

# Incidence de la perméabilité à l'oxygène de l'obturateur sur l'évolution des vins sur une période de 10 ans

## Partie 3/3: Le cas du merlot et du cabernet-sauvignon

Alexandre Pons<sup>1,2</sup>, Valérie Lavigne<sup>1,2</sup>, Cécile Thibon<sup>2</sup>, Pascaline Redon<sup>2</sup>, Christophe Loisel<sup>3</sup>, Véronique Chevalier<sup>3</sup>, Denis Dubourdieu<sup>2</sup>, Philippe Darriet<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tonnellerie Seguin Moreau – Cognac France – France.

<sup>2</sup> Unité de recherche œnologie – EA 4577 – USC 1366 INRA – ISVV – Univ. de Bordeaux – Villenave-d'Ornon – France.

<sup>3</sup> Diam Bouchage – Céret – France.

La qualité de l'obturateur conditionne la bonne conservation des vins en bouteille; il doit assurer une étanchéité parfaite du flacon aux liquides, faire preuve d'innocuité organoleptique et permettre une maîtrise du niveau d'étanchéité aux gaz. Il est désormais acquis que les obturateurs utilisés pour boucher les bouteilles de vin présentent deux caractéristiques essentielles en termes d'apport en oxygène: l'OIR et l'OTR. Les deux premiers articles de cette série furent l'occasion d'introduire la notion d'OIR (Oxygen Initial Release) pour les obturateurs en liège micro-agglomérés (Chevalier et al., 2019), tout en précisant l'impact de l'OTR (Oxygen Transfer Rate) de l'obturateur sur l'évolution aromatique des vins blancs du cépage Sauvignon (Pons et al., 2019). Grâce à l'analyse de marqueurs spécifiques et l'application d'un protocole d'analyse sensoriel approprié, nous avons montré comment le transfert d'oxygène de l'obturateur (OTR) impacte significativement l'évolution aromatique de différents vins blanc de sauvignon sur le long terme. C'est un paramètre clés de la préservation du fruité du vin jeune. Son contrôle permet également de retarder la manifestation des symptômes du vieillissement aromatique prématuré. Nous avons montré que le choix d'un obturateur à transfert d'oxygène maîtrisé constitue un outil précieux pour l'œnologue, permettant de préserver le fruit de son travail.

Le troisième volet de ce projet propose d'étudier sur une période de 10 ans l'évolution aromatique et analytique de trois vins rouges de bordeaux (merlot, cabernet-sauvignon) selon le niveau du transfert d'oxygène de différents obturateurs.

### Matériel et méthodes

Trois vins rouges, élaborés à partir d'un assemblage à dominante merlot ou cabernet-sauvignon (millésime 2006) ont été bouchés soit avec l'obturateur historique du cru (en liège naturel de qualité différente selon le cru), soit avec plusieurs familles d'obturateurs possédant des perméabilités à l'oxygène différenciées (OTR). Pour cela, trois obturateurs Diam, possédant des OTR croissants ont été sélectionnés. Cette sélection est accompagnée de trois obturateurs synthétiques et de deux capsules à vis dont les OTR théoriques, retrouvés dans la littérature, sont présentés dans le **tableau 1**.

Les vins rouges, issus du millésime 2006, ont été sélectionnés selon leur potentiel de garde. Celui-ci est évalué sur la base d'une connaissance historique des vins de chaque cru. Ils proviennent d'appellations de la région de Bordeaux. Dans cette étude, ils sont désignés comme suit: « garde faible » (Gd-f), « garde moyenne » (Gd-M) et « garde forte » (Gd-F). Le vin Gd-f est un vin de merlot élevé en cuve inox issu

■ **Tableau 1: Obturateurs sélectionnés (X) pour chaque cru et classés selon leur valeur d'OTR.**

	OTR mg/an	Gd-f	Gd-M	Gd-F
Capsule Saran	< 0,1 <sup>1</sup>	X	-	-
DIAM 30 P0,07	0,3	X	X	X
DIAM 5 P0,15	0,4	X	X	X
Capsule Saranex	0,5 <sup>1</sup>	X	-	-
DIAM 5 P0,35	0,6	X	X	-
Synthétique 3	0,6 <sup>1</sup>	X	X	-
Synthétique 1	1,5 <sup>1</sup>	X	-	X
Synthétique 2	4,6 <sup>1</sup>	-	X	-
Liège naturel	0,1 – 40 <sup>1</sup>	X	X	X

<sup>1</sup> Roberston, 2009.

de l'appellation bordeaux. Le vin Gd-M de l'appellation côtes de bordeaux est issu d'un assemblage équilibré entre le cabernet-sauvignon et de merlot, pour lesquels un élevage de 10 mois en fûts de chêne a été pratiqué. Le vin Gd-F est issu d'un assemblage à dominante cabernet-sauvignon élevé 10 mois en fûts de chêne de l'appellation graves.

L'évolution des vins a été suivie d'un point de vue analytique et sensoriel. Pour ce faire, un composé odorant, marqueur chimique d'oxydation a été dosé: il s'agit de la 3-méthyl-2,4-nonanedione (MND) à odeur de pruneau. D'autres marqueurs de l'évolution oxydative des vins rouges ont complété ce bilan: le SO<sub>2</sub> libre ainsi que la teneur en oxygène dissous (évalué par sonde orbisphère). Chaque mesure correspond à l'analyse de trois bouteilles.

Au terme de ce projet, après 10 ans de conservation, nous avons complété la caractérisation analytique de l'arôme des vins par le dosage d'un composé de l'arôme variétal des vins, le 3-sulfanylhéxanol aux notes de pamplemousse, dont la contribution à l'arôme fruité des vins rouges a déjà été établie, avec d'autres thiols variétaux, dans un renforcement des notes de cassis (Blanchard et al., 1999; 2004; Rigou et al., 2014).

Les vins ont été dégustés à intervalles réguliers. L'intensité du niveau d'oxydation des échantillons et l'évaluation de leur préférence ont été réalisées par un jury de dégustateurs interne à l'unité de recherche Œnologie de l'institut des sciences de la vigne et du vin (ISVV).

### Caractérisation analytique de l'évolution des vins rouges au cours de la conservation

Nous avons suivi l'évolution de plusieurs marqueurs de l'évolution oxydative des vins rouges: le SO<sub>2</sub> libre, l'oxygène dissous et

la MND. À ce titre, nous présentons l'ensemble des résultats analytiques obtenus pour les trois crus bouchés par les six obturateurs en **figure 1**. Tout d'abord, nous montrons que le SO<sub>2</sub> libre diminue de façon très variable au cours de la conservation. Cette évolution s'accompagne d'une grande dispersion des données exprimant l'impact de l'obturateur sur les différentes qualités de vins. Des résultats similaires sont obtenus pour l'évolution de la teneur en oxygène dissous. Une fois l'oxygène apporté par la mise en bouteille consommé, les teneurs en oxygène dissous mesurées après 3 semaines de conservation sont inférieures à 5 µg/L. Au cours des huit premières années de conservation, les teneurs en O<sub>2</sub> dissous sont restées inférieures à 50 µg/L quels que soient les vins et le type d'obturateur. Après 10 ans de conservation, les teneurs en oxygène dissous sont comprises entre 25 µg/L et 100 µg/L en fonction des obturateurs. On sait qu'un vin rouge jeune, en raison de sa composition phénolique, présente une aptitude à consommer l'oxygène dissous très importante (~2-4 mg/L/jour). Nos mesures réalisées sur les vins rouges âgés, mettent en évidence des teneurs en oxygène dissous non négligeables dans les bouteilles. Ainsi, il est probable que de tels écarts de valeurs puissent conduire à une évolution oxydative de l'arôme de certains de ces vins.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons dosé la MND, marqueur de l'évolution oxydative de l'arôme des vins rouges tout au long de la conservation de ces vins. La concentration de cette molécule augmente au cours de la conservation. À la mise en bouteille, ses teneurs sont inférieures à 10 ng/L quel que soit le type de vin. Dès 24 mois de conservation, il est possible de distinguer des modalités présentant des teneurs extrêmes comprises entre 12 et 72 ng/L, certaines dépassent le seuil de détection de ce composé (Sd<sub>vin</sub> 60 ng/L). Cependant, il faut attendre 66 mois de conservation pour observer les écarts les plus importants. Au-delà de cette durée de conservation, toutes les modalités présentent des teneurs en MND supérieures à son seuil de détection. Selon le cru et le type d'obturateur, elles sont comprises entre 76 et 264 ng/L. La dispersion de ces valeurs au cours de la conservation peut être interprétée comme la mise en évidence de l'impact croisé de l'obturateur et de la qualité intrinsèque du vin et de sa capacité au vieillissement. Ainsi, selon le type de vin, l'obturateur peut ralentir significativement mais temporairement la cinétique d'augmentation des teneurs en MND des vins. Cette dispersion des teneurs en MND retrouvées dans les vins se retrouve tout au long de la conservation des vins en bouteille.

### Incidence de la perméabilité à l'oxygène de l'obturateur sur l'évolution de la teneur en SO<sub>2</sub> libre au cours du vieillissement

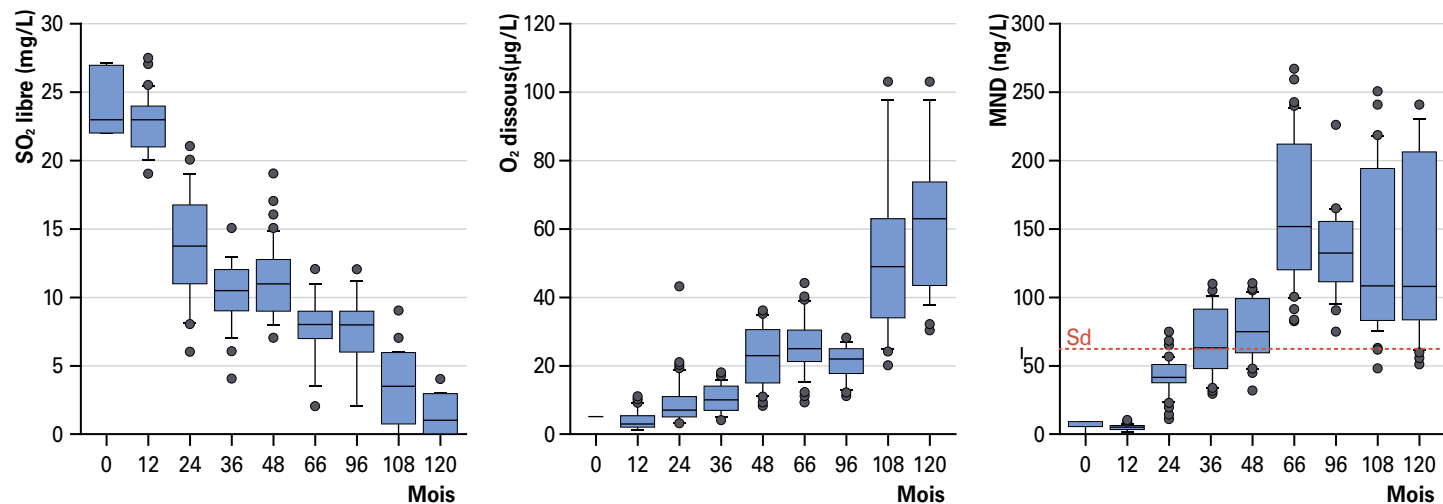
À titre d'exemple, les teneurs en SO<sub>2</sub> libre retrouvées dans les vins des crus Gd-f et Gd-F sont présentées à la **figure 2**. D'une façon générale, les teneurs retrouvées dans les vins après 5 ans ne semblent pas affectées par le type d'obturateur. En revanche, à 10 ans elles sont d'autant plus faibles que l'OTR de l'obturateur est élevé, et ce quelle que soit la qualité intrinsèque du vin étudié. Après 10 ans de conservation, la quasi-totalité des échantillons ne contient plus de SO<sub>2</sub> libre, exceptée la modalité Diam30 P0,07, qui présente des teneurs faibles (<5 mg/L) mais non-négligeables.

### Évolution de la MND au cours de la conservation selon la qualité du cru

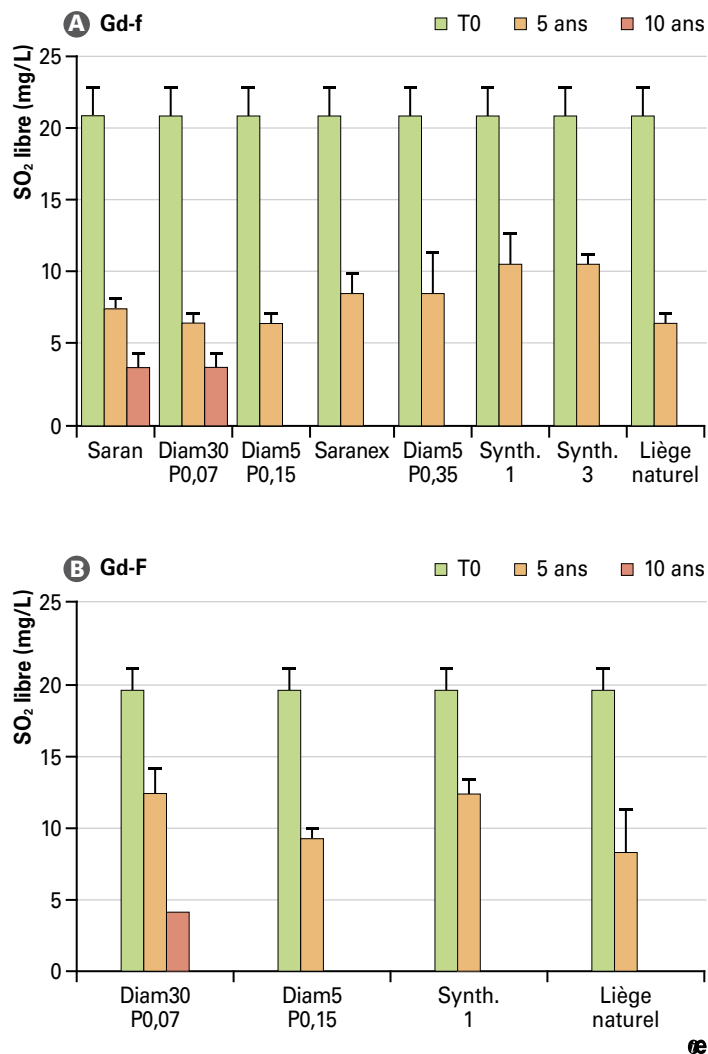
L'évolution de ce marqueur d'oxydation des vins rouges est décrite pour la première fois sur une aussi longue période. En effet, il est connu que la teneur en MND en fin de fermentation alcoolique est le plus souvent très faible (<10 ng/L) (*Allamy*

*et al., 2018; Pons et al., 2018*). L'élevage en barrique peut, selon les modalités d'élevage et le choix du cépage, aboutir à des teneurs comprises entre 10 et 80 ng/L. Les teneurs les plus élevées en fin d'élevage sont le plus souvent associées à des vins de merlot récoltés tardivement et vinifiés sans protection particulière vis-à-vis de l'oxygène. Enfin, il est également acquis que la présence d'oxygène moléculaire et plus généralement les phénomènes oxydatifs sont à l'origine de la formation de la MND dans les vins rouges à partir de précurseurs dont l'étude est en cours (*Peterson et al., 2019; Pons 2019*). Cette dicétone peut être retrouvée selon les vins et la qualité de leur conservation en bouteille, à des teneurs pouvant dépasser 350 ng/L. À ce jour, nous ne connaissons pas précisément la cinétique de formation de ce composé au cours du vieillissement en bouteille. À titre d'exemple, nous présentons les résultats obtenus pour trois obturateurs en liège, communs au vin de garde faible (Gd-f) et au vin de garde forte (Gd-F) : un bouchon en liège naturel et deux bouchons micro-agglomérés en liège ; Diam5 P0,15 et Diam30 P0,07 (**figure 3**). À la mise en bouteille, le vin Gd-F, élaboré principalement à partir du cépage cabernet-sauvignon ne contenait pas de MND alors

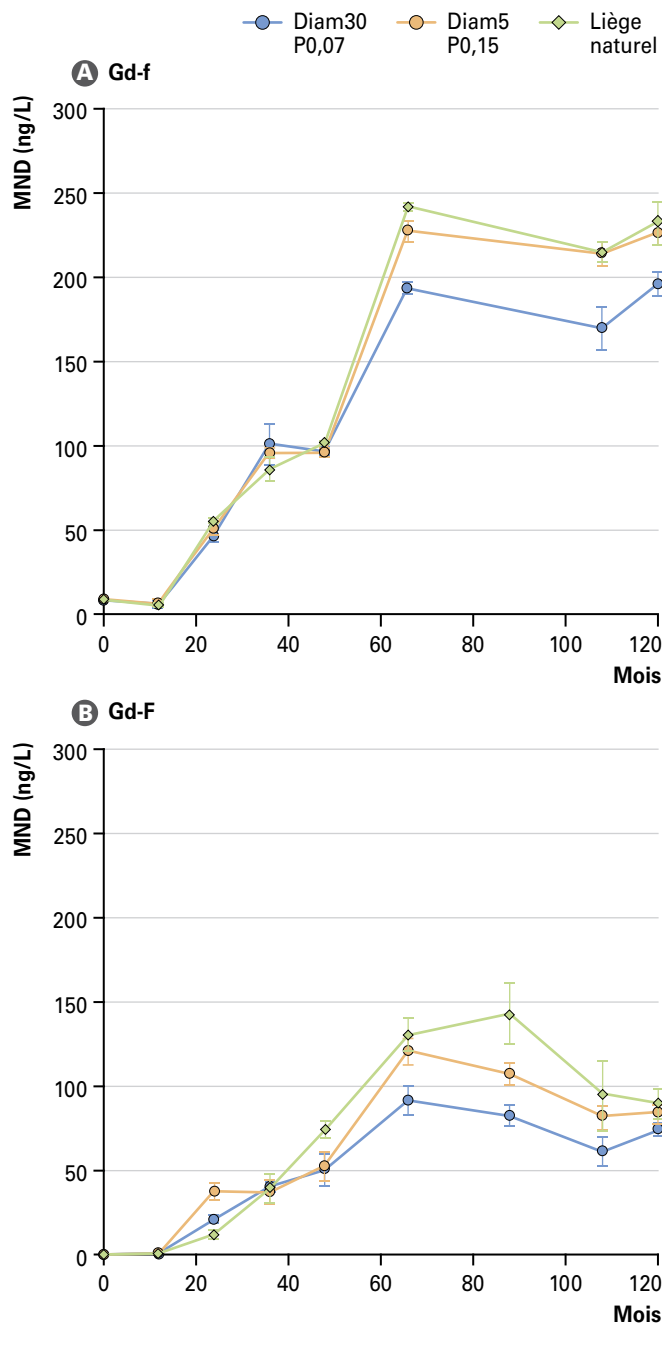
■ **Figure 1: Représentation sous forme de box plot de l'évolution des teneurs en SO<sub>2</sub> libre, oxygène dissous et MND au cours de la conservation des trois vins rouges bouchés avec l'ensemble des obturateurs (n = 3).**



■ **Figure 2: Exemple des teneurs en SO<sub>2</sub> libre retrouvées dans le vin au potentiel de garde faible (A Gd-f) et fort (B Gd-F) après 5 ans et 10 ans de conservation en bouteille selon le type d'obturateur (n = 3).**



■ **Figure 3: Exemple d'évolution des teneurs en MND au cours de la conservation selon le type d'obturateur en liège communs aux deux crus (A Gd-f et B Gd-F (n = 3)).**



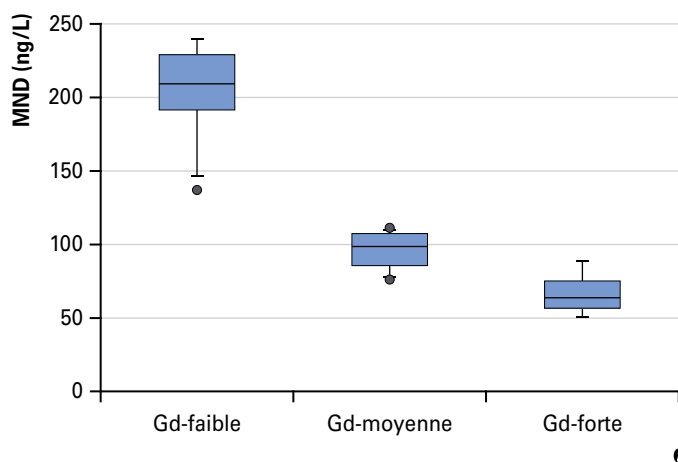
que le vin Gd-f élaboré à partir d'une forte proportion de merlot, présentait déjà des concentrations non-négligeables, proches de 9 ng/L.

Quelle que soit l'aptitude à la garde des vins, les teneurs en MND augmentent au cours du vieillissement. Il est intéressant de noter que la cinétique est plus importante pour le vin de garde faible (Gd-f) que pour le vin de garde forte (Gd-F). Il est également remarquable d'observer que pour ces deux vins, il faut attendre 48 mois de conservation avant de distinguer un effet de l'obturateur sur la concentration en MND. Au-delà de cette période, les teneurs les plus faibles sont systématiquement retrouvées dans les vins bouchés par l'obturateur le moins perméable à l'oxygène : Diam30

P0,07. L'impact de l'obturateur est plus marqué sur le vin Gd-f que sur le vin Gd-F. Ceci peut s'expliquer par la plus grande résistance du vin Gd-F aux phénomènes oxydatifs. Cette qualité intrinsèque correspond à une plus faible aptitude de ce vin rouge à produire de la MND au cours de la conservation en bouteille.

Afin d'illustrer analytiquement l'aptitude à la conservation d'un vin rouge, nous présentons la distribution des teneurs en MND retrouvées dans le vin de garde faible, moyenne et forte après 10 ans de conservation en **figure 4**. Pour le vin Gd-f, les concentrations en MND sont très affectées par le type d'obturateur. Les teneurs moyennes retrouvées dans ces échantillons sont beaucoup plus

■ **Figure 4: Représentation sous forme de box plot de la distribution des teneurs en MND retrouvées dans les trois vins Gd-f, Gd-m et Gd-F bouchés par les différents obturateurs après 10 ans de conservation.**

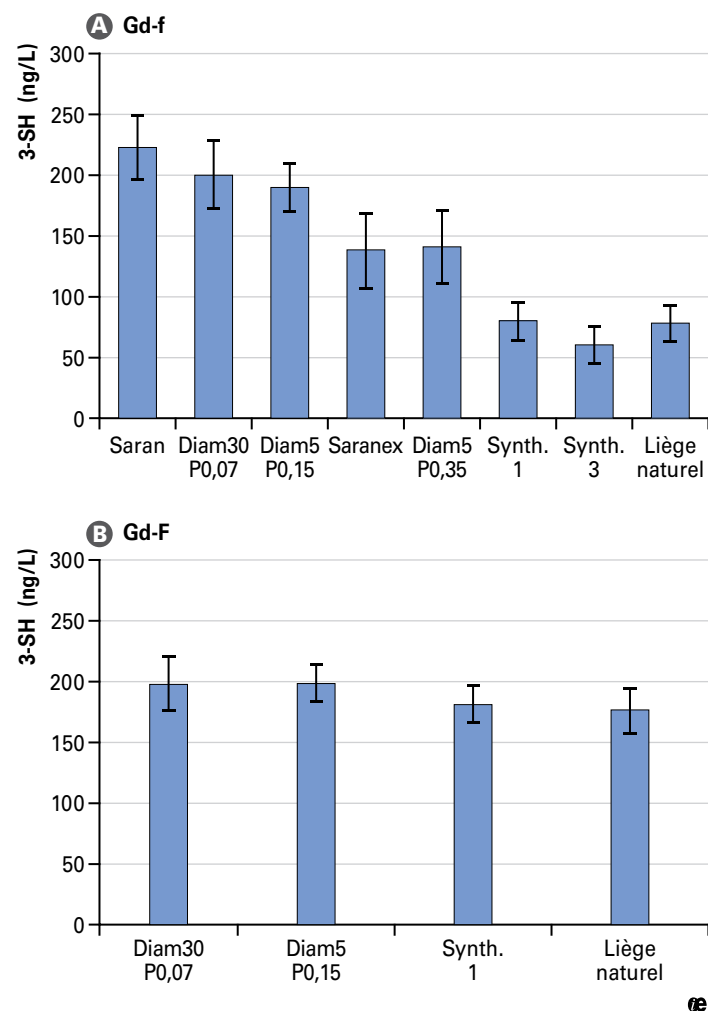


élevées (211 ng/L) que celles obtenues dans les vins Gd-m et Gd-F. Les teneurs moyennes en MND sont retrouvées à des niveaux intermédiaires pour le vin Gd-m (97 ng/L) et faibles pour le vin de garde forte Gd-F (62 ng/L). Ainsi, après 10 ans de conservation, nous montrons pour ces trois vins rouges que plus l'aptitude à la garde du vin est jugée comme importante, plus la concentration en MND est faible. Ces résultats confirment la pertinence de ce dosage, rendant compte de l'évolution oxydative des vins rouges. Il permet en outre, la validation *a posteriori* de notre sélection des vins basée sur l'évaluation empirique de l'aptitude à la garde par la dégustation. Ainsi, au travers du dosage de ce composé, nos travaux apportent de nouveaux éléments permettant de préciser dans quelle mesure l'obtuteur peut moduler la qualité du vieillissement du vin en bouteille.

### Incidence de l'OTR de l'obtuteur sur les teneurs en 3-sulfanylhexanol après 10 ans de conservation

Le 3-sulfanyl hexanol est un thiol dont l'odeur évoque le pamplemousse et le fruit de la passion. Il est largement décrit pour sa contribution à l'arôme des vins de sauvignon. Son seuil de détection olfactif est de 60 ng/L. Il peut également être retrouvé à des concentrations importantes dans les vins rouges jeunes (plusieurs µg/L) (Bouchilloux et al., 1998; Blanchard et al., 1999; Blanchard et al., 2004). Plusieurs travaux ont montré sa contribution, comme d'autres thiols

■ **Figure 5: Teneurs en 3-SH retrouvées dans les vins rouges des crus A Gd-f et B Gd-F après dix ans de conservation et classés selon les valeurs d'OTR croissantes des obtuteurs (n = 3).**



d'origine variétale, à l'arôme fruité des vins rouges et plus particulièrement aux notes de fruits noirs. Ce thiol est assez instable et voit sa concentration diminuer rapidement au cours de l'élevage des vins, d'autant plus que leur niveau d'oxygénation est élevé (Blanchard et al., 2004). De récents travaux ont montré son implication dans les notes fruitées du bouquet de réduction des grands vins rouges conservés plusieurs années en bouteille (Picard et al., 2015).

Afin d'approfondir notre connaissance de la composition fine de ces vins rouges après 10 années de conservation en bouteille, nous avons réalisé des dosages du 3-sulfanyl hexanol (3-SH) sur l'ensemble des vins. À titre d'exemple, nous présentons les résultats obtenus pour les vins aux potentiels de garde faible (Gd-f) et forte (Gd-F).

Nous montrons que le dosage de ce composé dans le vin Gd-f rend compte du niveau d'oxydation des vins selon l'OTR de l'obtuteur (figure 5). Plus l'OTR est élevé plus la concentration en 3-SH est faible. Pour les obturateurs à faible OTR tels la capsule à vis joint saran et le bouchon Diam30 P0,07, aux teneurs rencontrées, dépassant 200 ng/L, ce thiol contribue à l'arôme de ces vieux vins. En revanche, pour l'obtuteur le plus perméable à l'oxygène, le synth.1, la teneur en 3-SH (55 ng/L) demeure inférieure à son seuil de détection. Pour cet échantillon, ce thiol ne contribue plus à l'arôme du vin.

Pour le vin de garde forte (Gd-F), les teneurs moyennes en 3-SH sont de l'ordre de 200 ng/L. Elles sont similaires à celles retrouvées dans les vins bouchés avec des obturateurs à faibles OTR pour le vin Gd-f. En revanche, il est intéressant de noter que pour ce vin, l'OTR de l'obtuteur n'influence pas la teneur en thiols. Ce vin rouge semble disposer d'une capacité à résister aux réactions d'oxydation initiées lors de l'apport progressif

en oxygène par les bouchons sélectionnés.

L'analyse de l'ensemble de ces données nous a permis de mieux interpréter le niveau d'appréciation des vins par notre jury d'experts.

### Incidence de l'OTR de l'obtuteur sur l'intensité du caractère oxydé des vins

En complément de l'approche analytique précédemment décrite, nous avons également évalué l'intensité du caractère oxydé des vins lors de leur dégustation par un jury d'expert. À titre d'exemple, nous présentons les résultats obtenus pour le cru Gd-f et Gd-F après 10 ans de conservation (tableau 2). À l'issue de ce projet, faute de pouvoir disposer de certains échantillons pour le vin de Gd-f, nous n'avons pu réaliser les tests d'analyse sensoriel pour les obturateurs synthétiques 1 et 3, ainsi que pour les vins bouchés avec une capsule à vis (joint saranex).

Nous montrons que pour le vin au potentiel de garde faible (Gd-f), élaboré majoritairement à partir du cépage Merlot et élevé en cuve, l'impact de l'obtuteur sur l'intensité du caractère oxydé est très significatif. Les modalités bouchées avec des obturateurs en liège les moins perméables, tels le Diam30 P0,07 et le Diam5 P0,15, sont jugées les moins oxydées après 10 ans de conservation. De la même façon, nous montrons que l'obtuteur présentant l'OTR le plus élevé est le plus oxydé.

En revanche, pour le vin au potentiel de garde fort (Gd-F), présentant une forte proportion de cabernet-sauvignon dans l'assemblage et élevé en fût de chêne, l'impact de l'obtuteur sur le caractère oxydé ne peut être mis en évidence. En revanche, nous montrons, au moyen d'un test triangulaire, que des différences sensorielles existent entre les vins bouchés

■ **Tableau 2: Sommes des notes d'intensité du caractère oxydé des vins obtenus pour les vins Gd-faible et Gd-forte après 10 ans de conservation.**

Cru	Obturateurs						Résultats
	Saran	Diam30 P0,07	Diam5 P0,15	Diam5 P0,35	Synth. 1	Liège naturel	
Gd-f	39 b	29 a	29 a	50 c	-	35 ab	P < 0.01 significatif
Gd-F	-	35 a	29 a	-	38 a	33 a	P = 0,522 (ns)

ns: non significatif

■ **Tableau 3: Résultats du test triangulaire pour les obturateurs Diam30 P0,07 et Diam5 P0,15.**

	Nombre de bonnes réponses	Total	Résultats
Diam30 P0,07/ Diam5 P0,15	10	12	Significatif au seuil $\alpha = 0,001$

avec des OTR différenciés de la gamme Diam (**tableau 3**). Ainsi, il est probable que l'obturateur ayant un faible OTR oriente l'évolution aromatique de ce vin de cabernet-sauvignon de garde vers le développement d'un bouquet de réduction.

### Conclusion

Ce projet initié en 2008 proposait d'apporter un nouvel éclairage aux connaissances relatives à l'impact de la perméabilité de l'obturateur sur la qualité des vins rouges au cours du vieillissement en bouteille. Pour cela, nous avons mis en œuvre une approche à la fois sensorielle et analytique basée sur les nouvelles connaissances en matière de caractérisation fine de la fraction odorante des vins rouges. Ces travaux intègrent non seulement l'impact de l'obturateur sur le marqueur classique des vins rouges (SO<sub>2</sub> libre) mais aussi, un marqueur de l'évolution oxydative de l'arôme de ces vins (MND) et celui associé à la préservation de leur composante aromatique fruitée (3-SH).

Au final, nous montrons que la maîtrise de l'apport en oxygène au cours de la conservation en bouteille du vin rouge conditionne la qualité de son évolution. Notre étude permet de distinguer deux cas de figures pour

lesquels l'obturateur contribue à la qualité du vieillissement.

Pour des vins rouges de garde faible, dans cette étude il s'agit d'un vin de merlot élevé en cuve, nous montrons que le choix d'un obturateur peu perméable à l'oxygène s'impose. Il permet de limiter l'évolution oxydative du vin, accompagnée de la formation de teneurs importantes en MND au cours de sa conservation.

Pour les vins rouges de garde, élevés en barrique de chêne dont l'assemblage privilégie le cabernet-sauvignon, le choix d'un obturateur peu perméable à l'oxygène s'impose également. Effectivement, dans le cadre de notre protocole expérimental et pour ce type de vin, l'impact organoleptique de l'OTR sur le long terme est différent. Il ne se retrouve pas au niveau de l'évolution oxydative du vin, mais probablement dans la modulation de l'expression du bouquet de réduction. Ce dernier serait favorisé avec des obturateurs peu perméables à l'oxygène. ■

**NDLR:** Les références bibliographiques concernant cet article sont disponibles sur le site internet de la Revue des Œnologues : [search.oeno.tm.fr](http://search.oeno.tm.fr)

**NDLR:** La première partie de cet article a été publiée dans le n° 170 (janvier 2019) et la deuxième dans le n° 171 (avril 2019) de la Revue des Œnologues.