HAL
open science

Impact du processus de soutirage et de nettoyage des barriques sur la concentration en oxygène dissous du vin

Guillaume Klinfengus

To cite this version:

Guillaume Klinfengus. Impact du processus de soutirage et de nettoyage des barriques sur la concentration en oxygène dissous du vin. Sciences du Vivant [q-bio]. 2017. dumas-01870120

HAL Id: dumas-01870120

https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01870120v1

Submitted on 7 Sep 2018

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.

Montpellier SupAgro

Mémoire de fin d'études

présenté pour l'obtention du Diplôme d'Ingénieur Agronome

Option: Viticulture-Œnologie

Impact du processus de soutirage et de nettoyage des barriques sur la concentration en oxygène dissous du vin

par Guillaume KLINGENFUS

Année de soutenance : 2017

Organisme d'accueil : Château Pichon Baron

CHÂTEAU PICHON BARON
CRU CLASSÉ EN 1855

Mémoire de fin d'études

présenté pour l'obtention du Diplôme d'Ingénieur Agronome

Option: Viticulture-Œnologie

Impact du processus de soutirage et de nettoyage des barriques sur la concentration en oxygène dissous du vin

par Guillaume KLINGENFUS

Année de soutenance : 2017

Mémoire préparé sous la direction de :
Didier OLLE

Présenté le : 07/11/2017

devant le jury :

Laetitia MOULS

Didier OLLE

Organisme d'accueil :

Château Pichon Baron

Maître de stage : Alexandra LEBOSSE

Avant-propos

Ce mémoire est réalisé dans le cadre de l'obtention du diplôme d'ingénieur agronome option viticulture-œnologie. Il fait référence aux processus de nettoyage et de soutirage qui influencent la concentration en oxygène dissous d'un vin.

Ces essais ont été réalisés au Château Pichon Baron, à Pauillac (33). Ce domaine a été créé par le Baron Jacques Pichon de Longueville en 1694. Il fut ensuite vendu à la famille Bouteiller, en 1933, qui pendant plus de 50 ans administra le domaine. Puis, en 1987, le domaine fut racheté par AXA Millésimes qui en est l'actuel propriétaire.
Sa superficie est de 73 ha, qui s'étend sur des sols graveleux de très grande qualité. Elle est composée de 65% de cabernet-sauvignon, 30% de merlot, 3% de cabernet franc et 2 % de petit verdot.

La mise en place de l'essai a été réalisée conjointement par le Château Pichon Baron et Chênes et Cie.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier la directrice adjointe Alexandra Lebossé et le directeur technique Jean-René Matignon pour m'avoir pris en stage au Château Pichon Baron, cela restera pour moi une très belle expérience autant d'un point de vue technique, que d'un point de vue humain.

J'exprime beaucoup de gratitude à Alexandra, qui est également maître de chai, pour m'avoir encadré lors de mon stage, et pour avoir été là pour moi quand j'avais des doutes et des questions.

Je tiens également à dire merci à Vincent Renouf et à Hervé Klebanowski de Chênes et Cie, pour l'aide qu'ils m'ont fourni lors de la mise en place du protocole, également pour l'analyse de mes échantillons, ainsi que pour m'avoir transmis toute la documentation concernant les appareils mis au point par leur établissement.

Enfin un grand merci à toute l'équipe de Pichon Baron pour ces 6 mois de stage qui se sont passés dans la bonne entente et la bonne humeur.

Sommaire

Introduction 6
I) Travaux antérieurs 7
A) L'oxygène dissous dans le vin 7
1) La solubilité de l'oxygène 7
a) Pression partielle de l'oxygène présent dans l'air 7
b) Concentration de l'oxygène dissous dans le vin 7
2) Dissolution de l'oxygène dans le vin 8
3) Consommation de l'oxygène 8
B) Mécanisme d'oxydation 9
1) Modification de l'intensité colorante via l'oxydation de l'éthanol en éthanal 9
2) Oxydations des polyphénols 10
3) Pertes d'arômes via la formation de quinone et leur réaction avec les thiols 12
C) Gestion de l'oxydation 12
1) Le dioxyde de soufre 12
2) L'acide ascorbique 12
3) Le glutathion 13
4) Les gaz inertes 13
5) La micro-oxygénation 14
6) L'élevage sur lies 14
II) Matériels et méthodes 15
A) Protocole 15
1) Présentation du matériel 15
2) Mise en place des différentes modalités 16
3) Précision concernant les cannes à UV-T et le soutirage 16
a) Les cannes à UV-T 16
b) Les différents soutirages 17
B) Détails des détecteurs 17
1) Mesure de l'oxygène dissous 17
2) Mesure du potentiel d'oxydoréduction 18
C) Échantillonnages et analyses 18
III) Résultats et discussions 20
A) Résultat des mesures CHENOX et RedOX-T 20
1) Evolution générale des concentrations d'oxygène dissous 20
2) Comparaison affinée des concentrations d'oxygène dissous après soutirage 22
3) Evolution du potentiel d'oxydoréduction 23
B) Résultats d'analyse des échantillons, réalisés en collaboration avec un laboratoire 24
1) Evolution de la concentration en phénols volatils 24
2) Evolution de la concentration en dioxyde de soufre libre 26
3) Evolution de la capacité antioxydante 27
4) Autres analyses effectuées au château 28
C) Discussions 28
1) Comparaison des résultats avec les travaux existants 28
2) Points à améliorer ou à envisager 28
Conclusion 30
Bibliographie 31
Annexe 33

Introduction

L'oxygène est depuis longtemps cité dans la littérature œnologique, en effet les premiers travaux remontent à 1931 avec la thèse de Ribéreau-Gayon, *Oxydations et réductions dans les vins*. Certains experts voient ce gaz d'un mauvais œil, d'autres non.
Quoi qu'il en soit ce gaz est à surveiller dans le vin, car il est à l'origine de l'oxydation de celui-ci. L'oxydation comporte de nombreux aspects négatifs au niveau organoleptique: modification des arômes, de la couleur et du potentiel de garde.

Dans cette étude il sera question d'étudier l'impact des processus de nettoyage des barriques, du processus de soutirage des barriques et, dans une moindre mesure, l'âge des barriques sur la concentration en oxygène dissous du vin, mais également leur impact sur d'autres éléments du vin qui peuvent influencer sa qualité.

La première partie fera référence aux différents travaux qui ont déjà été réalisés dans le domaine de l'oxygène dissous et de ses conséquences.
La deuxième partie mettra en avant le matériel et les méthodes employés pour réaliser cette étude.
La dernière partie concernera l'analyse des résultats obtenue lors de cette expérimentation, ainsi que leur comparaison avec des travaux antérieurs.

I) Travaux antérieurs

A) l'oxygène dissous dans le vin

1) La solubilité de l'oxygène

a) Pression partielle de l'oxygène présent dans l'air

La pression partielle d'un gaz d'un mélange gazeux est définie comme la pression qu'aurait ce gaz s'il était le seul gaz présent dans un volume gazeux.
L'air est constituée de 20.9% d'oxygène, ce qui permet d'en déduire la pression partielle d'oxygène:

$$\frac{1023\times20.9}{100} = 21.2\times10^3 \text{ hPa}$$

La pression partielle d'un gaz en milieu aqueux ou hydro-alcoolique, comme le vin, est égale à la pression qu'aurait ce gaz dans un mélange gazeux à l'équilibre. Ainsi la pression partielle de l'oxygène dans le vin, à 20°C, à pression atmosphérique et avec une pression de vapeur de 24 hPa, est de:

$$(1013-24)\times0.209=188 \text{ hPa (Moutounet et Mazauric, 2001)}$$

b) Concentration de l'oxygène dissous dans le vin

La loi de Henry Permet de calculer la concentration d'oxygène dissous dans le vin, elle a pour expression:

$$P(O_2)=H\times C^*$$

où $P(O_2)$ représente la pression partielle en oxygène, H le coefficient de solubilité qui dépend de la température, de la pression, et de la composition du milieu, et C* la concentration d'oxygène dissous. Pour des gaz peu solubles comme l'oxygène, H est très grand étant donné que la concentration est faible.

Plusieurs auteurs ont mesuré la concentration en oxygène dissous que pouvait contenir un vin. Il en résulte qu'un vin peut dissoudre, à saturation, à 20°C et à pression atmosphérique, une concentration en oxygène de 8.4mg/L, ce qui équivaut à 6mL/L. (Singleton,1987)

Cette concentration en oxygène dissous peut-être influencée par la température (Figure 1). En effet plus la température augmente, plus la concentration en oxygène dissous diminue (Schlapfer et al., 1949)

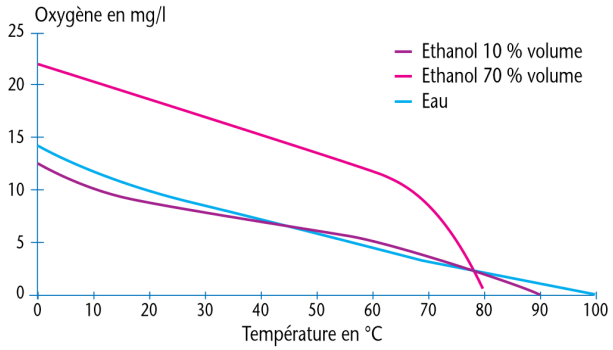


Figure 1: Solubilité de l'oxygène dans les milieux hydroalcooliques en fonction de la température à la pression atmosphérique (Schlapfer et al.,1949)

D'autre part il a été mis en évidence que la teneur en éthanol du vin a également un impact sur la concentration en oxygène dissous (Figure 2). La teneur en oxygène dissous diminue jusqu'à 30% (v/v) en éthanol puis augmente rapidement. D'après Moutounet et Mazauric (2001) la solubilité de l'oxygène dans les vins diminue lorsque la proportion d'éthanol croît, alors que le phénomène s'inverse pour les eaux-de-vie. La présence de solutés dans la phase liquide entraîne une augmentation de la constante d'Henry par rapport à l'eau.

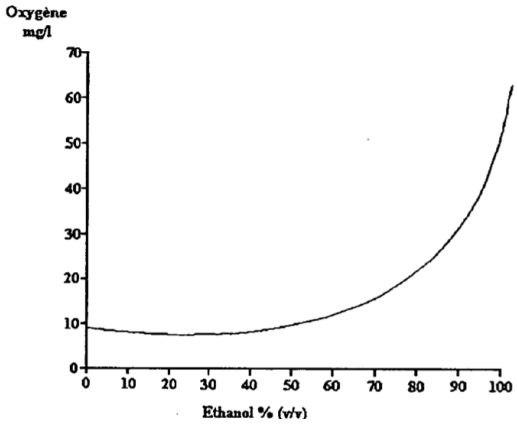


Figure 2: Influence de l'éthanol sur la solubilité de l'oxygène dans des mélanges hydroalcooliques à 20°C et à pression atmosphérique (Moutounet et Mazauric, 2001)

2) Dissolution de l'oxygène dans le vin

L'oxygène se diffuse progressivement dans le vin. La vitesse de dissolution est donnée par la loi suivante:

$$\frac{dc}{dt}=k_1\times a\times(C^*-C_i)$$

où $k_1\times a$ représente le coefficient volumique de transfert de matière, "a" représente la surface spécifique de l'interface gaz liquide exprimée en m^2/m^3, C* représente la concentration de l'oxygène à l'équilibre et C_i représente la concentration initiale dans le vin.
Tous les facteurs qui peuvent conduire à une augmentation de la surface spécifique "a" vont augmenter la vitesse de dissolution de l'oxygène.(Moutounet et Mazauric, 2001)

3) Consommation de l'oxygène

Une fois que l'oxygène est dissous il n'est pas stable dans le vin. Celui-ci réagit avec différents substrats. Il intervient dans les mécanismes de polymérisation des anthocyanes et des proanthocyanidines (Ribereau-Gayon et al.,1998), il participe à l'oxydation des tanins (chimique ou enzymatique), ces oxydations conduisent à la polymérisation des tanins (Waterhouse et Laurie, 2006)ou à des combinaisons avec des arômes. (Blanchard et al, 2004)

Cette consommation d'oxygène est influencée par différents facteurs:

- la température

En effet une augmentation de la température induit une augmentation de la consommation d'oxygène. (Riberau-Gayon, 1931)

- les sels métalliques

Le fer ou le cuivre sont des éléments déterminants dans l'oxydation des moûts et des vins. En effet, l'oxygène n'est pas un oxydant assez fort pour permettre l'oxydation des polyphénols. L'oxydation du fer (Fe^{2+}) entraîne la formation de HO_2^- qui oxyde les polyphénols.

- le degré de condensation des tanins

L'oxygène est rapidement consommé par les vins ayant des tanins avec un faible degré de condensation. (Glories,1978)

- le pH

La consommation d'oxygène est accrue avec l'augmentation du pH. (Singleton, 1987) (Figure 3)

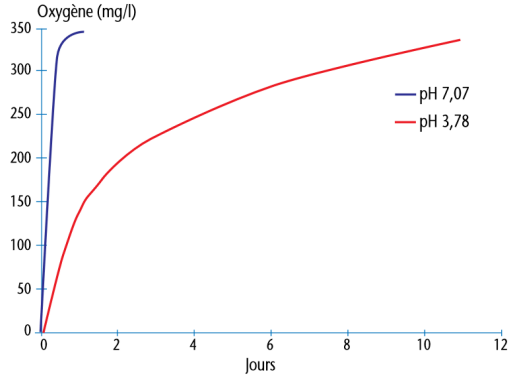


Figure 3: Capacité de consommation cumulée en oxygène d'un vin de Madiran. (Moutounet et Mazauric, 2001)

Bien que la capacité d'absorption d'un vin soit influencée par différents facteurs, celle-ci est toutefois limitée. En effet, elle est de 80mg/L pour les vins blancs et de 800 mg/L pour les vins rouges (Singleton, 1987). Par ailleurs Ribereau-Gayon et al. (1975) ont mis en évidence que la capacité d'absorption des vins rouges est plus rapide que celle des vins blancs. (Figure 4)

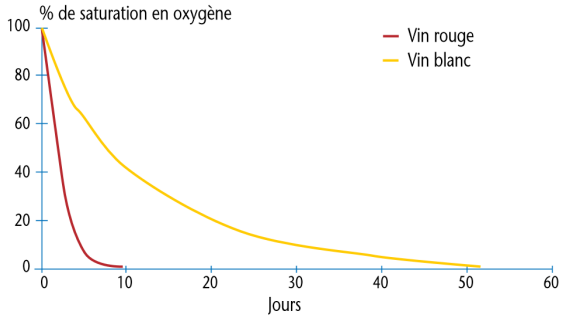


Figure 4: Consommation de l'oxygène après saturation, en fonction du temps. (Moutounet et Mazauric, 2001)

B) Mécanisme d'oxydation

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction qui fait intervenir des échanges d'électrons. Un oxydant sera plus susceptible de capter un électron, tandis qu'un réducteur sera plus susceptible de donner un électron.
L'entrée d'oxygène provoque une réaction d'oxydation car il est capable de capter des électrons: $O_2 + 4H^+ + 2e^- = 2H_2O$.
Toutefois la réaction directe entre l'oxygène et les molécules organiques n'est pas favorable, elle est catalysée par des ions métalliques (Cu^+, Fe^{2+}).

1) Modification de l'intensité colorante via l'oxydation de l'éthanol en éthanal

L'oxygénation du vin est primordiale pour la stabilisation de la couleur et l'augmentation de l'intensité colorante. Il a été constaté qu'une aération induit une diminution des anthocyanes libres tandis que les formes combinées aux tanins augmentent. Ces polymères ont une couleur violette avec un maximum d'absorption à une longueur d'onde de 540 nm. La formation de ces polymères fait intervenir des anthocyanes, des tanins, et de l'éthanal pour

établir un pont éthyle entre les anthocyanes et les tanins (Figure 5). Cet éthanal est formé via l'oxydation de l'éthanol (Ribéreau-Gayon et al., 1998).

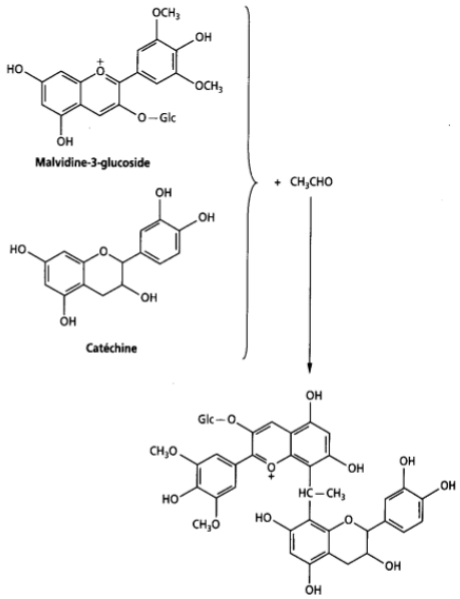


Figure 5: Réaction entre un flavanol et une anthocyane, en milieu acide, en présence d'éthanal (Ribéreau-Gayon et al., 1998)

2) Oxydation des phénols et polyphénols

Il existe deux voies d'oxydations des tanins: enzymatique ou chimique.
La voie enzymatique fait intervenir une polyphénoloxydase (tyrosinase ou laccase) qui oxyde les fonctions alcools des polyphénols en fonction cétone, en présence d'oxygène. (Figure 6)

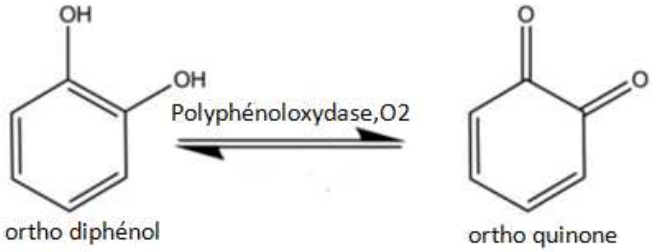


Figure 6: Oxydation enzymatique des phénols

L'acide caftarique et la catéchine sont de bons substrats pour la polyphénoloxydase, en revanche les anthocyanes et les proanthocyanidines sont de mauvais substrats.

La voie chimique aboutit au même produit de condensation, en revanche la réaction est cette fois-ci catalysée par un oxydant (fer ou cuivre). En effet l'oxygène dissous va réagir avec l'oxydant pour former des peroxydes instables, qui vont à leur tour oxyder les polyphénols. (Waterhouse et Laurie, 2006) (Figure 7)

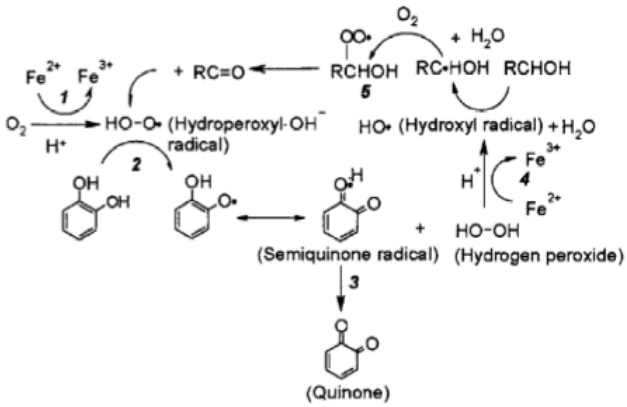


Figure 7: Oxydation chimique des polyphénols (Waterhouse et Laurie, 2006)

En plus de ces phénomènes de condensation, l'oxygène est également responsable de l'auto-oxydation des flavanols. Cette auto-oxydation peut conduire à la formation de monomères via des liaisons biaryle ou biaryle ether entre un noyau A et un noyau B (Figure 8).

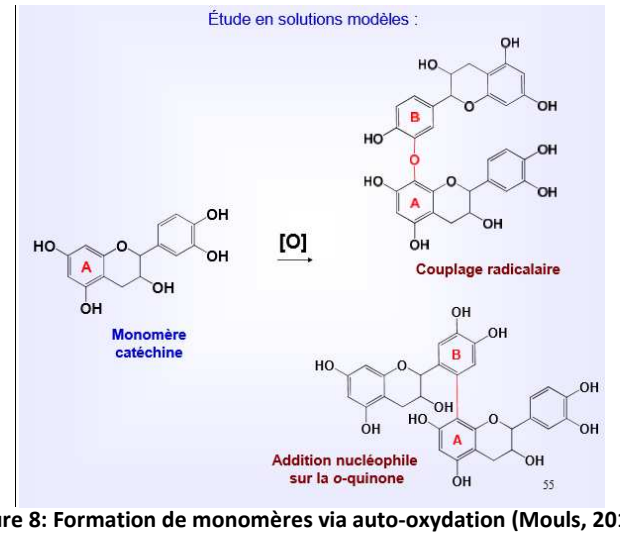


Figure 8: Formation de monomères via auto-oxydation (Mouls, 2015)

D'autre part, cette auto-oxydation peut conduire à la formation de polymères, via des liaisons intramoléculaires (liaison de type A) ou bien intermoléculaires, du même type que celles suggérées lors de la formation de monomères. (Figure 9)

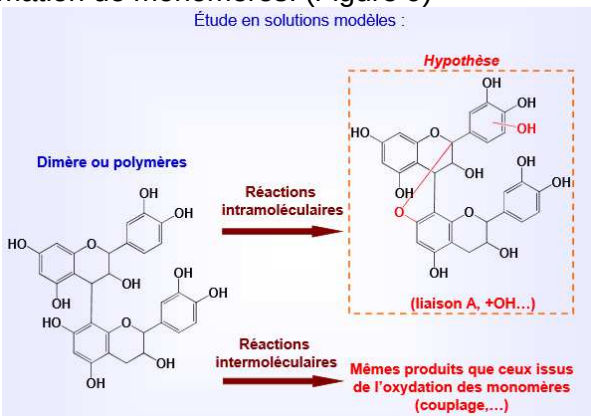


Figure 9: Formation de polymères via auto-oxydation (Mouls, 2015)

3) Pertes d'arômes via la formation des quinones et leur réaction avec les thiols

Comme indiqué ci-dessus l'oxygène intervient dans la formation de quinones ,or celles-ci réagissent avec les thiols, par addition nucléophile, qui induit une diminution de l'arôme fruité. (Blanchard et al 2004)
Par ailleurs, il a également été démontré que la perte d'arôme est proportionnelle à la concentration d'oxygène dissous. (Tableau 1)

Tableau 1: Effet de l'oxygène dissous sur la concentration en thiol (3-mercapto-hexanol, 3MH) (Blanchard et al., 2004)

	1996		1998	
	3 MH (ng/L)	O_2 dissous (mg/L)	3 MH (ng/L)	O_2 dissous (mg/L)
Témoin	2 900	0,2	986	0,1
Echantillon 1	2 400	0,5	896	0,5
Echantillon 2	2 200	2,2	745	2,2
Echantillon 3	1 100	5,5	366	5,7

C) Gestion de l'oxydation

1) Le dioxyde de soufre (SO_2)

En ce qui concerne le vin, le dioxyde de soufre a trois effets, l'un antiseptique en inhibant la croissance des micro-organismes, un second antioxydasique qui inhibe l'action des enzymes d'oxydations et un troisième antioxydant en évitant l'oxydation des composés phénoliques et des arômes.
Cette capacité anti-oxydante est due à la combinaison de l'anhydride sulfureux avec les quinones (Waterhouse et Laurie, 2006) (Figure 10). Ainsi le dioxyde de soufre permet de fixer un niveau d''oxydoréduction suffisamment bas pour favoriser un bon développement des qualités organoleptique au cours de la conservation et du vieillissement.

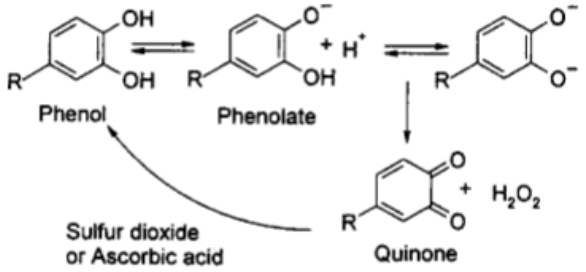


Figure 10: Effet de l'anhydride sulfureux et de l'acide ascorbique sur les quinones (Waterhouse et Laurie, 2006)

2) L'acide ascorbique

L'utilisation de l'acide ascorbique est interdite sur du moût mais pas sur du vin. La caractéristique principale de cette molécule est son côté réducteur. En effet, en présence d'oxygène, l'acide ascorbique réduit celui-ci en peroxyde d'hydrogène, or dans un milieu acide comme le vin, le peroxyde d'hydrogène est un oxydant très puissant qui pourrait conduire à une détérioration importante du vin. On protège le vin de cette action néfaste en y ajoutant du SO_2 qui est préférentiellement oxydé par l'eau oxygénée. (Waterhouse et Laurie, 2006) (Figure 11)

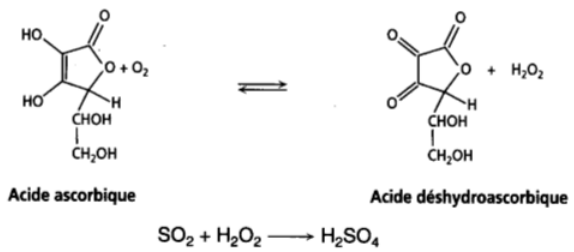


Figure 11: Oxydations des quinones (Waterhouse et Laurie, 2006)

La cinétique d'oxydation de l'acide ascorbique étant très rapide, il empêche la réaction des composés phénoliques ou des arômes, en réagissant avec l'oxygène dès son entrée dans le vin. Ainsi l'oxygène n'a pas le temps de réagir avec les composés du vin puisqu'il est immédiatement réduit en peroxyde d'hydrogène par l'acide ascorbique.

.3) Le glutathion

Le glutathion est un tripeptide (acide glutamique, cystéine, glycine), présent naturellement dans le raisin et le vin. Il joue un rôle important dans la prévention de l'oxydation des phénols du moût tel que l'acide caftarique. En effet, il se combine aux quinones de l'acide caftarique pour former du GRP (Grape Reaction Product), qui est un composé stable et incolore. (Cheynier et al, 1989) (Figure 12)

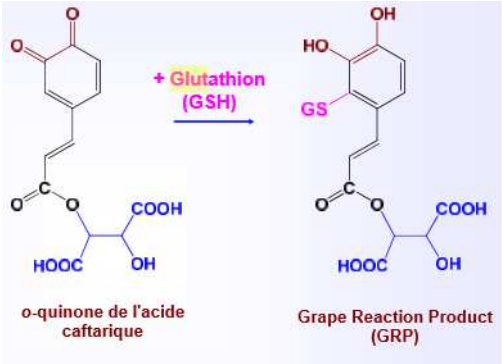


Figure 12 : Réaction d'addition nucléophile du glutathion sur une quinone (Mouls, 2015)

Le glutathion peut également se combiner aves certains thiols, tels que le 3-mercapto-hexanol (3MH), son acétate : l'acétate de 3-mercaptohexanol (A3MH) et la 4-méthyl-mercaptopentanone (4MMP), qui sont des molécules présentes dans les moûts et les vins sous la forme de précurseurs ou de molécules aromatiques. De cette manière, le glutathion protège aussi certains arômes du vin (Dubourdieu et al., 2003).
Ainsi, le glutathion, en plus d'être un bon antioxydant, sert également à la stabilité aromatique des vins

4) Les gaz inertes

Les différents gaz inertes sont: l'argon, l'azote et le dioxyde de carbone. L'utilisation de ces gaz rares a pour but de remplacer l'air atmosphérique, contenant de l'oxygène, par une atmosphère inerte pour l'évolution du vin.
L'avantage du dioxyde de carbone est qu'il a une densité de 1,52 fois celle de l'air, il permet ainsi un balayage limité à une fois. En revanche comme c'est un gaz très soluble, il risque de sur-carbonater le vin.
L'azote, quant à lui, a une densité proche de celle de l'air, il est donc nécessaire de réaliser 3-4 balayages pour atteindre un taux d'oxygène en-dessous de 1%. Par ailleurs celui-ci risque d'assécher, voire de décarbonater le vin.

L'argon quant à lui combine l'avantage de l'azote et du dioxyde de carbone mais son coût reste élevé. En effet, de par sa densité (1,38), un seul balayage est nécessaire De plus, il a été montré qu'un mélange de 20% de CO_2 et de 80% d'Argon n'apporte aucun risque de décarbonatation ou de sur-carbonatation. Il est possible d'obtenir le même taux d'oxygène résiduel qu'avec du CO_2 tout en évitant un risque de sur-carbonatation.(Figure 13)(Renier, 2007)

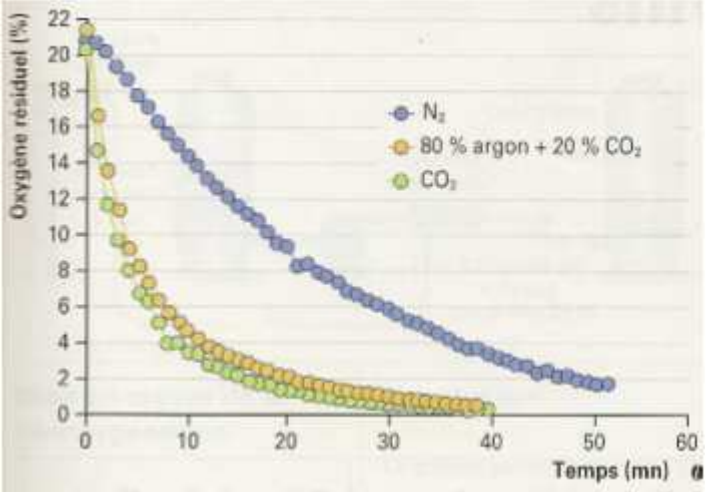


Figure 13: Effet de l'inertage sur l'oxygène résiduel (Renier, 2007)

5) La micro-oxygénation

La micro-oxygénation a pour but de recréer des conditions d'oxydation ménagées en cuve. En effet, le principe est basé sur le fait d'apporter moins d'oxygène que le vin ne peut en consommer, ainsi il n'y aura jamais accumulation d'oxygène dissous.
La micro-oxygénation peut être apportée à différents stades de la vinification, dès la fermentation alcoolique pour apporter la quantité optimale d'oxygène pour le développement des levures, pendant la phase poste fermentaire pour stabiliser la couleur ou, dans le cas qui nous intéresse pendant l'élevage pour permettre une ouverture maximale du vin et éviter la réduction.(Mietton-Peuchot, 2008)

6) L'élevage sur lies

L'élevage sur lies va permettre l'établissement d'un milieu réducteur, où les effets des oxydations vont être tamponnés. En effet, l'ajout de lies va permettre d'abaisser le potentiel d'oxydoréduction car elles agissent comme un agent de réduction puissant. Les lies agissent comme un réducteur puissant qui permet de stabiliser la couleur et de conserver le caractère fruité d'un vin, le vin évolue mais les effets pervers de l'oxydation violente sont limités.(Vivas, Saint-Gricq de Gaulejac, 2000)

II) Matériels et méthodes

Dans cette expérimentation, on cherche à voir l'influence du processus de nettoyage, c'est-à-dire l'influence du temps de passage à la vapeur et l'utilisation de dioxyde soufre ou des UV, mais on cherche également à voir l'influence du type de soutirage, à la canne ou à l'esquive, sur la concentration en oxygène dissous. Il sera également porté une attention particulière sur l'influence de l'âge de la barrique sur cette concentration d'oxygène dissous dans le vin.

A) Protocole

1) Présentation du matériel

Pour réaliser cette étude, 12 barriques de 225L ont été utilisées. Elles proviennent toutes du même tonnelier à savoir Taransaud. Elles sont toutes équipées de deux capteurs CHÊNOX, dispositif permettant de mesurer l'oxygène dissous par oxo-luminescence. Il y a en a un au niveau de la bonde et un au niveau du fond de la barrique (Figure 14). De plus, 6 d'entre elles sont équipées d'un dispositif RedOX-T permettant le suivi du potentiel d'oxydoréduction du vin via une électrode.

Figure 14: Photo de barriques avec leurs différents capteurs

Toutes ces barriques sont équipées avec le même type de bonde, à savoir une bonde en silicone, afin d'assurer le même apport d'oxygène dissous. En effet une bonde bois n'apporte pas autant d'oxygène (28mg/L/an) qu'une bonde en silicone (45mg/L/an) (Vivas et Glories, 1997). De plus les bondes sont positionnées de la même manière à savoir bonde dessus, toujours pour assurer un même apport en oxygène. En effet d'après Vivas et Glories (1997) une bonde placée en position dessus ne laisse pas pénétrer autant d'oxygène (28mg/L/an) qu'une bonde placée sur le côté (36mg/L/an).
Pour assurer un apport identique d'oxygène aux différentes barriques, des différentes modalités, celles-ci proviennent toutes du même tonnelier mais ont également le même grain, la même chauffe et possèdent le même serrage de douelle.
En effet un grain serré n'apporte pas la même quantité d'oxygène (28mg/L/an) qu'un grain grossier (19,5mg/L/an). (Vivas et Glories, 1997)

2) Mise en place des différentes modalités

Lors de cette expérimentation, la modalité témoin correspondra aux barriques ayant subi les processus de nettoyage et de soutirage habituels, c'est à dire un soutirage à l'esquive, un passage à la vapeur pendant 14 minutes puis un passage de 10 minutes à la lampe à UV.
Pour voir l'incidence du temps de passage à la vapeur, 8 barriques ont été passées pendant 14 minutes à la vapeur, et quatre ont été passées pendant 7 minutes à la vapeur également.
Pour voir l'incidence du dioxyde de soufre et des UV, 8 barriques ont été passées 10 minutes à la lampe à UV et quatre barriques ont été méchées à 5g de dioxyde de soufre.
Pour voir l'incidence du soutirage, 10 barriques ont été soutirées à l'esquive et 2 à la canne.
Enfin pour voir l'incidence de l'âge de la barrique, 10 barriques sont neuves (2016) et 2 sont des barriques d'un vin (2014).

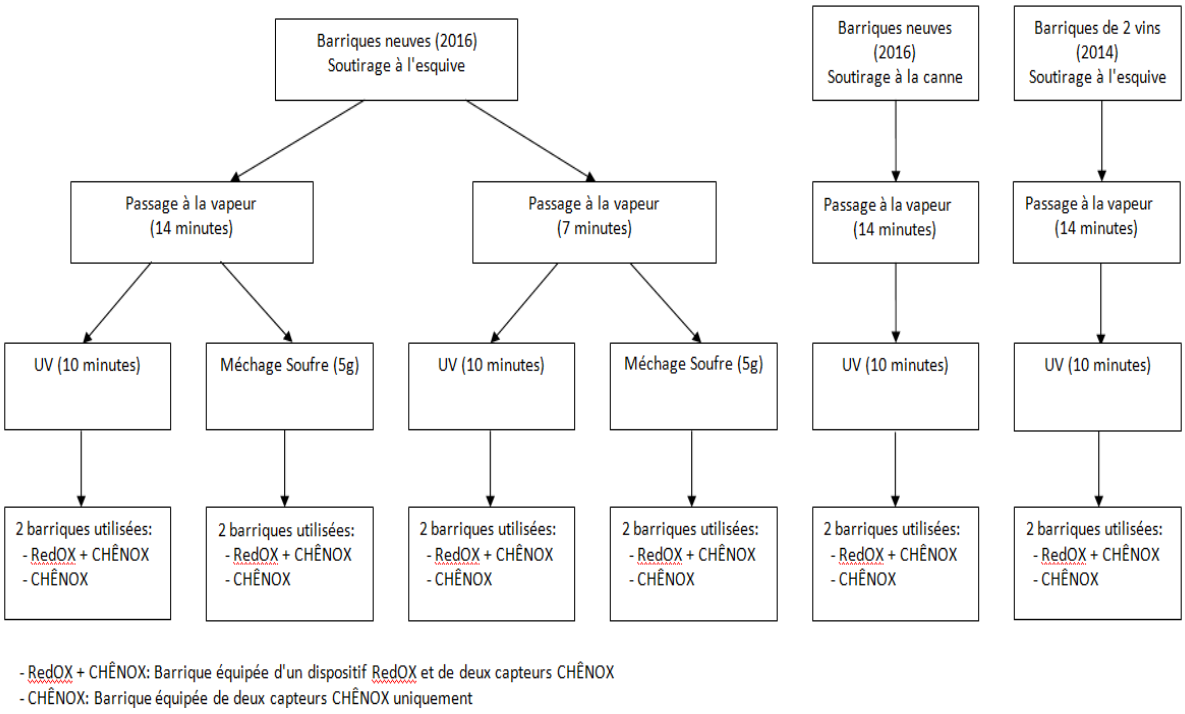


Figure 15: Schéma récapitulatif des différentes modalités

Des mesures d'oxygène dissous et de potentiel d'oxydoréduction ont été réalisées quotidiennement à la même heure. Des analyses du vin de chaque barrique ont été effectuées toutes les deux semaines.

3) Précisions concernant les canne à UV-T et le soutirage

a) Les cannes à UV-T

Les cannes à UV-T sont un nouveau procédé mis en place pour tenter de remplacer l'usage du soufre. Ces appareils ont été mis au point par Chênes et Cie mais sont encore au stade d'étude. (Annexe 1)

Le rayonnement UV est déjà connu dans l'industrie agroalimentaire pour le traitement des liquides et surfaces en contact avec les aliments. Ce traitement a été adapté, validé et testé, par Chênes et Cie pour un usage alternatif à l'ajout de dioxyde de soufre.

La canne UV-T est employée après le nettoyage qui suit chaque soutirage ou à intervalle de temps régulier lors de la conservation des barriques vides entre deux usages.

La figure 16 permet de comparer l'utilisation de la canne à UV-T avec d'autres procédés de désinfection, sur la population de levures Brettanomyces présente sur le bois, à l'intérieur de la barrique.

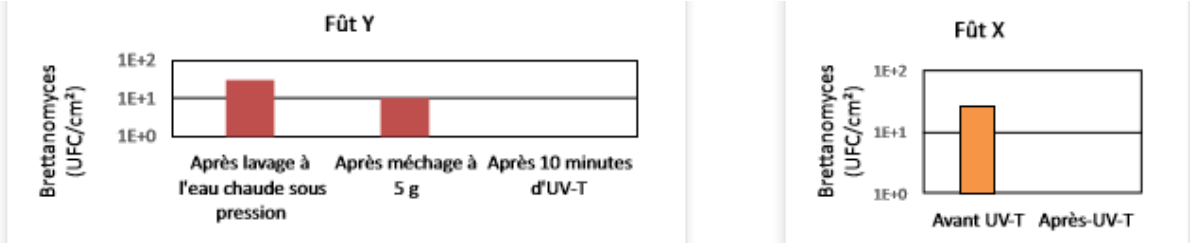


Figure 16: Comparaison de procédés de désinfection sur la populations de levures Brettanomyces (Chênes et Cie, 2016)

b) Les différents soutirages

Le soutirage par l'esquive consiste à laisser couler le vin par le trou d'esquive, par gravité, puis en poussant à l'air comprimé si la barrique se trouve en sol. (Annexe 2) C'est une vieille technique de soutirage, encore utilisée par certains Grands Crus. L'avantage de cette méthode est son intérêt qualitatif. En effet, il a été montré qu'un soutirage à l'esquive apporte 2,7 mg/L d'oxygène dissous tandis qu'un soutirage à la canne apporte 4,8 mg/L d'oxygène dissous. (Desblancs, 2012)

Le soutirage à la canne consiste à se servir d'une pompe pour remonter le lot en cuve puis le redescendre en barriques. Dans ce type de remontage le vin passe par le trou de bonde.(Annexe 3) Le principal avantage de ce type de soutirage est un gain de temps.

B)Détails des détecteurs

1) Mesure de l'oxygène dissous

Il existe différentes méthodes de mesures d'oxygène dissous:

- chimio-physique, qui a pour but d'extraire l'oxygène dissous puis de le mesurer

- chimique, par titrage à l'hydrosulfite de sodium en présence d'indicateur d'oxydoréduction (carmin d'indigo), méthode qui a été mise en place par Ribéreau-Gayon (1931)

- polarographique, en utilisant une électrode de Clark (1956). Cette électrode est composée d'une anode en argent où a lieu la demi-réaction de d'oxydation et d'une cathode en or où a lieu la demi-réaction de réduction. La polarisation de la cathode réduira l'oxygène ce qui générera un courant, proportionnel à l'oxygène dissous, entre l'anode et la cathode

-luminescente, une sonde en fibre optique est placée contre une pastille, en contact avec le vin. Cette sonde envoie une lumière bleue qui fait réagir l'oxygène au contact de la pastille. Une lumière rouge est réémise, proportionnellement à la concentration d'oxygène dissous. (Nomacorc, 2016) (Annexe 4)

Pour des raisons pratiques et budgétaires, la méthode choisie est celle dont était équipé le château, à savoir la méthode par luminescence.

2) Mesure du potentiel d'oxydoréduction (redox)

La mesure du potentiel d'oxydoréduction se fait à l'aide d'un boitier RedOX-T mis au point par Chênes et Cie. Ce boitier est composé d'une électrode qui mesure le potentiel d'oxydoréduction en continu sans avoir à ouvrir la barrique. Cette électrode est reliée à une interface permettant de lire le potentiel mesuré , et par la suite de garder un historique de ces potentiels mesurés.

D'après Barchiesi (2000) un vin aéré a un potentiel redox compris entre 350 et 500 mV, alors qu'un vin réduit a un potentiel redox compris entre 100 et 160 mV.

C) Échantillonnages et analyses

Les analyses ont été effectuées après des manipulations qui entrainent une variation d'oxygène dissous, c'est à dire à l'entonnage, le 11 mai, après les ouillages, réalisés le 8 juin, le 27 juin, le 13 juillet, le 25 juillet, le 8 août, le 24 août et le 7 septembre et après le soutirage, le 25 juillet.

Les paramètres analysés sont les suivants: le titre alcoométrique volumique, l'acidité totale, l'acidité volatile, le pH, le SO_2 libre, l'indice des polyphénols totaux (IPT), les anthocyanes, la capacité anti-oxydante et l'activité microbienne.

Le titre alcoométrique volumique, l'acidité totale, l'acide volatil, le pH sont mesurés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier. Pour rappel, ce procédé est basé sur l'absorption d'un rayonnement par l'échantillon concerné.
La spectroscopie infrarouge est basée sur le fait que les molécules absorbent des fréquences qui sont caractéristiques de leur structure.
Chaque liaison de la molécule possède une énergie de transition, qui correspond à la fréquence de la radiation absorbée. Ainsi le spectre infrarouge qui en résulte permet d'identifier les liaisons de la molécule.

Le SO_2 libre est mesuré via la méthode de Ripper (1892), c'est à dire un dosage du dioxyde de soufre par l'iode en milieu acide.

L'indice de polyphénols totaux et les anthocyanes sont mesurés par la méthode CASV (Dupuch, 1998). Cette méthode consiste à prendre un échantillon de vin puis de réaliser une dilution au 1/100ème avec de l'eau distillée pour les IPT et une dilution au 1/20ème avec le l'acide chloridrique à 1% pour les anthocyanes. Puis, ces dilutions sont passées au spectrophotomètre.

L'activité microbienne est surtout centrée sur le développement des populations de levures Brettanomyces en dénombrant les populations par filtration sur milieu de culture gélosé, ainsi que par la mesure de la concentration de phénols volatils des lots. Il est important de noter qu'une analyse de la présence de levures Brettanomyces et de bactéries acétiques a été faite sur le bois de la face intérieure de chaque barrique avant remplissage. Les résultats ont montré qu'aucune présence de levures Brettanomyces ou de bactéries acétiques n'a été détectée. (Figure 17)

N° Essai	N° de fût	Modalité	Dénombrement Brettanomyces (UFC/cm²)	Dénombrement Bactéries Acétique (UFC/cm²)
1	1461940	VAPEUR + UV	ND	ND
2	1461961	VAPEUR + UV	ND	ND
3	1622526	VAPEUR + UV	ND	ND
4	1622525	VAPEUR + UV	ND	ND
5	1622523	VAPEUR + UV SOUTIRAGE CANNE	ND	ND
6	1622556	VAPEUR + UV SOUTIRAGE CANNE	ND	ND
7	1622530	VAPEUR + MECHAGE 5G	ND	ND
8	1622532	VAPEUR + MECHAGE 5G	ND	ND
9	1622522	VAPEUR/2 + UV	ND	ND
10	1622553	VAPEUR/2 + UV	ND	ND
11	1622558	VAPEUR/2 + MECHAGE 5G	ND	ND
12	1622557	VAPEUR/2 + MECHAGE 5G	ND	ND

UFC : Unité Formant Colonies ND : Non Détecté = < 1 UFC/100 cm²

Figure 17: Mise en avant de l'état sanitaire des barriques avant entonnage

La capacité antioxydante est mesurée via la CAOX®, qui est une technique électrochimique, mise au point par Chênes et Cie. Elle permet de mesurer les intensités de courant, proportionnelles aux teneurs d'antioxydants présents à la surface du bois ou dans le vin. Cette méthode découle de l'intégration d'un voltamogramme sur une plage de potentiels précis. (Figure 18)

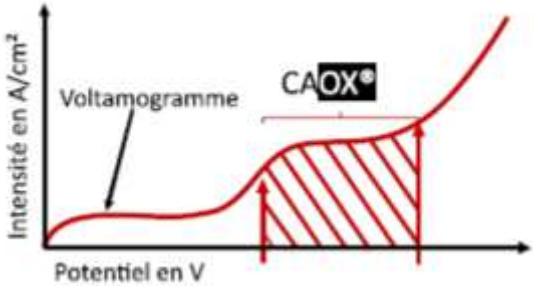


Figure 18: Principe de détermination de la capacité antioxydante (Chênes et Cie, 2016)

Cette quantité d'électricité est directement liée à la concentration de composés oxydables dans le vin. Plus elle est élevée, plus le vin aura la capacité de résister à l'oxydation.

III) Résultats et discussions

A) Résultats des mesures CHENOX et RedOX-T

1) Evolution générale des concentrations d'oxygène dissous

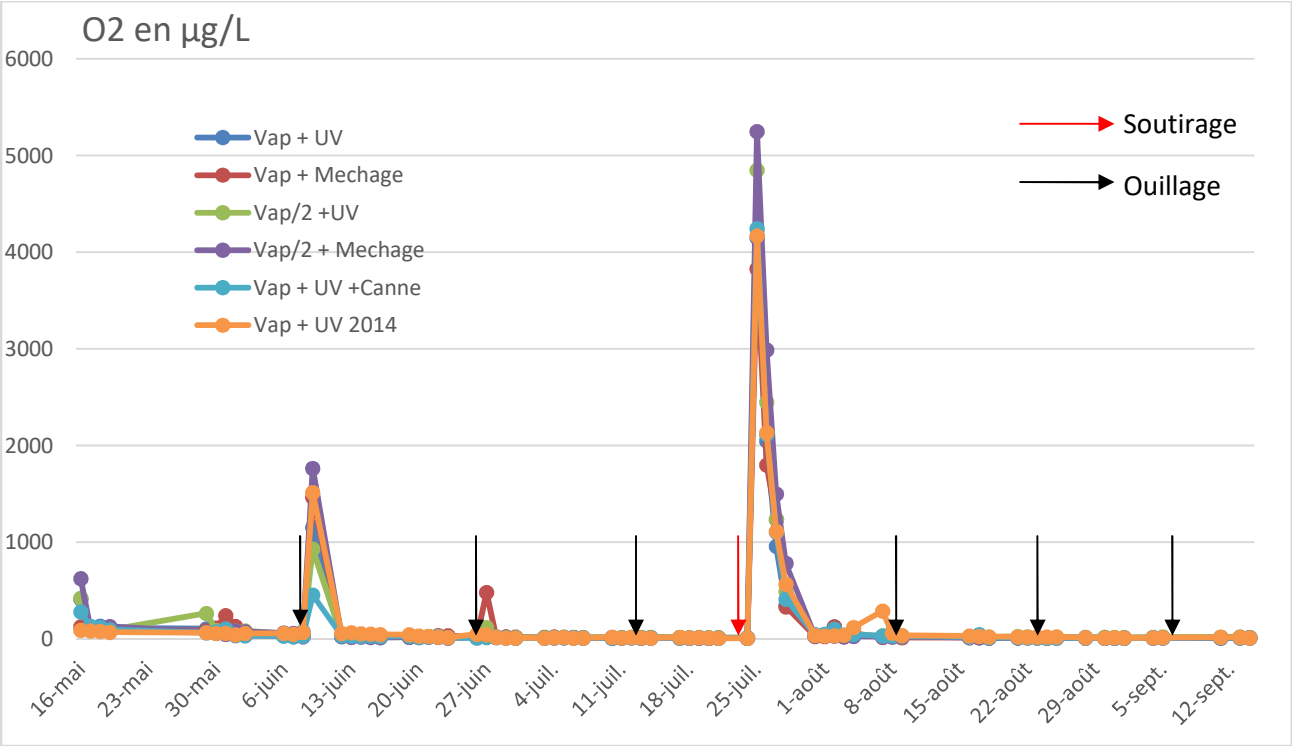


Figure 15: Evolution des concentrations en oxygène au niveau de la bonde, au cours du temps, suivant les différentes modalités

Comme dit précédemment, le vin a été entonné le 11mai 2017. Par ailleurs avant le soutirage, les modalités "Vap + UV" et "Vap + UV + Canne" sont sensiblement identiques. Ce n'est qu'à partir de la date du soutirage que ces deux modalités ne pourront plus être considérées comme identiques.

Premièrement on peut constater une augmentation de l'oxygène dissous après le premier, puis le deuxième ouillage, qui n'est pas présent lors du troisième ouillage, ni sur les ouillages qui ont suivi le soutirage. Le ouillage étant réalisé par la même personne et de la même manière, c'est à dire avec un pistolet d'ouillage qui ne plonge pas dans le liquide. Vu que le pistolet n'est pas plongé dans le vin, il y a brassage de celui-ci et apport d'oxygène. Mais même s'il y a un apport d'oxygène celui-ci reste constant. Ce n'est donc pas ce paramètre qui explique les différences de concentration d'oxygène dissous observées lors des ouillages.

Ce qui peut expliquer ces augmentations, c'est une corrélation entre le brassage du vin et l'humidité à l'intérieur des barriques. En effet, toutes ces barriques ne contenaient pas de vin avant d'y incorporer celui de l'expérimentation. Les douelles y étaient donc sèches à l'intérieur. En ajoutant du vin à une barrique, les douelles s'en imprègnent jusqu'à saturation. Il est donc normal que le volume de vin apporté lors du premier ouillage soit plus conséquent

que celui apporté lors du troisième ouillage vu que les douelles y sont maintenant saturées en vin. Etant donné que le volume de vin à apporter lors du premier ouillage est plus conséquent que celui à apporter lors du troisième ouillage, le volume de vin brassé sera plus important lors du premier ouillage que lors du troisième. Il y aura donc plus d'oxygène dissous lors du premier ouillage que lors du troisième.

Deuxièmement, on peut observer que l'oxygène dissous est plus important après un soutirage (4-5mg) qu'après un ouillage. Ce qui semble logique vu que la totalité du vin est brassé. Il y a donc un apport d'oxygène plus conséquent.

En revanche en ce qui concerne l'analyse des résultats des différentes modalités entre elles, il n'y a aucune différence significative. Aucun processus de nettoyage, aucune méthode de soutirage, pas même l'âge des barriques, n'influencent, de manière générale, la concentration d'oxygène dissous dans le vin.

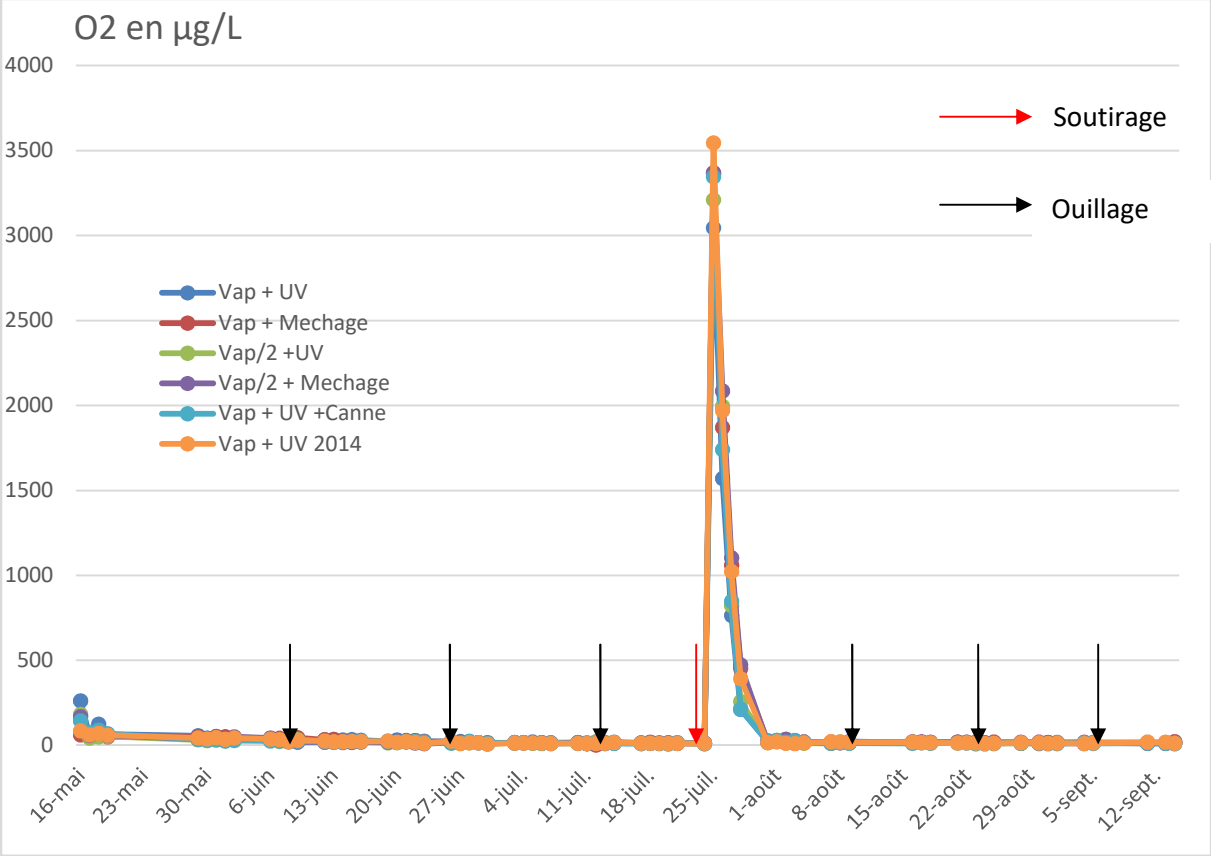


Figure 20: Evolution des concentrations en oxygène au niveau du fond de la barrique, au cours du temps, suivant les différentes modalités

Contrairement au graphique précédent, on n'observe pas une augmentation de l'oxygène dissous lors du premier et second ouillage. En effet bien que la concentration en oxygène dissous soit plus importante au niveau de la bonde, celui-ci est consommé par le vin avant qu'il n'arrive au niveau du fond de la barrique.

En revanche, comme au niveau de la bonde, on peut observer que la concentration en oxygène dissous est beaucoup plus importante après un soutirage (2,5-3,5mg), qu'après un ouillage. Cette observation peut s'expliquer par le fait que tout le vin est transvasé, ainsi même le fond de la barrique comportera une concentration d'oxygène dissous plus importante.

Il est également intéressant d'observer que les concentrations en oxygène dissous, après soutirage, au niveau des différents fonds de barrique sont moins importantes qu'au niveau des bondes. On peut l'expliquer par le fait que le vin en surface, au niveau de la bonde, reste plus longtemps en contact avec l'air environnant que le vin au niveau du fond de la barrique. Ainsi l'air continue d'échanger de l'oxygène avec le vin au niveau de la bonde alors qu'il ne le fait plus au niveau du fond de la barrique.

Même remarque concernant la comparaison des modalités, il n'y a aucune différence significatives en ce qui concerne l'évolution de la concentration d'oxygène dissous dans le vin, entre les différentes modalités.

2) Comparaison affinée des concentrations d'oxygène dissous après soutirage

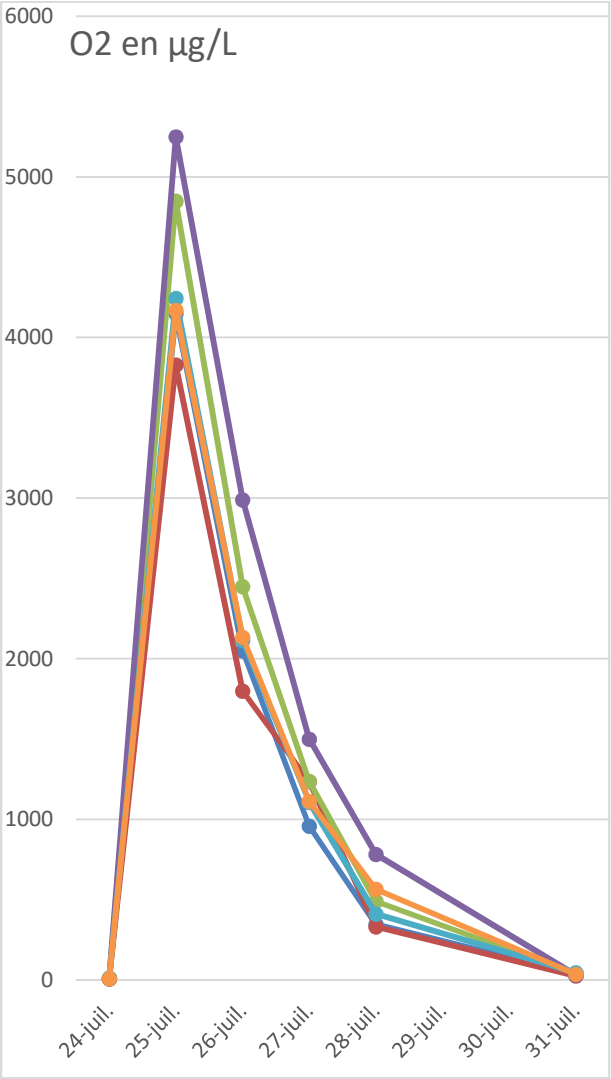


Figure 21: Evolution des concentrations en oxygène au niveau de la bonde, après soutirage, suivant les différentes modalités

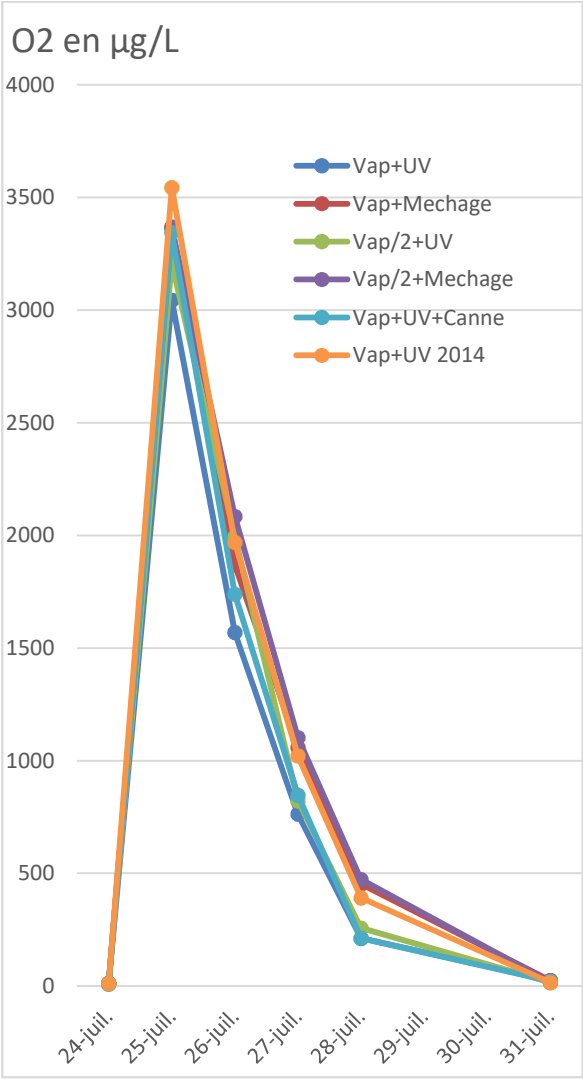


Figure 22: Evolution des concentrations en oxygène au niveau du fond de la barrique, après soutirage, suivant les différentes modalités

Pour rappel le soutirage a eu lieu le 24 juillet.

Au niveau de la bonde on peut observer que ce sont les modalités "Vap/2+UV" et "Vap/2+Mechage" qui ont les concentrations en oxygène dissous les plus élevées. Par ailleurs en ce qui concerne les vitesses de consommation de l'oxygène de ces deux

modalitées, on peut constater que la concentration en oxygène dissous diminue rapidement et rattrape les valeurs des autres modalités au 31/07.
En revanche ces différences de concentration ne sont pas significativement différentes au niveau du fond de la barrique. En effet toutes les modalités ont quasiment les mêmes concentrations en oxygène dissous.

Il serait donc possible de dire,qu'au vu des résultats, le processus de désinfection qui consiste à passer la barrique à la vapeur pendant 7 minutes (Vap/2), induit une augmentation de la concentration en oxygène dissous au niveau de la bonde, c'est-à-dire au niveau de la surface du vin, mais pas en profondeur. Il est également important de dire que cette observation n'est valable que peu de temps après un soutirage et ne peut être généralisable à toute la période d'élevage.

3) Evolution du potentiel d'oxydoréduction (redox)

L'évolution complète du potentiel redox se trouve en Annexe 5.
Pour des soucis de lisibilité et de compréhension il ne sera indiqué que l'évolution du potentiel redox ente le 21 et le 31 juillet, c'est-à-dire avant le soutirage.

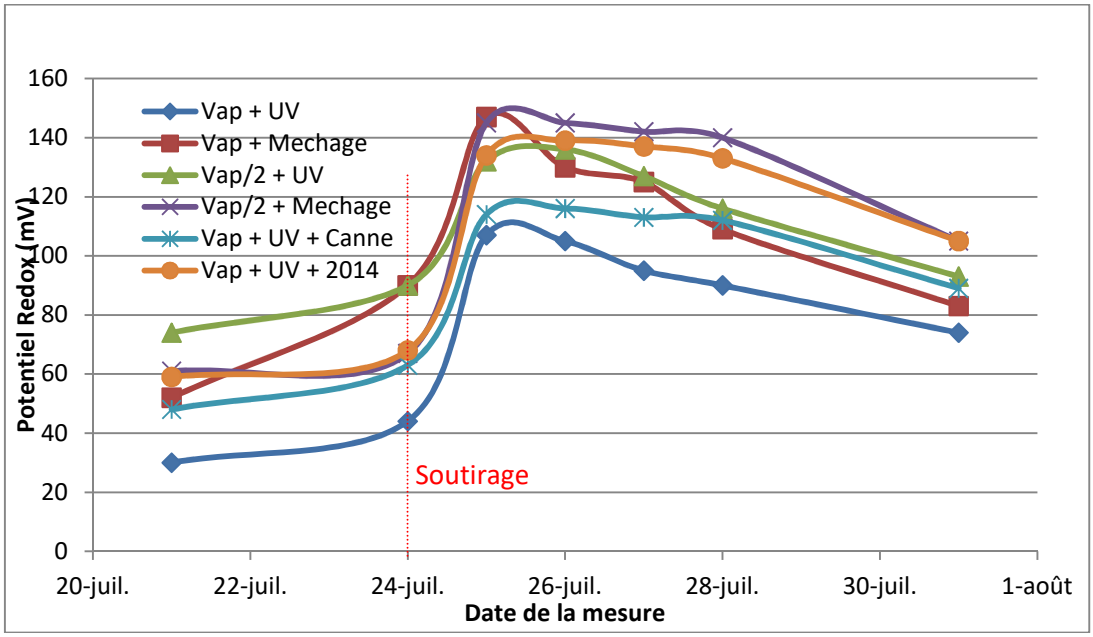


Figure 23: Evolution des potentiels d'oxydoréduction après soutirage, suivant les différentes modalités

L'opération de soutirage a pour effet une nette augmentation du potentiel redox. Ceci est assez logique, étant donné que la quantité d'oxygène apportée lors de cette aération est importante , d'où l'augmentation du potentiel d'oxydoréduction.

Au vu des résultats, les modalités qui indiquent les oxydations les plus importantes sont les modalités "Vap + Mechage" et "Vap/2 + Mechage". Elles atteignent toutes les deux des potentiels de 140mV. Il est donc envisageable de dire que le fait de mécher les barriques augmente la sensibilité à l'oxydation du vin contenu dans celles-ci.

Par ailleurs les modalités qui indiquent les oxydations les moins importantes sont les modalités "Vap + UV" et "Vap + UV + Canne". La modalité "Vap+UV+2014" a subi une oxydation plus poussée que "Vap + UV" et "Vap + UV + Canne". Ainsi on peut dire que le fait d'avoir des barriques neuves, de les passer à la vapeur, et à l'UV diminue leur oxydation.

Par ailleurs en ce qui concerne les modes de soutirage, on peut constater que le soutirage à l'esquive oxyde moins le vin que le soutirage à la canne. Cela s'explique par le fait que le vin est moins brassé lorsqu'il est soutiré à l'esquive que lorsqu'il est soutiré à la canne.

En résumé de la partie, il a été observé que la quantité d'oxygène apportée lors d'un soutirage est plus importante que celle apportée lors d'un ouillage. De plus, lors des premiers ouillages la concentration en oxygène dissous est plus importante en surface qu'en profondeur du vin.
En revanche aucun processus de désinfection, aucun processus de soutirage pas même l'âge des barriques n'a eu d'incidence sur la concentration en oxygène dissous.
En revanche il a pu être montré que le processus de désinfection qui consiste à passer les barriques à la vapeur 7 minutes induit, après un soutirage, une augmentation de l'oxygène dissous au niveau de la bonde .
En ce qui concerne le potentiel d'oxydoréduction, le fait de mécher les barriques augmente la sensibilité à l'oxydation du vin, tandis qu'un passage aux UV rend le vin moins sensible aux phénomènes d'oxydation. De plus les barriques neuves sont moins sensible à l'oxydation que les barriques d'un vin. Ces trois remarques ne sont valables que peu de temps après le soutirage, elles ne sont pas généralisables à toute la période d'élevage.
Par ailleurs le soutirage à l'esquive oxyde moins le vin que le soutirage à la canne.

B) Résultat d'analyse des échantillons réalisés en collaboration avec un laboratoire

Il a été montré l'impact des différentes modalités sur la concentration en oxygène dissous et sur le potentiel redox. Il est maintenant intéressant de voir l'impact de ces différentes modalités sur les différents paramètres du vin.

1) Evolution de la concentration en phénols volatils

La concentration en phénols volatils (4-ethylphénol, 4-ethylgaïacol), qui apporte des notes animales ou de cuir au vin, est corrélée avec le développement des levures Brettanomyces. En effet un développement important de cette levure induira une augmentation de la concentration en phénols volatils du vin.(Chatonnet et al., 1990)

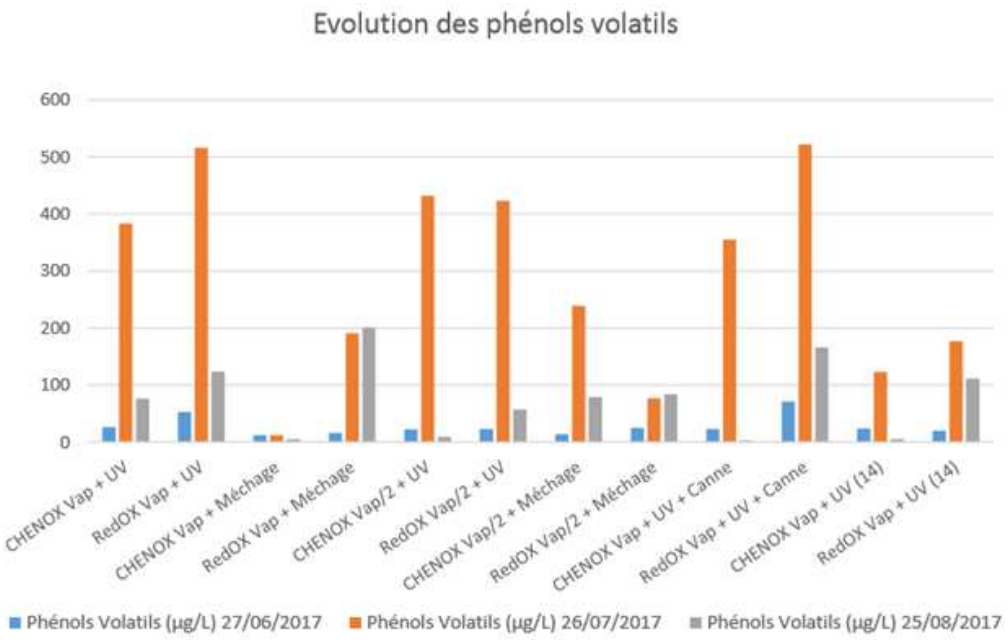


Figure 24: Evolution des phénols volatils pour chaque modalités

On peut constater que pour chaque modalité la concentration en phénols volatils est inférieure à 100 µg/L au 27/06. En revanche à partir du 26/07 les concentrations en phénols volatils augmentent, exceptées celles de la modalité CHENOX Vap + Méchage. Puis la concentration diminue à nouveau. L'augmentation des phénols volatils est due à une augmentation de l'activité des levures Brettanomyces. La diminution observée entre le 26 et le 27 s'explique par l'ajout de dioxyde de soufre, c'est-à-dire l'incorporation de 2 pastilles de 2 g de méta-bisulfite. De plus les modalités ont également été traitées au chitosane, molécule permettant d'abaisser le seuil de détection des levures Brettanomyces.

Le chitosane est un polysaccharide dérivé de la chitine. Il empêche le développement de levures Brettanomyces, d'une part en interagissant avec la membrane cellulaire, qui provoque une réaction de stress et la mort de la cellule, d'autre part en agissant sur le potentiel membranaire, de cette manière les transferts entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule sont bloqués et la cellule finit par sédimenter dans les lies (Raafat et al., 2008)

Les modalités ayant les concentrations les plus faibles en phénols volatils sont celles qui ont subi un méchage à 5g de dioxyde de soufre. Ce méchage a laissé du dioxyde de soufre résiduel dans la barrique, ainsi la quantité totale de soufre incorporée dans le vin est la somme de celle apportée par le soufre soluble, plus celle apportée par le soufre combustible. Ainsi les barriques méchées contiennent plus de dioxyde de soufre que les autres modalités, ce qui leur apportent une protection plus grande vis-à-vis du développement de levures Brettanomyces, d'où les concentrations en phénols volatils plus faibles que les autres modalités.

En ce qui concerne les modalités ayant des barriques 2014, on peut constater qu'elles aussi ont des concentrations en phénols volatils plus basses que les autres modalités, pourtant celles-ci non pas eu de désinfection avec un méchage à 5g. En revanche elles ont un historique de traitement que les autres modalités, qui sont passées à l'UV n'ont pas. En effet au cours de son utilisation cette barrique a déjà été méchée plusieurs fois, avant entonnages, après soutirages, après remontée en cuve. Ces différents méchages ont très certainement laissé des quantités de soufre dans les douelles de la barrique

Ainsi on peut dire que les modalités, qui sont composées de barriques neuves et qui ont subi un processus de désinfection aux UV, ont un développement de levures Brettanomyces plus important que des modalités composées de barriques d'un vin ou ayant subi un processus de nettoyage par méchage au soufre.

2) Evolution de la concentration en dioxyde de soufre libre

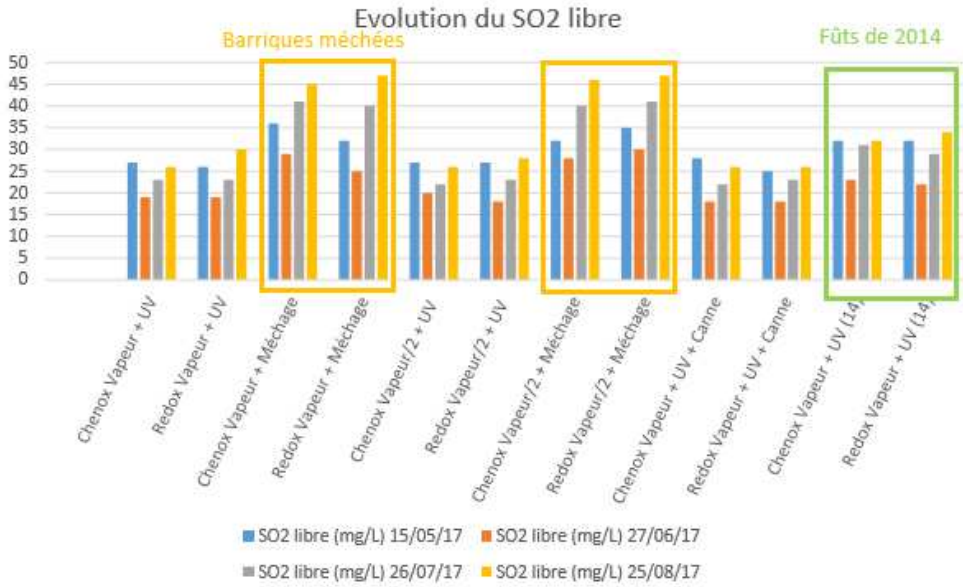


Figure 25: Evolution du dioxyde de soufre libre de chaque modalités

On peut constater ,que pour chaque modalité, le dioxyde de soufre libre diminue au 27/06, puis augmente à nouveau. Cette diminution peut être liée à une augmentation de l'activité des levures Brettanomyces. L'augmentation des concentrations en SO2 à partir de cette date est due à un ré-ajustage de celui-ci. En effet il a été ajouté 4 g de méta-bisulfite effervescent dans chaque barrique.

On peut constater que les modalités qui ont le plus de dioxyde de soufre libre sont les modalités qui ont été méchées. De manière logique la concentration en SO2 libre est plus élevé dans les barriques méchées que dans celles passées à l'UV comme expliqué dans la partie ci-dessus.

De plus, on peut observer que les barriques 2014 ont une concentration en dioxyde de soufre légèrement supérieure aux autres modalités passées à l'UV, comme expliqué ci-dessus, cela est dû à leur historique de nettoyage.

3) Evolution de la capacité anti-oxydante

Pour aider à l'interprétation de la capacité anti-oxydante, le tableau ci-dessous indique la valeur moyenne, médiane, maximale et minimale observé sur des vins similaires. Ces valeurs sont issues de la base de données de Chênes et Cie.

Tableau 2: Valeurs de référence pour la capacité antioxydante (Chênes et Cie, 2016

	Capacité antioxydante(A/cm^2)
Moyenne	3,22E-05
Max	6,12E-05
Min	1,88E-05
Médiane	3,08E-05

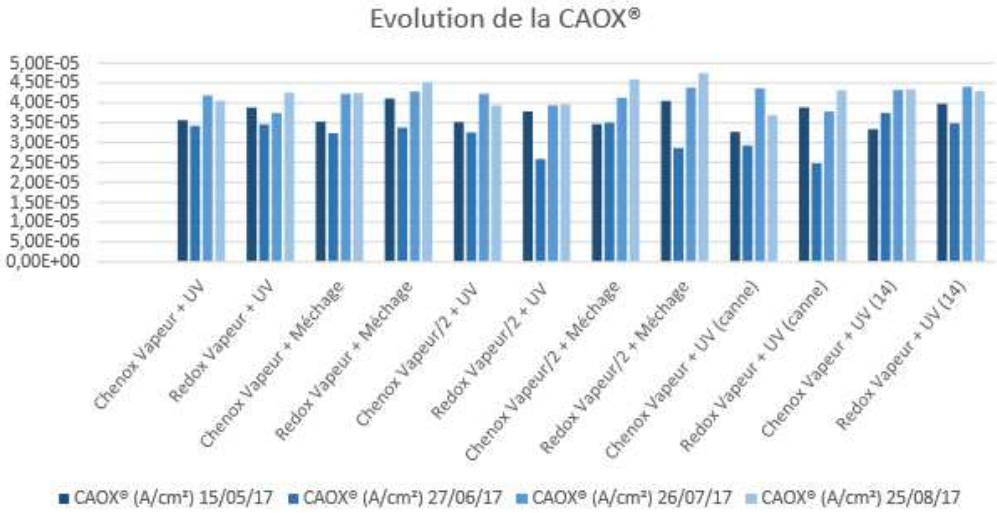


Figure 26: Evolution de la capacité anti-oxydante de chaque modalités

Les capacités antioxydantes de chaque modalité ont fluctué au cours du temps. Les diminutions peuvent s'expliquer par un apport d'oxygène dans la barrique, comme lors d'un ouillage, qui a eu lieu peu de temps avant la prise d'échantillons. Néanmoins, on peut observer que les capacités antioxydantes mesurées sont au dessus de la moyenne établie par Chênes et Cie, ce qui indique un bon potentiel de garde.

En revanche il est difficile d'établir des différences entre les différentes modalités. Ce qui indique que la capacité antioxydante, c'est-à-dire le potentiel de garde, n'est pas influencé par le processus de désinfection, de soutirage ou encore l'âge des barriques.

4) Autres analyses effectuées au château

Toutes les figures concernant les analyses réalisées au château se trouvent en Annexe.

Le titre alcoométrique volumique TAV (Annexe 6) a fluctué au cours du temps entre 12,6% et 13,2%. On peut observer une diminution remarquable du TAV de chaque modalités au 8 août. Cette diminution peut s'expliquer par un souci du matériel d'analyse à cette date précise. En revanche concernant la comparaison des modalités entre elles, on peut observer qu'il n'y a aucune différence significative.

Concernant l'acidité totale (Annexe 7) celle-ci se situe entre 3,2 et 3,35 g/L d'acide sulfurique. Bien que les mesures indiquent de temps en temps des écarts d'acidité totale, ces écart sont de l'ordre de 0,1 g/L d'acide sulfurique, ce qui est trop faible pour pouvoir indiquer une différence significative.

Concernant le pH (Annexe 8) celui-ci est compris entre 3,76 et 3,82, comme pour l'acidité totale on peut observer des écarts entre les modalités, mais les écarts les plus espacés ne correspondent qu'à une différence de 0,4. Il est donc également difficile de pouvoir dire que ces écarts représentent une différence entre les modalités.

Concernant l'indice des polyphénols totaux (Annexe 9), l'absorbance, à 280 nm, se trouve entre 70 et 100 de potentiel phénolique total et aucune modalité ne se distingue par rapport à une autre.

En ce qui concerne les anthocyanes (Annexe 10), l'absorbance à 520nm, se trouve entre 550 et 720 de potentiel phénolique en anthocyanes mais encore une fois aucune modalité ne se distingue par rapport à une autre.

Enfin, en ce qui concerne l'acidité volatile (Annexe 11), elle se situe entre 0,3 et 0,38 g/L, mais aucune modalité n'a d'influence sur celle-ci.

En résumé de la partie, il a été observé que les barriques méchées à 5g de dioxyde de soufre inhibent mieux le développement des levures Brettanomyces, que les barriques passées à l'UV, de plus une barrique d'un vin qui est passée aux UV, mais qui a un historique de méchage, inhibe également mieux le développement de levures Brettanomyces qu'une barrique neuve passée aux UV.
Il en est de même pour les concentrations de dioxyde de soufre libre. En effet à ajout initiale égal de dioxyde de soufre entre toutes les modalités, les modalité méchées, ainsi que celles comportant une barrique d'un vin, ont des concentrations en dioxyde de soufre libre plus importantes que les autres modalités.
Pour finir, aucune modalité n'a d'influence particulière sur la capacité antioxydante, le titre alcoométrique volumique, l'acidité totale, le pH, l'acidité volatil, l'indice des polyphénols totaux et les anthocyanes.

C) Discussion

1) Comparaison des résultats avec les travaux existants

En première partie, il a été observé qu'un soutirage apporte plus d'oxygène qu'un ouillage. Cette observation est en accord avec les travaux de Vivas (1999), qui a observé la même chose et l'a même quantifié. En effet, il a montré qu'un soutirage avec aération apporte en moyenne 5 mg/L d'oxygène, qu'un soutirage sans aération apporte en moyenne 3mg/L d'oxygène et qu'un ouillage apporte en moyenne 2,5 mg/L d'oxygène.

Par ailleurs, il y a également été observé que le processus de méchage des barriques augmentait la sensibilité du vin vis-à-vis de l'oxydation tandis que le processus de désinfection par les UV limitait cette sensibilité, mais il a également été observé que des barriques neuves étaient moins sensibles à l'oxydation que des barriques d'un vin, or Vivas et Glories (1997) ont montré l'inverse. En effet, d'après leurs travaux une barrique neuve laisse pénétrer 28 mgO_2/L/an tandis qu'une barrique usagée laisse pénétrer 10mgO_2/L/an. Il faudrait donc idéalement reproduire cette expérience, avec peut être plus d'échantillons, pour voir si on obtient les mêmes résultats.

Enfin le fait que le soutirage à l'esquive apporte moins d'oxygène que le soutirage à la canne est en accord avec les observation faites par Desblancs (2012),en partie II.

2) Point à améliorer ou à envisager

Pour commencer il serait déjà intéressant de pouvoir refaire cette expérience pour bien confirmer les résultats obtenus lors de cette étude, avec un vin qui s'en approche, le même tonnelier, le même type de barriques.

Ensuite il serait possible de changer de terroir, voire de région, de cépage également. En effet d'après Vivas (2014) certains cépages sont plus réceptifs, vis-à vis de l'oxygène, que d'autres, cela dépend de leurs niveaux de polymérisation de tanins. Par exemple, les baies de malbec, syrah et de cabernet sauvignon possèdent peu de tanins avec de faibles degrés de polymérisation, ils sont donc moins "réceptifs".

Autres paramètres qu'il serait judicieux de faire varier: le grain des barriques, le type de bonde (silicone, bois, verre), la position des bondes(dessus ou sur le côté), le serrage des

douelles. Il a déjà été montré que tous ces paramètre avaient une influence sur l'oxygène dissous mais il serait intéressant de voir les résultats qu'il peut y avoir en corrélant ces paramètres avec les processus de désinfection et de soutirage

Par ailleurs, il a été montré qu'un processus de désinfection, qui consiste à passer la barrique à la vapeur pendant 7 minutes induit une augmentation de l'oxygène dissous au niveau de la bonde juste après soutirage. Il serait intéressant de voir l'effet d'un temps de passage plus court, 3 minutes par exemple, ou d'un temps de passage intermédiaire, 10 minutes par exemple sur la concentration en oxygène dissous.

Conclusion

En conclusion, il a été retracé en première partie les impacts que pouvaient avoir l'oxygène sur le vin ainsi que les leviers d'action qui pouvaient en limiter les effets, puis en deuxième partie les différents matériels et méthodes qui ont été employés. Pour rappel, dans cette expérimentation on cherche à montrer l'influence du processus de nettoyage, c'est-à-dire l'influence du temps de passage à la vapeur et de l'utilisation de dioxyde soufre ou des UV, mais on cherche également à montrer l'influence du type de soutirage, à la canne ou à l'esquive, sur la concentration en oxygène dissous. Il sera également porté une attention particulière sur l'influence de l'âge de la barrique sur cette concentration d'oxygène dissous dans le vin.

Concernant cette étude, il a été montré que le processus de désinfection, qui consiste à passer la barrique à la vapeur pendant 7 minutes, induit une augmentation de la concentration en oxygène dissous plus importante que pour les autres modalités. Mais cette augmentation est localisée dans le temps et dans l'espace. En effet cette augmentation n'a lieu qu'à la surface du vin, et qu'après un soutirage.

En ce qui concerne les potentiels d'oxydoréduction, qui est une mesure indirecte de l'oxygène dissous, il a été montré que, lors d'un soutirage, le fait de mécher les barriques augmente la sensibilité du vin à l'oxydation. Ensuite il a également été montré que, lors d'un soutirage, le fait de mettre le vin dans des barriques neuves, et de les passer à la vapeur et à l'UV, diminue l'oxydation de celui-ci. Enfin il a été montré que, lors d'un soutirage, le fait de soutirer le vin à la canne l'oxyde plus que s'il l'avait été à l'esquive.

Enfin concernant l'impact des différents processus sur les autres éléments du vin, il a été montré que les barriques méchées à 5g de dioxyde de soufre inhibent mieux le développement des levures Brettanomyces, que les barriques passées à l'UV, de plus une barrique d'un vin qui est passée aux UV, mais qui a un historique de méchage, inhibe également mieux le développement de levures Brettanomyces qu'une barrique neuve passée aux UV.
Il en est de même pour les concentrations de dioxyde de soufre libre. En effet, à ajout initial égale de dioxyde de soufre entre toutes les modalités, les modalité méchées, ainsi que celles comportant une barrique d'un vin, ont des concentrations en dioxyde de soufre libre plus importantes que les autres modalités.
Pour finir aucune modalité n'a d'influence particulière sur la capacité antioxydante, le titre alcoométrique volumique, l'acidité totale, le pH, l'acidité volatile, l'indice des polyphénols totaux et les anthocyanes.

Dans cette expérimentation il a été montré l'impact du processus de nettoyage et de soutirage sur l'oxygène dissous. Il serait déjà intéressant, dans un premier temps, d'augmenter le nombre de barriques de cet essai afin d'avoir plus de valeurs représentatives. Ensuite il serait également intéressant d'augmenter le nombre de soutirages réalisé, pour valider les résultats obtenus.
Enfin il y a encore d'autres impacts que l'on peut étudier sur l'influence de l'oxygène dissous tels que le grain des barriques, le type de bonde (silicone, bois, verre), la position des bondes(dessus ou sur le coté), le serrage des douelles.

Bibliographie

Barchiesi, D. (2000). *Mesure physique et instrumentation.*

Blanchard, L., Darriet, P., & Dubourdieu, D. (2004). Reactivity of 3-mercaptohexanol in red wine : impact of oxygen, phenolic fractions, and sulfur dioxide. *American Journal of Enology and Viticulture* (55), pp. 115-120.

Chatonnet, P., Boidron, J., & M, P. (1990). Elevage des vins rouges en fûts de chênes: Evolution de certains composés volatils et de leur impact aromatique. *Sci. Alim.* , pp. 565-587.

Cheynier, V., Souquet, J., & Moutounet, M. (1989). Glutathion Contentang Glutathione to Hydroxycinnamic Acid Ratio in Vitis vinifera Grapes and Musts. *Am. J .Enol.Vitic.* , pp. 320-324.

Cie, C. e. (2016). Présentation Chênes Services EQS.

Desblancs, V. (2012). *Essai oxygène du club "médoc".* Bordeaux Sciences Agro.

Dubourdieu, D., Lavigne-Cruège, V., Pons, A., & Choné, X. (2003). Rôle du glutathion sur l'évolution aromatique des vins blancs secs. *Oenologie* , pp. 385-388.

Dupuch, V. (1998). *Maturité phénolique et date de récolte: les apports de la méthode CASV.*

Glories, Y. (1978). *Recherche sur la matière colorante des vins rouge.* Thèse de doctorat ès sciences, Université de Bordeaux II.

Mietton-Peuchot, M. (2008). La micro-oxygénationdes vins après fermentation alcoolique. *Union Girondine des Vins de Bordeaux* (1040), pp. 29-32.

Mouls. (2015). Composition raisin vin polyphénols 3/3.

Moutounet, M., & Mazauric, J. (2001). L'oxygène dissous dans les vin. *Revue Française d'Oenologie* (186), pp. 12-15.

Vivas, N. (1999). *Les oxydations et les réductions dans les moûts et les vins.* Bordeaux: Editions Fêret.

Vivas, N., & Glories Y. (1997). Modélisation et estimation du bilan des apports d'oxygène au cours de l'élevage des vins. *Progrès agricole et viticole* , pp. 222-227.

Nomacorc. (2016). *Nomacorc-event.* Consulté le Août 01, 2016, sur http://www.nomacorc-event.com/presens/fr/fr-presens-page2.html

Raafat, D., Von Bargen, K., Haas, A., & Sahl, H. (2008). Insights into the mode of action of chitosan as an antimicrobal compound. *Applied and environmental microbiology , 74* (12), pp. 3764-3773.

Renie, A. (2007). L'argon: un gaz à la fois inerte et dense. Une solution originale pour l'inertage des vins stockés en cuve. *La Revue des Oenologues* (125S).

Ribérau-Gayon, J. (1931). *Oxydations et réductions dans les vins.* Thèse doctorat sciences physiques, Bordeaux.

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., & Dubourdieu, D. (1998). *Traité d'oenologie. Tome 2. Chimie du vin. Stabilisation et traitements.* Paris: Dunod.

Ribéreau-Gayon, P., Ribéreau-Gayon, J., Peynaud, E., & Sudraud, P. (1975). *Traité d'Oenologie. Vinifications, transformations du vin. Tome 3.* Paris: Dunod.

RIPPER, M. (1892). Journal für Praktische Chemie. (46), p. 428.

Schlapfer, P., Audikowski, T., & Bukowiecki, A. (1949). Untersuchungen über das maximale sauerstoffaufnahmevermögen organischer flussigkeiten und die jodometrische Bestimmung des aufgennomenen Sauerstoffes. *Schweizer Arch. Angew. Wiss. Tech* (15), pp. 299-307.

Singleton, V. (1987). Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines and model systems: observations and practical implications. *Am. J. Enol. Vitic.* (38), 69-77.

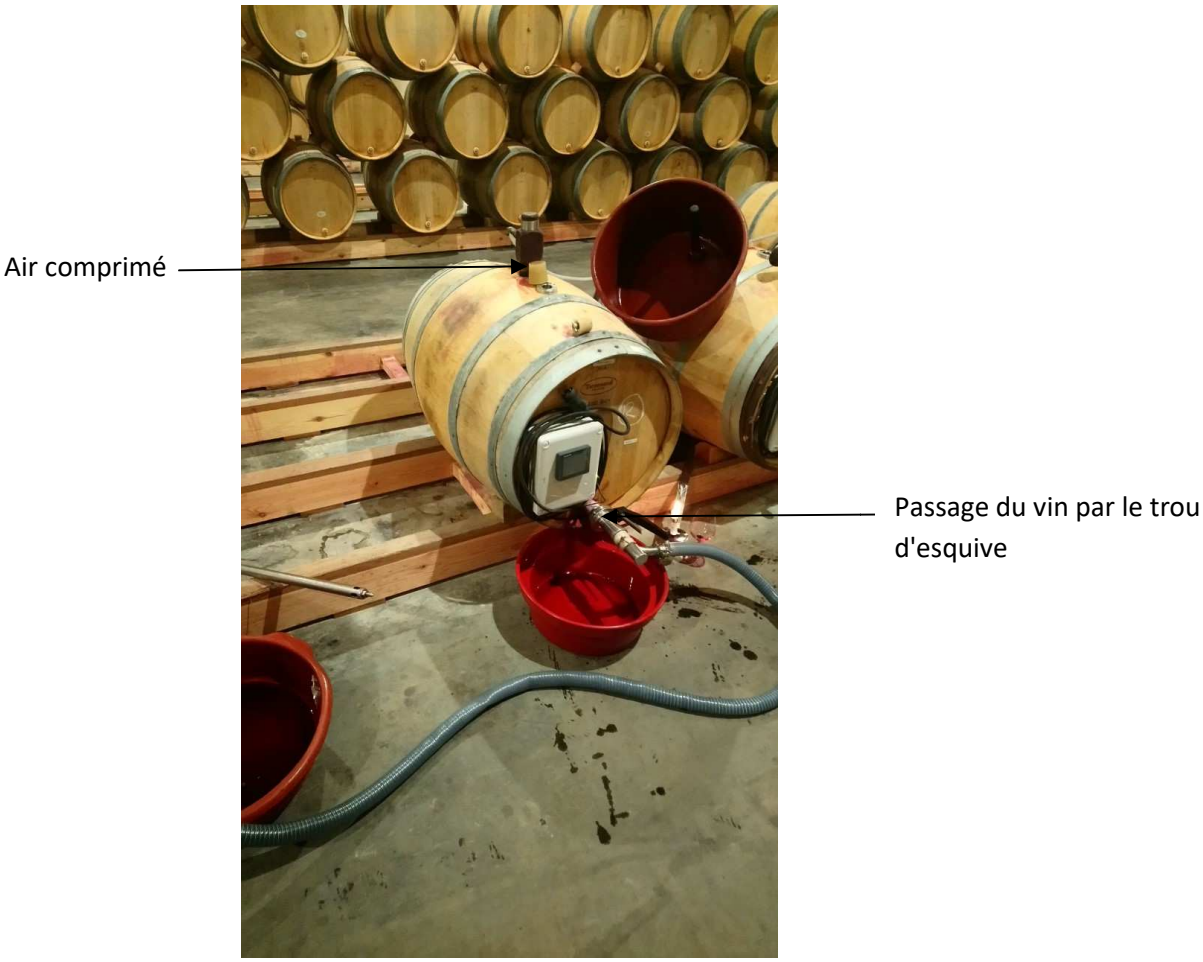
Vivas, N. (2014). Oxydations équilibrées des vins: La recherche du juste milieu oenologique. (A. Abellan, Intervieweur)

Vivas, N., & Saint-Cricq de Gaulejac, N. (2000). L'élevage des rouges sur lies influence surtout la structure des tanins. *Journée technique régionale "maîtrise de l'élevage du vin".* Station régionale ITV Midi-Pyrénées.

Waterhouse, A., & Laurie. (2006). Oxidation of Wine Phenolics: A Critical Evaluation and Hypotheses. *American Journal of Enology and Viticulture , 57* (3), pp. 306-313.

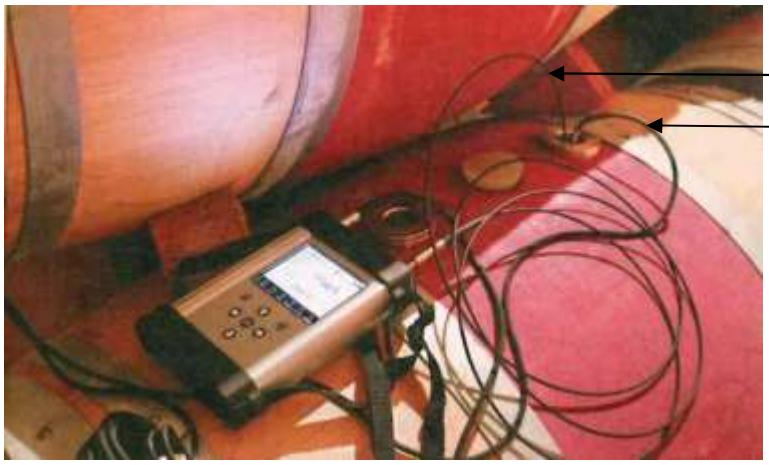
Annexe

Annexe 1: Canne à UV

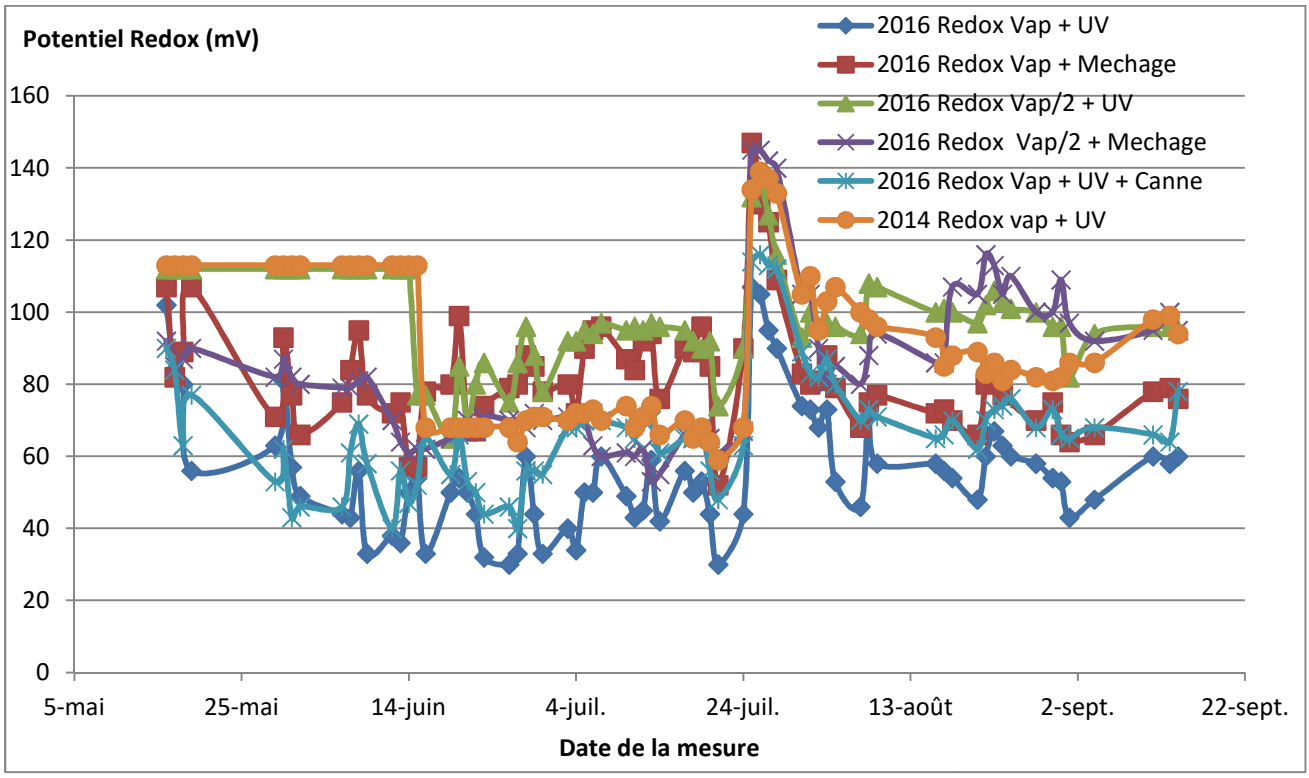


Annexe 2: Photo d'un soutirage à l'esquive

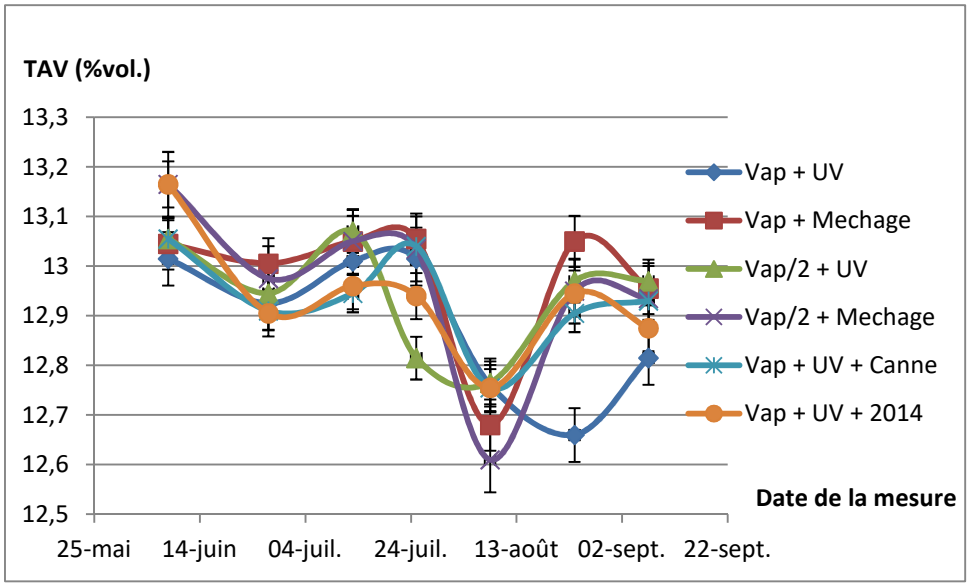
Annexe 3: Photo d'un soutirage à la canne



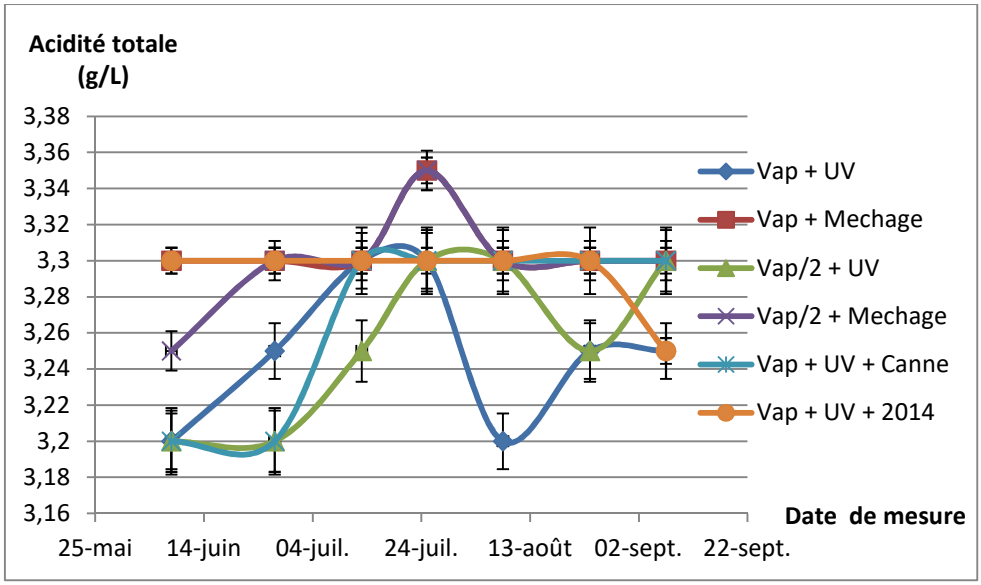
Annexe 4: Photo d'un boitier mesurant l'oxygène dissous par oxo-luminescence



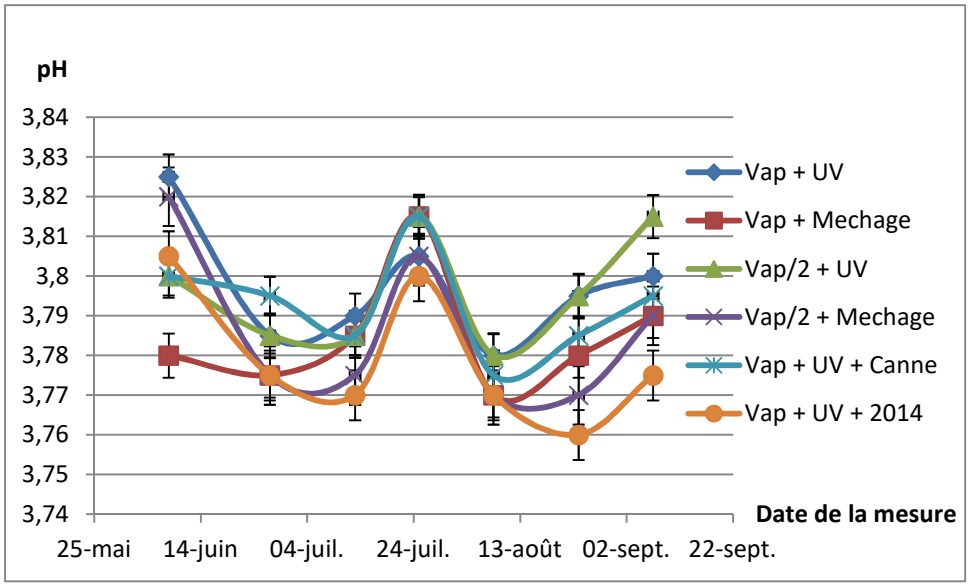
Annexe 5: Evolution du potentiel redox des différentes modalités au cours du temps



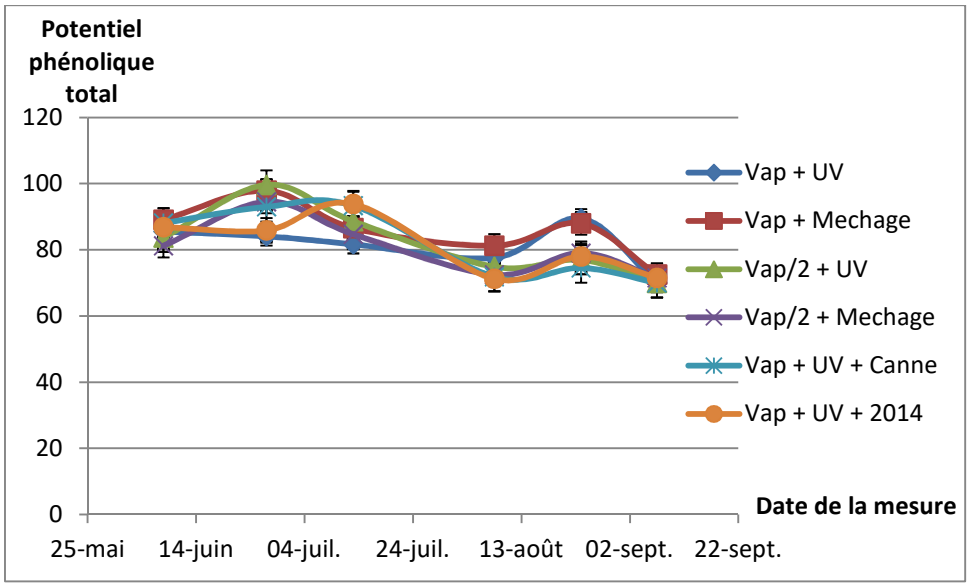
Annexe 6: Evolution du titre alcoométrique volumique des différentes modalités au cours du temps



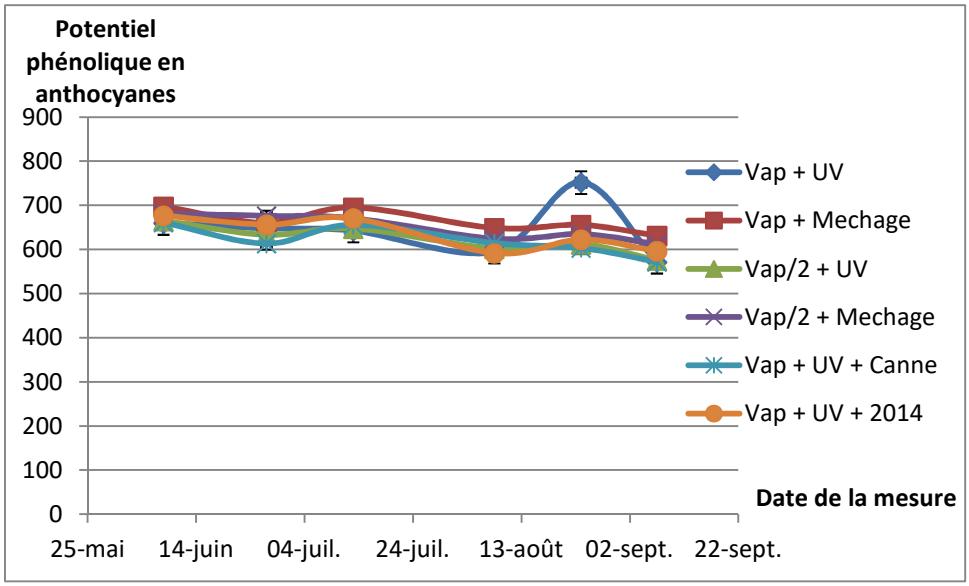
Annexe 7: Evolution de l'acidité totale des différentes modalités au cours du temps



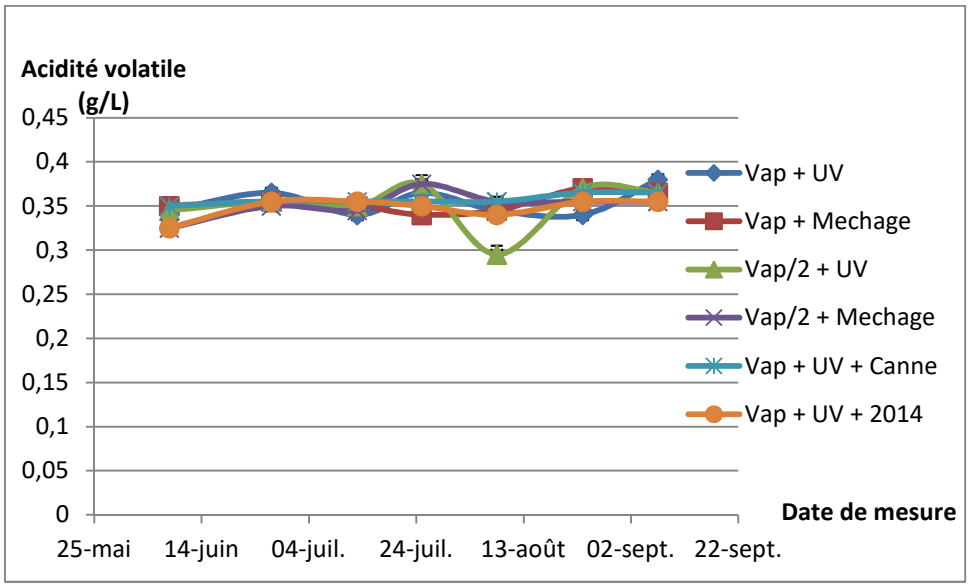
Annexe 8: Evolution du pH des différentes modalités au cours du temps



Annexe 9: Evolution de l'indice des polyphénols totaux (IPT) des différentes modalités au cours du temps



Annexe 10: Evolution des anthocyanes des différentes modalités au cours du temps



Annexe 11: Evolution de l'acidité volatile des différentes modalités au cours du temps

Impact du processus de soutirage et de nettoyage des barriques sur la concentration en oxygène dissous du vin

Résumé :

Dans ce mémoire, il est question d'oxygène dissous dans le vin. En effet on cherche à connaître l'influence du processus de nettoyage, du processus de soutirage et de l'âge de la barrique sur la concentration en oxygène dissous dans le vin et, dans une moindre mesure, sur d'autres constituants qui influencent la qualité du vin.

Concernant le processus de nettoyage il a été décidé d'étudier l'impact du temps de passage à la vapeur, et d'un passage aux UV ou au soufre, sur la concentration en oxygène dissous et sur le potentiel d'oxydoréduction.
En ce qui concerne le processus de soutirage il a été décidé d'étudier l'impact d'un soutirage à la canne et d'un soutirage à l'esquive sur ces deux paramètres.

Il a été observé des différences notables peu de temps après soutirage, mais aucune différence flagrante lors de l'élevage.

*Mots-clés :*Oxygène dissous, potentiel d'oxydoréduction, processus de nettoyage des barriques, soutirage

Impacts of racking and barrel cleaning process on the dissolved oxygen concentration in wine

Abstract:

This essay deals with dissolved oxygen in wine. We search to measure the impact of barrels cleaning and raking processes as well as the impact of the barrels age on the dissolved oxygen concentration in wine. Moreover we also search for impacts coming from other wine constituents, which may affect the quality of the wine.

As regards the barrels cleaning process we explore the transit time on vapor, UV contact and sulfur impacts on the dissolved oxygen concentration as well as on the redox potential.
Concerning the raking process, we search to measure the impact of traditional raking and modern raking on these two parameters.

We saw significant differences soon after the raking but none during the ageing.

Keywords : Dissolved oxygen, redox potential, barrels cleaning process, raking

Montpellier SupAgro

2 Place Pierre Viala F 34060 MONTPELLIER Cedex 2
Tel : 33(0)4 99 61 22 00