structural Transformation of Anthocyanins in Acidic Media. *J. Am. Chem. Soc.* 99:1359-1364.
- Brouillard, R. & J. Lang. 1990. The hemiacetal-cis-chalcone equilibrium of malvin, a natural anthocyanin. *Canadian Journal of Chemistry* 68:755-761.
- Burns, J., W. Mullen, N. Landrault, P. L. Teissedre, M. E. J. Lean & A. Crozier. 2002. Variations in the profile and content of anthocyanins in wines made from Cabernet Sauvignon and hybrid grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 (14):4096-4102.
- Caillé, S., A. Samson, J. Wirth, J. B. Diéval, S. Vidal & V. Cheynier. 2010. Sensory characteristics changes of red Grenache wines submitted to different oxygen exposures pre and post bottling. *Analytica Chimica Acta* 660 (1-2):35-42.
- Carando, S., P. L. Teissedre, L. Pascual-Martinez & J. C. Cabanis. 1999. Levels of flavan-3-ols in French wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47 (10):4161-4166.
- Chatonnet, P. 1995. Principales origines et caractéristiques des chènes destinés à l'élevage des vins. *Revue Française d'Oenologie* 75:15-18.

- Chatonnet, P., D. Dubourdieu, J. N. Boidron & M. Pons. 1992. The origins of ethylphenols in wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 60 (2):165-178.
- Cheynier, V., I. H. Arellano, J. M. Souquet & M. Moutounet. 1997. Estimation of the oxidative changes in phenolic compounds of carignane during winemaking. *American Journal of Enology and Viticulture* 48 (2):225-228.
- Cheynier, V., J. Rigaud & M. Moutounet. 1990. Oxidation kinetics of trans-caffeoyltartrate and its glutathione derivatives in grape musts. *Phytochemistry* 29 (6):1751-1753.
- Chira, K., N. Pacella, M. Jourdes & P. L. Teissedre. 2011. Chemical and sensory evaluation of Bordeaux wines (Cabernet-Sauvignon and Merlot) and correlation with wine age. *Food Chemistry* 126 (4):1971-1977.
- Dangles, O., N. Saito & R. Brouillard. 1993. Anthocyanin intramolecular copigment effect. *Phytochemistry* 34 (1):119-124.
- Darriet, P.; Lavigne, V.; Boidron, J. N.; Dubourdieu, D. 1991. Caractérisation de l'arôme variétal des vins de Sauvignon par couplage CPG-Olfactométrie. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* 25 (3):167-174.
- De Villiers, A. , G. Vanhoenacker, P. Majek & P. Sandra. 2004. Determination of anthocyanins in wine by direct injection liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry and classification of wines using discriminant analysis. *Journal of Chromatography A* 1054:195-204.
- Dimkou, Evdokia, Maurizio Ugliano, Jean Baptiste Dieval, Stephane Vidal, Olav Aagaard, Doris Rauhut & Rainer Jung. 2011. Impact of Headspace Oxygen and Closure on Sulfur Dioxide, Color, and Hydrogen Sulfide Levels in a Riesling Wine. *American Journal of Enology and Viticulture* 62 (3):261-269.
- Drinkine, J., Y. Glories & C. Saucier. 2005. (+)-Catechin-aldehyde condensations: Competition between acetaldehyde and glyoxylic acid. *J. Agric. Food Chem.* 53 (19):7552-7558.
- Drinkine, J., P. Lopes, J. A. Kennedy, P. L. Teissedre & C. Saucier. 2007a. Analysis of ethylidene-bridged flavan-3-ols in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (4):1109-1116.
- Drinkine, J., P. Lopes, J. A. Kennedy, P. L. Teissedre & C. Saucier. 2007b. Ethylidene-bridged flavan-3-ols in red wine and correlation with wine age. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (15):6292-6299.
- Dubourdieu, F. 1992. *Les grands Bordeaux de 1945 à 1988*. Bordeaux: Mollat Ed.
- Dueñas, M., H. Fulcrand & V. Cheynier. 2006. Formation of anthocyanin-flavanol adducts in model solutions. *Analytica Chimica Acta* 563 (1-2 SPEC. ISS.):15-25.

- Dugelay, I.; Baumes, R.; Gunata, Z.; Razungles, A.; Bayonove, C., 1995. Aroma evolution during wine aging - Formation of 4-(1-ethoxyethyl)-phenol and 4-(1-ethoxyethyl)-gaïacol. *Sciences des Aliments* 15 (5):423-433.
- Dugo, P., O. Favoino, M.I. Presti, R. Luppino, G. Dugo & L. Mondello. 2004. Determination of anthocyanins and related components in red wines by micro- and capillary HPLC. *Journal of Separation Science* 27:1458-1466.
- Escudero, A., E. Asensio, J. Cacho & V. Ferreira. 2002. Sensory and chemical changes of young white wines stored under oxygen. An assessment of the role played by aldehydes and some other important odorants. *Food Chemistry* 77 (3):325-331.
- Escudero, A., E. Campo, L. Fariña, J. Cacho & V. Ferreira. 2007. Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (11):4501-4510.
- Fang, Fang, Jing-Ming Li, Qiu-Hong Pan & Wei-Dong Huang. 2007. Determination of red wine flavonoids by HPLC and effect of aging. *Food Chemistry* 101 (1):428-433.
- Ferreira, V., P. Fernandez, C. Pena, A. Escudero & J. F. Cacho. 1995. Investigation on the role played by fermentation esters in the aroma of young Spanish wines by multivariate analysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 68 (2):381-392.
- Flint, S. D., P. W. Jorda & M. M. Caldwell. 1985. Plant protective response to enhanced UV-B radiation under field conditions: leaf optical properties of photosynthesis. *Photochemistry and Photobiology* 41:95-99.
- Frankel, E. N., A. L. Waterhouse & J. E. Kinsella. 1993. Inhibition of human LDL oxidation by resveratrol [30]. *Lancet* 341 (8852):1103-1104.
- Frankel, E. N., A. L. Waterhouse & P. L. Teissedre. 1995. Principal phenolic phytochemicals in selected California wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low-density lipoproteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43 (4):890-894.
- Fulcrand, H., V. Atanasova, E. Salas & V. Cheynier. 2004. The fate of anthocyanins in wine: Are there determining factors? edited by A. L. Waterhouse & J. A. Kennedy.
- Galet, P. 2000. *Dictionnaire encyclopédique des cépages*.
- Gambelli, L. & G.P. Santaroni. 2004. Polyphenols content in some Italian red wines of different geographical origins. *Journal of Food Composition and Analysis* 17:613-618.
- Glories, Y. 1984. La couleur des vins rouges. I - Les équilibres des anthocyanes et des tanins. *Connaissance de la Vigne et du Vin* 18 (3):195-217.
- Goldberg, D.M., A. Karumanchiri, E. Tsang & G.J. Soleas. 1998. Catechin and epicatechin

- concentrations of red wines: regional and cultivar-related differences. *American Journal of Enology and Viticulture* 49:23-34.
- Gomez-Plaza, E., R. Gil-Munoz, J. M. Lopez-Roca & A. Martinez. 1999. Color and phenolic compounds of a young red wine as discriminating variables of its ageing status. *Food Research International* 32:503-507.
- Gonzalez-Neves, G., C. Gomez-Cordoves & L. Barreiro. 2001. Anthocyanic composition of Tannat, Cabernet Sauvignon and Merlot young red wines from Uruguay. *Journal of Wine Research* 12:125-133.
- Guedes de Pinho, P. 1994. Caractérisation des vins de la région de Vinhos Verdes au Portugal. Reconnaissance chimique et sensorielle des vins de cépages blancs non *Vitis vinifera*, Université Victor Segalen Bordeaux II, Bordeaux.
- Guedes de Pinho, P. & A. Bertrand. 1995. Analytical determination of furaneol (2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone). Application to differentiation of white wines from hybrid and various *Vitis vinifera* cultivars. *American Journal of Enology and Viticulture* 46 (2):181-186.
- Guerra, C. & Y. Glories. 1996. Rôle des flavan-3-ols, des anthocyanes et de l'éthanal dans la formation de complexes colorés. *Œnologie 95, 5<sup>e</sup> Symposium International d'Œnologie*:424.
- Guth, H. 1997. Identification of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45 (8):3022-3026.
- He, J., C. Santos-Buelga, N. Mateus & V. de Freitas. 2006. Isolation and quantification of oligomeric pyranoanthocyanin-flavanol pigments from red wines by combination of column chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A* 1134 (1-2):215-225.
- Hertog, Michael G. L., Peter C. H. Hollman & Betty van de Putte. 1993. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of tea infusions, wines, and fruit juices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41 (8):1242-1246.
- Hmamouchi, M., N. Es-Safi, M. Lahrichi, A. Fruchier & E. M. Essassi. 1996. Flavones and Flavonols in Leaves of Some Moroccan *Vitis vinifera* Cultivars. *American Journal of Enology and Viticulture* 47 (2):186-192.
- Jang, M., I. Cai & G. O Udeani. 1997. Cancer chemopreventive activity of resveratrol, a natural product derived from grapes. *Science* 275:218-20.
- Jourdes, M., J. Michel, C. Saucier, S. Quideau & P. L. Teissedre. 2011. Identification, amounts, and kinetics of extraction of C-glucosidic ellagitannins during wine aging in oak barrels or in stainless steel tanks with oak chips. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 401 (5):1535-1543.

- Kennedy, J. A., Y. Hayasaka, S. Vidal, E. J. Waters & G. P. Jones. 2001. Composition of grape skin proanthocyanidins at different stages of berry development. *J. Agric. Food Chem.* 49 (11):5348-5355.
- Kennedy, J. A. & G. P. Jones. 2001. Analysis of Proanthocyanidin Cleavage Products Following Acid-Catalysis in the Presence of Excess Phloroglucinol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49:1740-1746.
- Kotseridis, Y. 1999. Etude de l'arôme des vins de Merlot et Cabernet Sauvignon de la région bordelaise, Université Victor Segalen Bordeaux II, Bordeaux.
- Kotseridis, Y., R. Baumes, A. Bertrand & G. Skouromounis. 1999. Quantitative determination of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine in red wines and grapes of Bordeaux using a stable isotope dilution assay. *Journal of Chromatography, A* 841 (null):229.
- Lacey, M., M. Allen, R. Harris & W. Brown. 1991. Methoxypyrazines in Sauvignon blanc Grapes and Wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 42 (null):103.
- Landrault, N., F. Larronde, J. C. Delaunay, C. Castagnino, J. Vercauteren, J. M. Merillon, F. Gasc, G. Cros & P. L. Teissedre. 2002. Levels of stilbene oligomers and astilbin in French varietal wines and in grapes during noble rot development. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 (7):2046-2052.
- Lavigne, V., R. Henry & D. Dubourdieu. 1998. Identification and determination of sulfur compounds responsible for "grilled" aroma in wines. *Sciences des Aliments* 18 (2):175-191.
- Lavigne, V., A. Pons & D. Dubourdieu. 2007. Assay of glutathione in must and wines using capillary electrophoresis and laser-induced fluorescence detection. Changes in concentration in dry white wines during alcoholic fermentation and aging. *Journal of Chromatography A* 1139 (1):130-135.
- Lea, Andrew G. H. & C. F. Timberlake. 1974. The phenolics of ciders. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 25:1537-1545.
- Lopes, P. 2005. L'étude des phénomènes oxydatifs pendant le vieillissement des vins en bouteille. Role de l'obturateur, Université Bordeaux 2, Bordeaux.
- Lopes, P., M. A. Silva, A. Pons, T. Tominaga, V. Lavigne, C. Saucier, P. Darriet, P. L. Teissedre & D. Dubourdieu. 2009. Impact of oxygen dissolved at bottling and transmitted through closures on the composition and sensory properties of a sauvignon blanc wine during bottle storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57 (21):10261-10270.
- Malien-Aubert, C., O. Dangles & M.-J. Amiot. 2002. Influence of procyanidins on the color stability of oenin solutions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50:3299-3305.

- Marais, J. 1979. Effect of storage time and temperature on the formation of dimethyl sulfide and on white wine quality. *Vitis* 18:254-260.
- Mateus, N., E. Carvalho, A. R. F. Carvalho, A. Melo, A. M. González-Paramás, C. Santos-Buelga, A. M. S. Silva & V. De Freitas. 2003. Isolation and structural characterization of new acylated anthocyanin-vinyl-flavanol pigments occurring in aging red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 (1):277-282.
- Mazza, G. & R. Brouillard. 1990. The mechanism of co-pigmentation of anthocyanins in aqueous solutions. *Phytochemistry* 29 (4):1097-1102.
- Mazza, G. & E. Miniati. 1993. *Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grains*. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press.
- Mestres, M., M. P. Martí, O. Busto & J. Guasch. 2000. Analysis of low-volatility organic sulphur compounds in wines by solid-phase microextraction and gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 881 (1-2):583-590.
- Michel, J., M. Jourdes, M. A. Silva, T. Giordanengo, N. Mourey & P. L. Teissedre. 2011. Impact of concentration of ellagitannins in oak wood on their levels and organoleptic influence in red wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59 (10):5677-5683.
- Molnar-Perl, I.; Friedman, M., 1990. Inhibition of browning by sulfur amino acids. 2. Fruit juices and protein-containing foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38 (8):1648-1651.
- Monagas, M. & B. Bartolomé. 2009. Anthocyanins and anthocyanin-derived compounds. In *Wine chemistry and biochemistry*, edited by M. V. Moreno-Arribas & M. C. Polo. New York: Springer Science+Business Media.
- Monagas, M., B. Bartolomé & C. Gómez-Cordovés. 2005a. Evolution of polyphenols in red wines from *Vitis vinifera* L. during aging in the bottle : III. Non-anthocyanin phenolic compounds. *European Food Research and Technology* 220 (3-4):331-340.
- Monagas, M., B. Bartolomé & C. Gómez-Cordovés. 2005b. Evolution of polyphenols in red wines from *Vitis vinifera* L. during aging in the bottle. II. Non-anthocyanin phenolic compounds. *European Food Research and Technology* 220 (331-340).
- Monagas, M., B. Bartolomé & C. Gómez-Cordovés. 2006a. Effect of the modifier (Graciano vs. Cabernet Sauvignon) on blends of Tempranillo wine during ageing in the bottle. I. Anthocyanins, pyranoanthocyanins and non-anthocyanin phenolics. *LWT - Food Sci. Technol.* 39 (10):1133-1142.
- Monagas, M., C. Gómez-Cordovés & B. Bartolomé. 2005c. Evolution of polyphenols in red wines from *Vitis vinifera* L. during aging in the bottle: I. Anthocyanins and pyranoanthocyanins. *European Food Research and Technology* 220 (5-6):607-614.

- Monagas, M., P. J. Martín-Álvarez, B. Bartolomé & C. Gómez-Cordovés. 2006b. Statistical interpretation of the color parameters of red wines in function of their phenolic composition during aging in bottle. *European Food Research and Technology* 222 (5-6):702-709.
- Monagas, M., P. J. Martín-Álvarez, C. Gómez-Cordovés & B. Bartolomé. 2006c. Time course of the colour of young red wines from *Vitis vinifera* L. during ageing in bottle. *International Journal of Food Science and Technology* 41 (8):892-899.
- Monagas, M., V. Núñez, B. Bartolomé & C. Gómez-Cordovés. 2003. Anthocyanin-derived pigments in Graciano, Tempranillo, and Cabernet Sauvignon wines produced in Spain. *American Journal of Enology and Viticulture* 54 (3):163-169.
- Morrison, R. & R. Boyd. 1992. *Química Orgánica*. Translated by M. Alves da Silva. 6th ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. Original edition, Organic Chemistry.
- Moutounet, M., J. Rigaud, J. M. Souquet & V. Cheynier. 1996. Caractérisation structurale des tanins de la baie de raisin. Quelques exemples de l'incidence du cépage, du terroir et du mode de conduite de la vigne. *Bulletin OIV* 783:433-443.
- Nikfardjam, M. S. P., L. Márk, P. Avar, M. Figler & R. Ohmacht. 2006. Polyphenols, anthocyanins, and trans-resveratrol in red wines from the Hungarian Villány region. *Food Chemistry* 98 (3):453-462.
- OIV. 2001. *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des mouts*. Edited by OIV. Paris: OIV.
- Pascual-Teresa de, S., C. Santos-Buelga & J.C. Rivas-Gonzalo. 2000. Quantitative analysis of flavan-3-ols in Spanish foodstuffs and beverages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48:5331-5337.
- Pasteur, L. 1866. *Etudes sur le vin*. Paris: Masson.
- Peña-Neira, A., T. Hernández, C. García-Vallejo, I. Estrella & J. A. Suarez. 2000. A survey of phenolic compounds in Spanish wines of different geographical origin. *European Food Research and Technology* 210 (6):445-448.
- Peynaud, E. 1980. *Le goût du vin*. Paris: Dunod.
- Peyrot des Gachons, Catherine & James A. Kennedy. 2003. Direct Method for Determining Seed and Skin Proanthocyanidin Extraction into Red Wine. *J. Agric. Food Chem.* 51 (20):5877-5881.
- Pickering, G. J., A. Blake & Y. Kotseridis. 2009. Effect of closure, packaging and storage conditions on impact odorants of wine. *Czech Journal of Food Sciences* 27 (SPEC. ISS.):S62-S65.
- Pineau, B., J. C. Barbe, C. V. Leeuwen & D. Dubourdiou. 2010. Olfactory specificity of red-

- and black-berry fruit aromas in red wines and contribution to the red bordeaux wine concept. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* 44 (1):39-49.
- Pons, A., V. Lavigne-Cruège, P. Darriet & D. Dubourdiou. 2008a. The premature aromatic aging of white wines: Contribution of sotolon. *Biofutur* (294):39.
- Pons, A., V. Lavigne, F. Eric, P. Darriet & D. Dubourdiou. 2008b. Identification of volatile compounds responsible for prune aroma in prematurely aged red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56 (13):5285-5290.
- Prieur, C., J. Rigaud, V. Cheynier & M. Moutounet. 1994. Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. *Phytochemistry* 36 (3):781-784.
- Puech, J.-L., F. Feuillat & J. R. Mosedale. 1999. The tannins of oak heartwood: Structure, properties, and their influence on wine flavor. *American Journal of Enology and Viticulture* 50:469-478.
- Quideau, S., D. Deffieux, C. Douat-Casassus & L. Pouységou. 2011. Plant Polyphenols: Definitions, Physico-Chemical Properties, Biological Activities and Synthesis. *Angewandte Chemie - International Edition* 50:586-621.
- Quideau, S. & K. S. Feldman. 1996. Ellagitannin chemistry. *Chemical Reviews* 96 (1):475-503.
- Rapp, A., W. Knipsner, L. Engel, H. Ullemeyer & W. Heimann. 1980. Off-flavor compounds in the berry and wine aroma of grapevine hybrids. 1. The strawberry-like flavour. *Vitis* 19 (1):13-23.
- Rapp, A. & H. Mandery. 1986. Wine aroma. *Cellular and Molecular Life Sciences* 42 (8):873-884.
- Rauhut, D. & H. Kuerbel. 1994. The production of H<sub>2</sub>S from elemental sulfur residues during fermentation and its influence on the formation of sulfur metabolites causing off-flavours in wine. *Viticultural and Enological Sciences* 49:27-36.
- Razungles, A., Z. Y. Günata, S. Pinatel, R. Baumes & C. Bayonove. 1993. Etude quantitative de composés terpéniques, norisoprénoïdes et de leurs précurseurs dans diverses variétés de raisins. *Sciences des Aliments* 13:59-72.
- Revilla, E., E. Alonso & I. Estrella. 1986. Analysis of flavonol aglycones in wine extracts by high performance liquid chromatography. *Chromatographia* 22 (157-159).
- Revilla, Isabel & Maria Luisa González-San José. 2003. Compositional changes during the storage of red wines treated with pectolytic enzymes: low molecular-weight phenols and flavan-3-ol derivative levels. *Food Chemistry* 80 (2):205-214.
- Ribeiro De Lima, M. T., P. Waffo-Téguo, P. L. Teissedre, A. Pujolas, J. Vercauteren, J. C. Cabanis & J. M. Mérillon. 1999. Determination of stilbenes (trans-astringin, cis- and

- trans-piceid, and cis- and trans-resveratrol) in Portuguese wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47 (7):2666-2670.
- Ribéreau-Gayon, P. 1964. Les composés phénoliques du raisin et du vin. II. Les flavonosides et les anthocyanosides. *Annales de Physiologie Végétale* 6:211-242.
- Ribéreau-Gayon, P. 1965. Identification d'esters des acides cinnamiques et de l'acide tartrique dans les limbes et les baies de *Vitis vinifera*. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 360:341-343.
- Ribéreau-Gayon, P. 1968. *Les composés phénoliques des végétaux*. Paris: Dunod.
- Ribéreau-Gayon, P. 1971. Les acides phénols et les catéchines du raisin et du vin. *Connaissance de la Vigne et du Vin* 5 (1):115-117.
- Ribéreau-Gayon, P. 1973. Interprétation chimique de la couleur des vins rouges. *Vitis* 12:119-142.
- Ribéreau-Gayon, P., J. N. Boidron & A. Terrier. 1975. Aroma of muscat grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 23 (6):1042-1047.
- Ribéreau-Gayon, P., Y. Glories, A. Maujean & D. Dubourdieu. 1998. *Traité d'Oenologie.II. Chimie du Vin. Stabilisation et Traitements*. 2 vols. Vol. 2. Paris: Dunod.
- Ribéreau-Gayon, P., P. Pontallier & Y. Glories. 1983. Some interpretations of colour changes in young red wines during their conservation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 34:505-516.
- Ribéreau Gayon, P., Y. Glories, A. Maujean & D. Dubourdieu. 1998. *Traité d'Oenologie. Tome II : Chimie du vin. Stabilisation et traitements Editions La Vigne*. Paris: Dunod.
- Ricardo da Silva, J. M., J. Rigaud, V. Cheynier, A. Cheminat & M. Moutounet. 1991. Procyanidin dimers and trimers from grape seeds. *Phytochemistry* 30 (4):1259-1264.
- Ricardo da Silva, J. M., Jean-Philippe Rosec, Michel Bourzeix & Nicolas Heredia. 1990. Separation and quantitative determination of grape and wine procyanidins by high performance reversed phase liquid chromatography. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 53 (1):85-92.
- Rigaud, J., V. Cheynier, J. M. Souquet & M. Moutounet. 1991. Influence of must composition on phenolic oxidation kinetics. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 57 (1):55-63.
- Rigaud, J., M. T. Escribano-Bailon, C. Prieur, J. M. Souquet & V. Cheynier. 1993. Normal-phase high-performance liquid chromatographic separation of procyanidins from cacao beans and grape seeds. *Journal of Chromatography* 654 (2):255-260.

- Rodriguez-Delgado, M.A., G. Gonzalez-Hernandez, J.E. Conde-Gonzalez & J.P. Perez-Trujillo. 2002. Principal component analysis of the polyphenol content in young red wines. *Food Chemistry* 78:523-532.
- Rossouw, M. & J. Marais. 2004. The phenolic composition of South African Pinotage, Shiraz and Cabernet Sauvignon wines. *South African Journal of Enology and Viticulture* 25:94-104.
- Salas, E., V. Atanasova, C. Poncet-LeGrand, E. Meudec, J. P. Mazauric & V. Cheynier. 2004a. Demonstration of the occurrence of flavanol-anthocyanin adducts in wine and in model solutions. *Analytica Chimica Acta* 513 (1):325-332.
- Salas, E., H. Fulcrand, C. Poncet-LeGrand, E. Meudec, N. Köhler, P. Winterhalter & V. Cheynier. 2005. Isolation of flavanol-anthocyanin adducts by countercurrent chromatography. *Journal of Chromatographic Science* 43 (9):488-493.
- Salas, E., C. L. Guernevé, H. Fulcrand, C. Poncet-LeGrand & V. Cheynier. 2004b. Structure determination and colour properties of a new directly linked flavanol-anthocyanin dimer. *Tetrahedron Letters* 45 (47):8725-8729.
- Santos-Buelga, C., S. Bravo-Haro & J. Rivas-Gonzalo. 1995. Interactions between catechin and malvidin-3-monoglucoside in model solutions. *European Food Research and Technology* 201:269-274.
- Saucier, C., M. Jourdes, Y. Glories & S. Quideau. 2006. Extraction, detection, and quantification of flavano-ellagitannins and ethylvescalagin in a Bordeaux red wine aged in oak barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (19):7349-7354.
- Saucier, C., D. Little & Y. Glories. 1997. Research note first evidence of acetaldehyde-flavanol condensation products in red wine. *American Journal of Enology and Viticulture* 48 (3):370-373.
- Schwarz, M., P. Quast, D.v. Baer & Winterhalter P. 2003. Vitisin A content in Chilean wines from *Vitis vinifera* cv. Cabernet Sauvignon and contribution to the color of aged red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51:6261-6267.
- Segurel, M. A.; Razungles, A. J.; Riou, C.; Salles, M.; Baumes, R. L. 2004. Contribution of dimethyl sulfide to the aroma of Syrah and Grenache noir wines and estimation of its potential in grapes of these varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52:7084-7093.
- Seigneur, M., J. Bonnet, B. Dorian, D. Benchimol, F. Drouillet, G. Gouverneur, J. Larrue, R. Crockett, M. R. Boisseau, P. Ribereau-Gayon & H. Bricaud. 1990. Effect of the consumption of alcohol, white wine, and red wine on platelet function and serum lipids. *Journal of Applied Cardiology* 5 (3):215-222.
- Siebert, T. E., C. Wood, G. M. Elsey & A. P. Pollnitz. 2008. Determination of rotundone, the pepper aroma impact compound, in grapes and wine. *Journal of Agricultural and*

- Food Chemistry* 56 (10):3745-8.
- Silva Ferreira, A. C., T. Hogg & P. Guedes De Pinho. 2003a. Identification of key odorants related to the typical aroma of oxidation-spoiled white wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 (5):1377-1381.
- Silva Ferreira, A. C., P. Rodrigues, T. Hogg & P. G. De Pinho. 2003b. Influence of some technological parameters on the formation of dimethyl sulfide, 2-mercaptoethanol, methionol, and dimethyl sulfone in port wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 (3):727-732.
- Simpson, R. 1979. Aroma composition of bottle aged white wine. *Vitis* 18:148–154.
- Singleton, V. L. 1987. Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: Observations and practical implications. *American Journal of Enology and Viticulture* 38 (1):69-77.
- Singleton, V. L. 1995. Maturation of Wines and Spirits: Comparaison, Facts, and Hypotheses. *American Journal of Enology and Viticulture* 46:98-115.
- Singleton, V. L. & P. Esau. 1969. Phenolic substances in grapes and wine, and their significance. *Advances in food research. Supplement* 1:1-261.
- Skouroumounis, G. K., M. J. Kwiatkowski, I. L. Francis, H. Oakey, D. L. Capone, Z. Peng, B. Duncan, M. A. Sefton & E. J. Waters. 2005. The influence of ascorbic acid on the composition, colour and flavour properties of a Riesling and a wooded Chardonnay wine during five years' storage. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 11 (3):355-368.
- Souquet, J. M., V. Cheynier, F. Brossaud & M. Moutounet. 1996. Polymeric proanthocyanidins from grape skins. *Phytochemistry* 43 (2):509-512.
- Teissedre, P. L. 2008. Oxygène et composés phénoliques : de la barrique aux copeaux. *Biofutur* 27 (294):40-43.
- Teissedre, P. L., E. N. Frankel, A. L. Waterhouse, H. Peleg & J. Bruce German. 1996. Inhibition of in vitro human LDL oxidation by phenolic antioxidants from grapes and wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 70 (1):55-61.
- Teissedre, P. L. & N. Landrault. 2000. Wine phenolics: Contribution to dietary intake and bioavailability. *Food Research International* 33 (6):461-467.
- Teissedre, P. L. & A. L. Waterhouse. 2000. Inhibition of oxidation of human low-density lipoproteins by phenolic substances in different essential oils varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48 (9):3801-3805.
- Terrier, N., C. Poncet-Legrand & V. Cheynier. 2009a. Flavanols, Flavonols and Dihydroflavonols. In *Wine Chemistry and Biochemistry*, edited by M. V. Moreno-

- Arribas, Polo, M. C. New York: Springer.
- Terrier, N., C. Poncet-Legrand & V. Cheynier. 2009b. Flavanols, flavonols and dihydroflavonols. In *Wine chemistry and biochemistry*, edited by M. V. Moreno-Arribas & M. C. Polo. New York: Springer Science+Business Media.
- Timberlake, C. F. & P. Bridle. 1977. Anthocyanins: colour augmentation with catechin and acetaldehyde. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 28 (6):539-544.
- Trousdale, E. K. & V. L. Singleton. 1983. Astilbin and engeletin in grape and wine. *Phytochemistry* 22:619-620.
- Ugliano, M., M. Kwiatkowski, S. Vidal, D. Capone, T. Siebert, J. B. Dieval, O. Aagaard & E. Waters. 2011. Evolution of 3-Mercaptohexanol, Hydrogen Sulfide, and Methyl Mercaptan during Bottle Storage of Sauvignon blanc Wines. Effect of Glutathione, Copper, Oxygen Exposure, and Closure-Derived Oxygen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59 (2564-2572).
- Vermerris, W. & R. Nicholson. 2006. *Phenolic compound biochemistry*. 1 ed. Dordrecht, The Netherlands: Springer.
- Vitrac, X., A. Bornet, R. Vanderlinde, J. Valls, T. Richard, J. C. Delaunay, J. M. Mérillon & P. L. Teissédre. 2005. Determination of stilbenes ( $\delta$ -viniferin, trans-astringin, trans-piceid, cis- and trans-resveratrol,  $\epsilon$ -viniferin) in Brazilian wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (14):5664-5669.
- Vitrac, X., J.P. Monti, J. Vercauteren, Deffieux G. & J.M. Merillon. 2002. Direct liquid chromatographic analysis of resveratrol derivatives and flavanones in wines with absorbance and fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta* 458:103-110.
- Vivar-Quintana, A. M., C. Santos-Buelga & J. Rivas-Gonzalo. 2002. Anthocyanin-derived pigments and colour in red wines. *Analytica Chimica Acta* 458:147-155.
- Waterhouse, A. L. 2002. Wine phenolics. *Annals of the New York Academy of Sciences* 957:21-36.
- Waterhouse, A. L. & V. F. Laurie. 2006. Oxidation of wine phenolics: A critical evaluation and hypotheses. *American Journal of Enology and Viticulture* 57 (3):306-313.
- Wildenradt, H. L. & V. L. Singleton. 1974. The Production of Aldehydes as a Result of Oxidation of Polyphenolic Compounds and its Relation to Wine Aging. *American Journal of Enology and Viticulture* 25 (2):119-126.
- Wood, C., T. E. Siebert, M. Parker, D. L. Capone, G. M. Elsey, A. P. Pollnitz, M. Eggers, M. Meier, T. Vossing, S. Widder, G. Krammer, M. A. Sefton & M. J. Herderich. 2008. From wine to pepper: rotundone, an obscure sesquiterpene, is a potent spicy aroma compound. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56 (10):3738-44.

- Cilliers, J. J. L. & V. L. Singleton. 1989. Nonenzymic autoxidative phenolic browning reactions in a caffeic acid model system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 37 (4):890-896.
- Elias, R. J. & A. L. Waterhouse. 2010. Controlling the fenton reaction in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58 (3):1699-1707.
- Es-Safi, Nour-Eddine, Christine Le Guernevé, Hélène Fulcrand, Véronique Cheynier & Michel Moutounet. 2000. Xanthylum salts formation involved in wine colour changes. *International Journal of Food Science & Technology* 35 (1):63-74.
- Gislason, N. E., B. L. Currie & A. L. Waterhouse. 2011. Novel antioxidant reactions of cinnamates in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59 (11):6221-6226.
- Nikolantonaki, M., I. Chichuc, P. L. Teissedre & P. Darriet. 2010. Reactivity of volatile thiols with polyphenols in a wine-model medium: Impact of oxygen, iron, and sulfur dioxide. *Analytica Chimica Acta* 660 (1-2):102-109.
- Pasteur, L. 1866. *Etudes sur le vin*. Paris: Masson.
- Ribéreau-Gayon, J. 1963. Phenomena of oxidation and reduction in wines and applications. *American Journal of Enology and Viticulture* 14:139-143.
- Rossi, Joseph A. & Vernon L. Singleton. 1966. Contributions of Grape Phenols to Oxygen Absorption and Browning of Wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 17 (4):231-239.
- Singleton, V. L. & T. E. Kramlinga. 1976. Browning of White Wines and an Accelerated Test for Browning Capacity. *American Journal of Enology and Viticulture* 27 (4):157-160.