

La mesure de l'oxygène dissous au chai : nouveau critère de l'assurance qualité ?

Michel Moutounet - ENSA-INRA Montpellier - JC. Vidal - Unité Expérimentale d'oenologie de Pech Rouge - Gruissan

Introduction

En règle générale, la présence d'oxygène est potentiellement liée à des altérations. Dans le cas des vins, l'effet des phénomènes d'oxydation dépend des concentrations présentes et des périodes d'enrichissements. Il est communément admis en œnologie que l'oxydation poussée est plutôt défavorable, alors qu'une dissolution lente et continue en oxygène est susceptible de jouer un rôle positif sur l'évolution des vins. Les relations existantes entre l'oxygène et les goûts, l'oxygène et la fermentation, l'oxygène et les vins ne doivent pas être considérées sur le même plan car les mécanismes qui sont à l'origine de la consommation de l'oxygène sont différents. En revanche, les échanges entre ces différents milieux sont globalement gouvernés par les mêmes lois relatives aux gaz. La présentation qui va suivre se focalisera seulement sur le statut de l'oxygène dissous des vins afin de s'interroger sur l'intérêt et les conséquences attendues de la mesure de l'oxygène dissous au chai de conditionnement.

La mesure de l'oxygène au chai : quels fondements ?

* Solubilité de l'oxygène

L'air est un mélange principalement d'azote et d'oxygène à côté d'autres gaz en faibles proportions. Les échanges gazeux entre le vin et l'air sont régis par l'équilibre des pressions partielles. Dans l'air l'oxygène représente environ un cinquième du volume, sa pression partielle

est donc à la pression normale (1013 hPa), à 20°C, et par rapport à l'air saturé de vapeur d'eau, 206 hPa. Sous ces conditions, à l'équilibre de saturation par rapport à l'air, les vins renferment 6 ml/L soit 8,4 mg/L d'oxygène dissous. A pressions constantes, la concentration en oxygène dissous décroît exponentiellement avec l'augmentation de la température, tandis qu'elle augmente proportionnellement à la pression. L'oxygène ainsi que l'azote sont des gaz peu solubles comparativement au dioxyde de carbone notamment.

* Dissolution de l'oxygène

Lorsque du gaz est mis en contact avec une phase liquide, il y diffuse progressivement, le maximum qui puisse être atteint correspond au niveau de saturation dans les conditions de pression et de température données. La vitesse de dissolution est décrite par une loi de diffusion, elle est essentiellement dépendante de la surface de contact gaz/liquide (m^2/m^3).

Les enrichissements du vin en oxygène de l'air seront donc d'autant plus rapides que la surface de la phase liquide ainsi que la finesse et la persistance de son émulsion avec l'air seront plus grandes. Les basses températures sont dans une moindre mesure des facteurs favorisant la vitesse de diffusion. La présence de l'oxygène dans les vins, à la suite de sa dissolution, n'est pas un état stable dans le temps. L'oxygène se trouvant dissous est, progressivement, consommé par divers substrats.

* Consommation de l'oxygène

Un vin saturé en air consomme l'oxygène en l'espace d'une à plusieurs semaines. Les cinétiques sont plus rapides avec les vins rouges qu'avec les vins blancs. La vitesse de la consommation de l'oxygène dissous par le vin dépend beaucoup de la température. En conditions œnologiques on relèvera que les cinétiques d'oxydations sont très lentes notamment si on les compare aux oxydations enzymatiques qui se produisent dans les goûts de raisin.

Si l'air est renouvelé, la consommation d'oxygène se poursuit. 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 dans le cas des vins rouges. La capacité de consommation est, par conséquent, sans commune mesure avec les éventualités de dissolution au cours des différentes manipulations que subit le vin, puisque la consommation de 800mg/L équivaldrait à près de cent soutirages à l'air !

* L'oxygène dissous des vins

Le niveau d'oxygène dissous présent à un moment donné dans les vins, dépend de la cinétique de dissolution et de celle de la consommation. La température jouant un rôle inverse sur ces vitesses. Lorsqu'on applique un mouvement à un vin (pompage, décantation, sou-tirage, bâtonnage,...), la cinétique de dissolution de l'oxygène de l'air au contact du vin est supérieure, en général, à

celle de la consommation par les constituants du vin ; on mesure alors des teneurs en oxygène dissous de l'ordre du mg/L, et la saturation pourrait être atteinte en fonction de la surface de vin offerte à l'air. L'oxygène qui s'est dissous au cours des différents traitements technologiques entre en réaction avec des constituants du vin et disparaît progressivement du milieu, jusqu'à atteindre des niveaux très bas (dizaine de µg/L). Par la suite, en régime statique (vins en cuve de stockage ou en période d'élevage, c'est en partie le cas des vins en bouteille), la cinétique de dissolution devient inférieure à celle de la consommation, de sorte que les concentrations en oxygène dissous au sein du vin sont très faibles, comprises dans la fourchette moyenne de 10 à 40 µg/L. Dans cette situation, si la surface du vin est au contact d'une phase gazeuse contenant une proportion d'oxygène, il existe une zone de très faible épaisseur qui est à l'équilibre de saturation avec la phase gazeuse considérée, et il s'établit un gradient de concentration en oxygène à la surface du vin (Moutounet et Mazauric 2001).

La mesure de l'oxygène au chai : comment ?

La mesure de l'oxygène dissous dans le vin doit pouvoir être adaptée aux différentes situations œnologiques évoquées plus haut, ce qui demande aux appareils de mesure des niveaux de sensibilités différents. Il faut donc pouvoir accéder aussi bien au ppm qu'au ppb. Un autre point important de cette détermination est qu'elle doit être réalisée sur site, caractéristique qui distingue la mesure de l'oxygène dissous des vins des autres déterminations analytiques couramment utilisées pour le contrôle analytique des vins à partir de prélèvements d'échantillons.

L'évaluation, dans des conditions optimales, de l'enrichissement en oxygène au cours d'une opération technologique, nécessite de disposer d'un appareil de mesure en amont et en aval d'un matériel de traitement à tester, simultanément sur le flux rentrant et en sortie du vin après que le vin ait été traité.

Les premiers dosages exploités par Ribéreau-Gayon (1931) ont été réalisés avec une méthode chimique ; Le dosage est basé sur l'oxydation de l'hydrosulfite de sodium par l'oxygène du vin en présence de carmen indigo comme indicateur d'oxydo-réduction. Depuis les travaux de Clark (1956) l'utilisation de sondes polarographiques s'est progressivement répandue pour la mesure de l'oxygène dissous dans l'eau, les boissons... en raison essentiellement de la facilité d'emploi. L'amélioration significative des technologies de fabrication des sondes polarographiques, et le développement pour le dosage de micro quantité d'oxygène du principe de fonctionnement, de la pile galvanique de Hersh pour les besoins de l'industrie nucléaire, permettent de disposer des moyens d'accéder au microlitre par litre. Ces possibilités techniques ont ouvert de nouvelles voies d'interprétation des phénomènes d'oxydation des vins (Moutounet et Mazauric 2001). Depuis peu, est apparue une nouvelle génération d'appareils qui utilise la luminescence comme principe de dosage. Parmi ces différentes possibilités, le choix technique est avant tout guidé par le niveau de précision du résultat de la mesure. On peut distinguer les appareils qui sont limités à la mesure de teneur de 0,1-0,2 mL/L, de ceux qui permettent d'atteindre le µL/L. Des considérations de coûts d'investissement, et des questions d'accessibilité des appareils pour l'étalonnage ou la maintenance, peuvent aussi orienter les choix.

Pour les très faibles concentrations des précautions drastiques doivent être prises dans les procédures de mise en œuvre des méthodologies de mesures. (Moutounet et Mazauric 1999)

Quel bilan de la mesure de l'oxygène au chai de conditionnement ?

Dès lors que le vin est mis en mouvement et qu'il est au contact du vin, il est susceptible de dissoudre de l'oxygène ; Des suivis de la teneur en oxygène dissous dans différents centres de conditionnement et d'embouteillage des vins ont permis de recueillir, en situations œnologiques, des données sur les niveaux d'enrichissement et leur variabilité. Pour une opération donnée (filtration, centrifugation...) les quantités dissoutes sont très dépendantes des conditions avec lesquelles sont conduits les différents appareils de traitements des vins. L'enrichissement a lieu principalement au début du transfert si le circuit n'est pas inerté ou aviné, mais aussi en fin d'opération dans le cas où aucune précaution particulière pour gérer la fin du circuit du vin ne serait prise (Vidal et al. 2001) Dans ces différentes situations, l'enrichissement global à l'issue du traitement dépendra essentiellement du volume traité, pénalisant les appareils et installations sur-dimensionnés ainsi que les cuvées de faibles volumes. L'enregistrement des données en continu durant la centrifugation fait apparaître des dissolutions d'oxygène régulières à chaque séquence d'évacuation des sédiments recueillis dans les bols de la centrifugeuse ; la mise sous azote du dispositif doit permettre de pallier cet apport qui se limite toutefois à une centaine de microlitres par litre (Vidal et al. 2003). L'examen comparé de divers sites montre que la filtration (alluvionnage ou tangentielle) peut entraîner un

gain en oxygène de 0,1 à 2,2 mg/L, tandis que la stabilisation tartrique est à l'origine d'un enrichissement plus conséquent (de 0,6 à 5,7 constatés). La mise en bouteille est un autre point critique de l'apport potentiel en oxygène, source de dissolution d'oxygène bien identifiée, de sorte que les constructeurs proposent diverses solutions plus ou moins sophistiquées, constat qui tend à démontrer s'il le fallait que le problème n'est pas si facile à résoudre (Vidal et al.2004 a). Nos mesures montrent, de plus, le rôle que peut prendre l'espace gazeux dans la disponibilité en oxygène pour le vin, une fois l'obturateur (bouchon de liège, capsule à vis ... ou robinet pour les Bag-in Box) placé (Vidal et al.2004 b).

Ces différentes possibilités de dissolution de l'oxygène au cours du conditionnement des vins pour l'embouteillage, font qu'il n'est pas rare de constater que les vins conditionnés renferment des quantités d'oxygène dissous de 2 à 4 mg/L. En revanche, on trouve, tout de même, des installations performantes qui conduisent en sortie des lignes d'embouteillages à des teneurs qui sont proches de 0,3 mg/L. Les efforts réalisés dans la conception de la chaîne de conditionnement peuvent être annihilés en raison de teneurs déjà élevées à la réception des vins à la suite, le plus souvent, d'un transport défectueux.

La mesure de l'oxygène au chai: pourquoi ?

La situation d'ensemble présentée ci-dessus, n'est pas nouvelle. Elle est connue depuis les premiers travaux de Ribéreau-Gayon (1961). Ces données reposent sur des notions basiques et les solutions à apporter sont bien souvent qu'une question de bon sens, après avoir simplement assimilé les phénomènes qui régissent les échanges gazeux entre phase gazeuse

/ phase liquide. Alors pourquoi ce thème apparaît-il comme d'actualité ? Il semble dans une première analyse que ce soit dû à la conjugaison de plusieurs éléments. Pendant longtemps, l'œnologie a usité du sulfitage pour se prémunir des évolutions oxydatives des vins, l'expérience acquise dans ce domaine s'est progressivement confrontée avec les inconvénients sensoriels dus aux doses excessives en «sulfites» et la désaffection du consommateur pour ces produits exagérément sulfités. La tendance est à la diminution du sulfitage des vins, de sorte que remonte des Services Aval de la Qualité des informations pointant, parmi les classements de vins à défauts, le caractère « oxydé » très ou trop marqué à la dégustation de contrôle, ce constat ayant tendance à croître. Parallèlement, on assiste à une demande de plus en plus forte des marchés pour des vins aux caractères fruités dominants. Or, ces sensations organoleptiques s'amenuisent sur des temps relativement courts au regard des circuits commerciaux. Justement, le déclin aromatique est vraisemblablement dû à des phénomènes d'oxydation, compte tenu de la réactivité chimique des molécules supports de ces caractères sensoriels, et donc attribué à des teneurs réductrices en oxygène dissous au sein du vin au moment du conditionnement. De plus, l'élévation des pH moyens des vins au fil des millésimes accentue les phénomènes précités, car les pH élevés diminuent la proportion de «sulfites actifs» vis à vis du rôle antioxydant, et augmentent la vitesse des réactions d'oxydation impliquant les polyphénols. Les metteurs en marché se trouvent donc face à de nouvelles exigences des importateurs, notamment ceux des pays non viticoles.

Cette analyse sommairement exprimée sur des indicateurs macroscopique ne prétend pas

à l'exhaustivité, elle débouche tout de même sur la nécessité de prendre en compte la présence de l'oxygène dissous. En effet, si l'on souhaite mettre en marché des vins, qui sont à la fois potentiellement sensibles à l'oxydation et à teneurs faibles en sulfites, il faudra de façon concomitante éviter la présence d'oxygène dissous. Pour que, dans la pratique des chais, soit résolue cette simple équation, il apparaît nécessaire, dans un premier temps, d'évaluer les points critiques d'enrichissement en oxygène dans la chaîne de traitements des vins de la réception à la mise. Les outils de mesure existent, l'adaptation de leur mise en œuvre dans le contexte des centres de conditionnement a été développée, et sont donc techniquement opérationnels.

Au-delà de ce constat, il est clair que cette approche doit être soutenue par une volonté à engager les investissements identifiés en s'inscrivant dans la politique de qualité de l'entreprise. Certaines sociétés ont fait le choix de se doter d'installation de désoxygénation, même si la technique industriellement disponible présente un certain nombre d'inconvénients. A la suite de ces différentes démarches, un contrôle doit être mis en place et organisé pour accéder à l'assurance qualité sur ce critère analytique. Le contrôle en ligne de la mesure de l'oxygène dissous, qui a fait l'objet de quelques réalisations dans diverses branches de l'industrie des boissons, donnerait l'assurance du bon fonctionnement des installations et permettrait de compléter avantageusement les critères de traçabilité des lots introduits sur le marché. C'est bien là l'intérêt et l'objet majeur des mesures d'oxygène au chai. Le dosage sur échantillons prélevés ne doit pas prendre un caractère normatif dans les échanges commerciaux, car cette mesure n'est pas forcément représentative à posteriori,

l'oxygène étant consommé, la détermination dépendra de la température et de la durée de stockage des échantillons pour analyse.

Par ailleurs, sait-on quelle quantité d'oxygène est admissible dans les vins à la sortie des chaînes de conditionnement ? Existe-t-il une valeur seuil ? Y a-t-il une teneur optimale en fonction de la typologie des vins ou des marchés ciblés ? Encore aujourd'hui, la recherche ne s'est pas donnée les moyens de répondre à ces questions, avec les arguments scientifiques étayés, tant la problématique est

complexe et difficile à aborder, pour que les conclusions puissent être généralisables. Toutefois, avec les éléments dont on dispose, il semblerait que, pour un bon nombre de vins rosés et pour les blancs dominés par les arômes de type «thiols variétaux», il faille mettre en œuvre tous les moyens techniquement disponibles pour éviter le moindre enrichissement en oxygène tandis que, à l'opposé, les vins rouges «structurés» notamment, et les vins développant leur «bouquet» après un long séjour en bouteille demanderont moins d'exigence du point de vue de leur

teneur résiduaire en oxygène à l'embouteillage.

Conclusion

La mise en place de la mesure de l'oxygène dissous au chai de conditionnement des vins, est un projet innovant, s'intégrant dans la démarche de l'assurance qualité des entreprises ; De tels engagements sont de nature à préserver au mieux les qualités acquises pendant la vinification et l'élevage ; ils donneront des atouts supplémentaires pour la conquête des marchés internationaux.

Références bibliographiques

- Moutounet M., Mazauric J.P. 1999- Dosage de micro-quantités d'oxygène dans les vins. Feuilles Verts de l'OIV, n°1085.
- Moutounet M., Mazauric J.P.- 2001- L'oxygène dissous dans les vins. Revue française d'œnologie n° 186, 12-15.
- Ribéreau-Gayon J. – Oxydations et réductions dans les vins. Thèse Ed. Delmas Bordeaux, 1931.
- Ribéreau-Gayon J., Peynaud E. - Traité d'œnologie, Tome II, 1961.
- Singleton V.L. -Am. J. Enol. Vitic. 1987, 38, 69-77.
- Vidal J.C., Dufourcq T., Boulet J.C., Moutounet M. 2001- Les apports d'oxygène au cours du traitement des vins. Bilan des observations sur site 1ère partie. Revue française d'œnologie n° 190, 24-51.
- Vidal J.C., Boulet J.C., Moutounet M. 2003- Les apports d'oxygène au cours du traitement des vins. Bilan des observations sur site 2ème partie. Revue française d'œnologie n° 201, 32-38.
- Vidal J.C., Boulet J.C., Moutounet M. 2004 a- Les apports d'oxygène au cours du traitement des vins. Bilan des observations sur site 3ème partie. Revue française d'œnologie n° 205, 25-33.
- Vidal J.C., Toitot C., Boulet J.C., Moutounet M. 2004 b- Comparison of methods for measuring oxygen in the headspace of the bottle of wine. J. Int. Sci. Vigne Vin, 38, n° 3, 191-200.