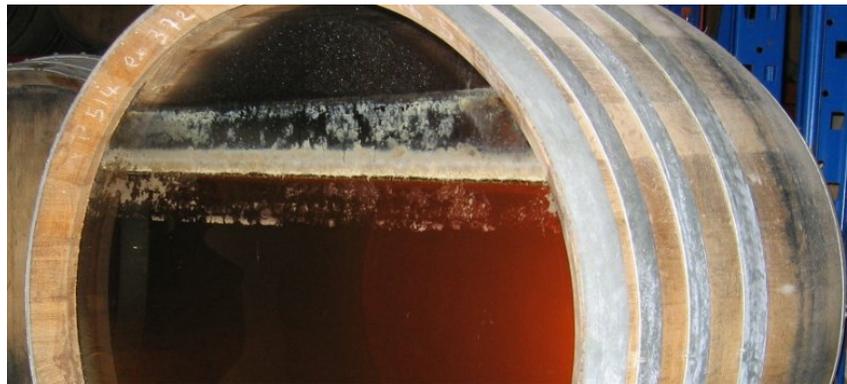


Le SO₂ et l'oxygène

Raisonner les ajouts d'anhydride sulfureux dans les différentes phases de la vinification, de l'élevage, de la conservation des vins et leur rapport avec les apports d'oxygène.



Le SO₂ joue un rôle triple:

- Protection microbiologique
- Protection contre l'oxydation, enzymatique ou chimique
- Combinaison de l'acétaldéhyde en éliminant son odeur propre (évent)

Dans quelles circonstances ces effets sont-ils vraiment nécessaires?

Dans quels contextes peut-on réduire ou éliminer les ajouts de SO₂?

parler d'anhydride sulfureux = parler d'oxygène

Le cas de l'oxydation des moûts blancs

Définition:

Absence totale de SO_2 avant le départ en fermentation.

Conditions:

Vendange saine et maîtrise de la température ($< 18^\circ \text{C}$).

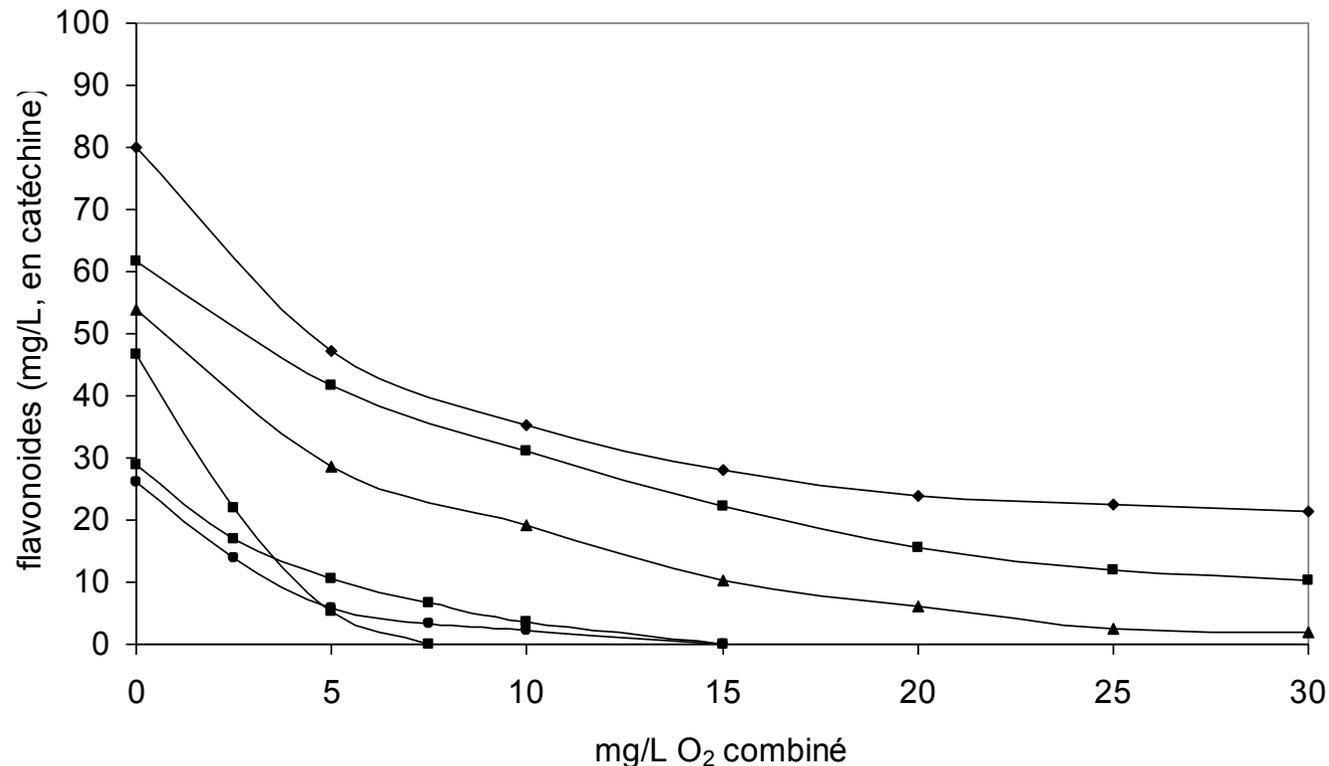
Risques:

Déviations microbiologiques à températures élevées.

Avantage sur la teneur en SO_2 total:

Moins d'acétaldéhyde produit par les levures \rightarrow moins de SO_2 combiné

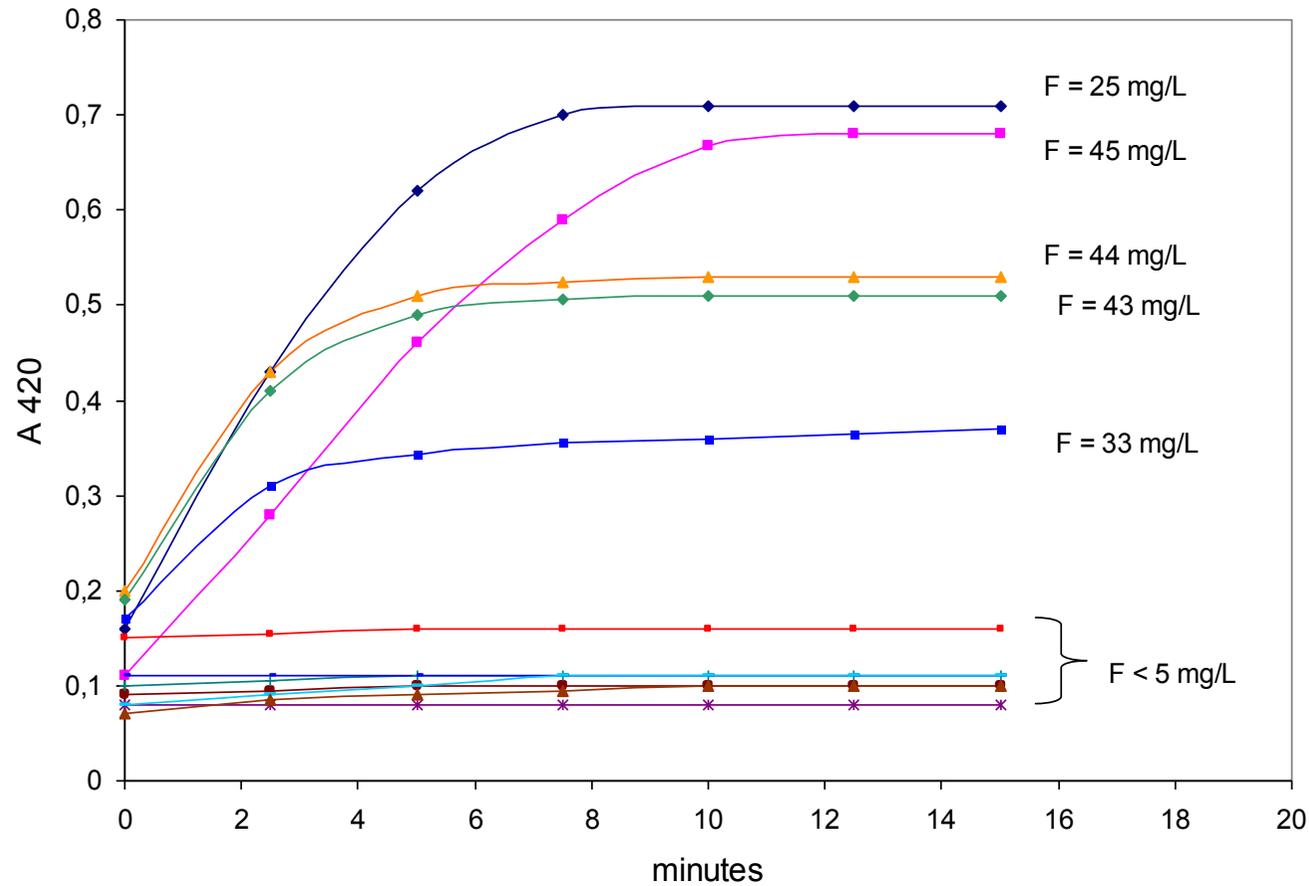
Précipitation des polyphénols flavonoïdes au cours de l'oxygénation de cinq moûts blancs; effet de la quantité d'oxygène combiné



En absence de SO₂ en phase préfermentaire, l'oxydation des moûts blancs amène à la précipitation des polyphénols flavonoïdes responsables pour le brunissement, l'astringence et le vieillissement oxydatif des vins. Ils sont éliminés par un débourbage poussé.

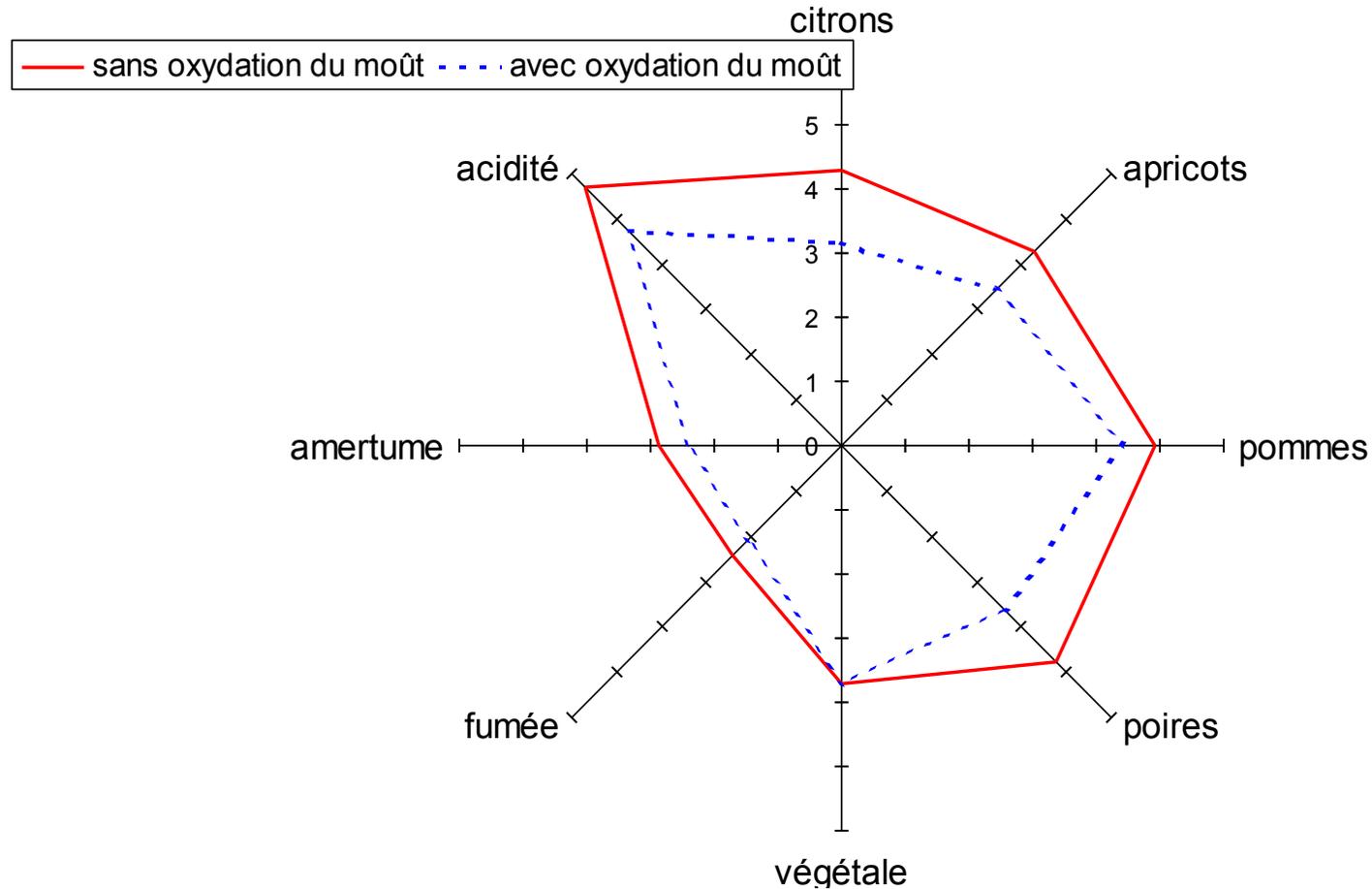
Ainsi, l'oxydation des moûts contribue à la stabilité des vins blancs.

Effet de la concentration en polyphénols flavonoides (F) sur le brunissement (A 420) des vins blancs sans SO₂



Le brunissement des vins blancs sans SO₂ est la conséquence visuelle de profondes transformations oxydatives qui ne se déroulent pas en absence de polyphénols flavonoides.

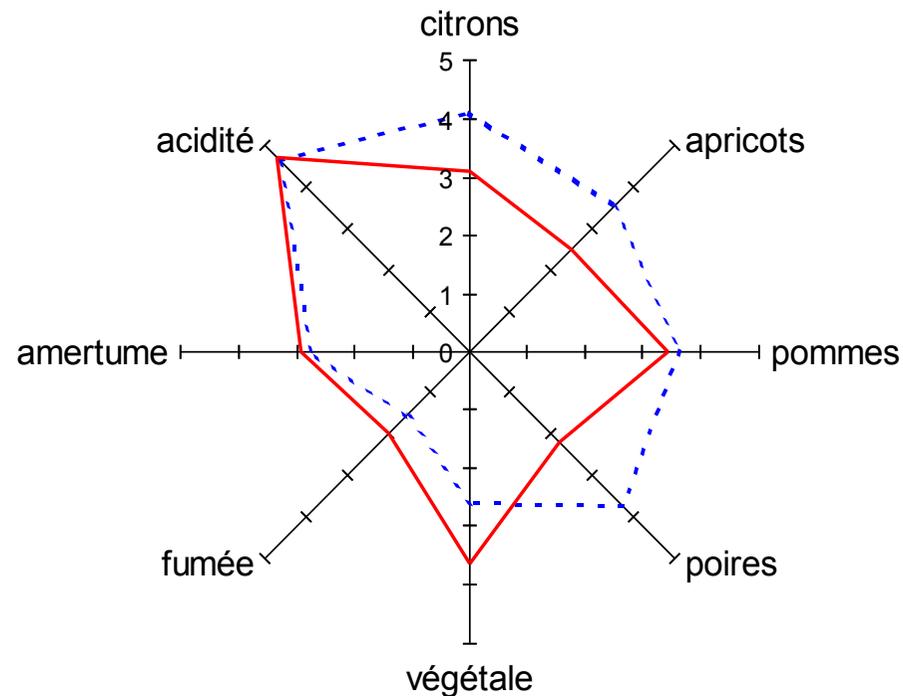
Effet de l'oxydation d'un moût de Riesling sur l'évaluation sensorielle 5 mois après la fermentation alcoolique



L'oxydation des moûts peut entraîner une légère diminution de l'intensité aromatique sur des vins blancs très jeunes.

Effet de l'oxydation d'un moût de Riesling sur l'évaluation sensorielle 16 mois après la fermentation alcoolique

- - - avec oxydation du moût — sans oxydation du moût



L'oxydation des moûts contribue à la stabilité des arômes fruités au cours de la conservation des vins blancs. Exception: Sauvignon blanc

Différences entre l'oxydation du moût et celle du vin

Moût :

- enzymatique et spécifique
- produits d'oxydation (polyphénols) précipitent et sont éliminés par débourbage
- produit secondaire = eau

Vin :

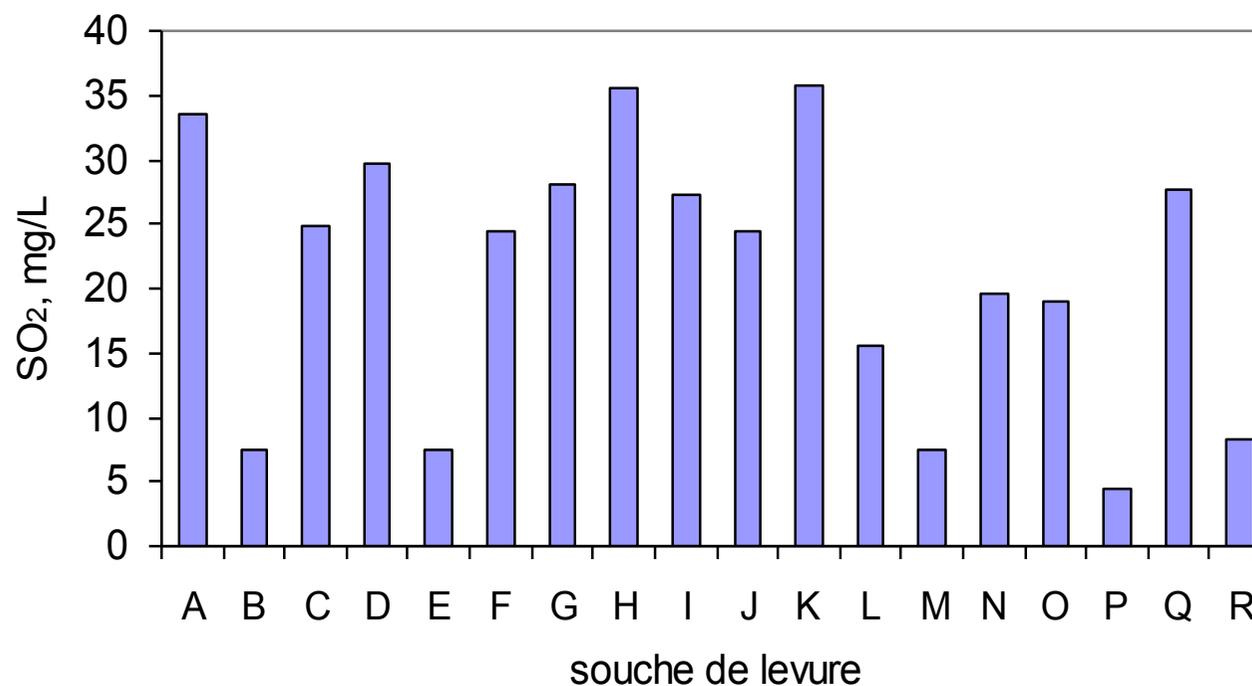
- chimique et pas spécifique
- produits d'oxydation restent en solution avec conséquences sensorielles
- produit secondaire = H_2O_2

L'oxydation des moûts est opposée à l'oxydation des vins; réactions et résultats sont différents.

La fermentation alcoolique – une phase critique pour la teneur en SO₂ total

- **Les levures elles-mêmes produisent du SO₂ dont la quantité dépend de la souche et du moût. Peu de souches produisent moins de 10 mg/L SO₂.**
- **Les levures produisent de l'acétaldéhyde qui est le fixateur le plus important de SO₂ dans le vin.**
- **1 mg/L acétaldéhyde = 1,45 mg/L SO₂**
- **La production d'acétaldéhyde augmente dans des conditions de fermentations languissantes et de carences nutritionnelles → importance d'un bon approvisionnement nutritionnel.**

Production de SO₂ par différentes souches de levure (20 g/hl), moyennes sur deux moûts.

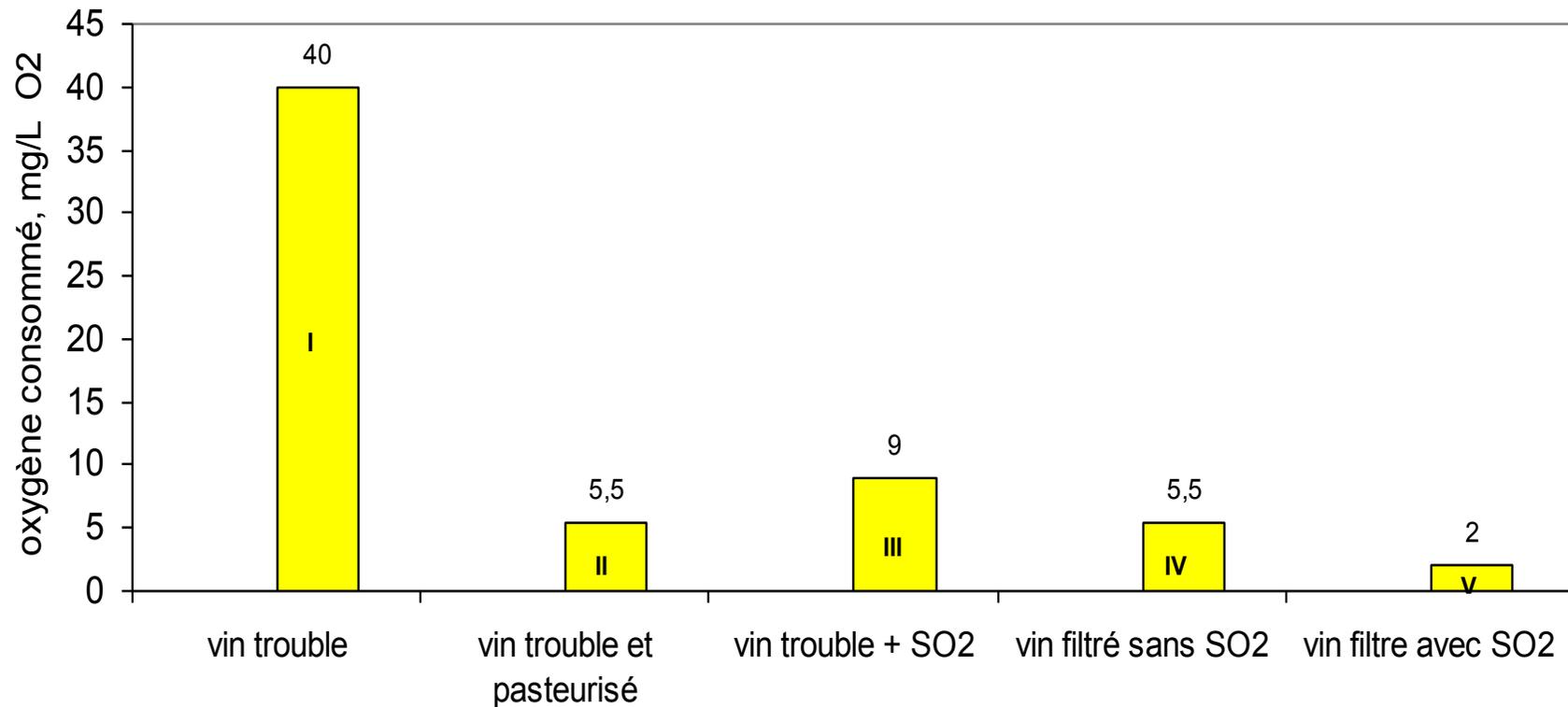


Peu de levures (Lalvin B, Varioferm, Simi White, Maurivin AWRI 350) sont aptes à la production de vins à moins de 10 mg/L de SO₂ total (vins “sans sulfites”).

Le cas des vins jeunes non filtrés

- **Les vins non filtrés contiennent des cellules de levure en suspension (lies fines).**
- **Après la fermentation, la masse levuriènne en suspension consomme de l'oxygène et peut remplacer le SO₂ au moins temporairement.**
- **Les levures contenues dans le trouble des vins jeunes ne présentent pas de saleté.**
- **La qualité des lies fines (pourcentage de levures dans la turbidité totale) dépend des soins portés au débourbage des mouts. Dans des vins blancs obtenus à partir de moûts bien débourbés, les levures constituent 100 % de la turbidité totale.**
- **Un débourbage presque totale des moûts blancs jusqu'à une turbidité résiduelle comprise entre 20-100 NTU est recommandée.**
- **Les particules végétales, les débris terreux etc. contenus dans les lies fines après un débourbage du moût déficitaire nuisent à la qualité et exigent une clarification précoce du vin.**

Consommation d'oxygène d'un vin blanc jeune. Impact de la présence des lies fines, filtration, pasteurisation et du SO₂. Essai mené sur 100 heures en conditions d'oxygène illimité.

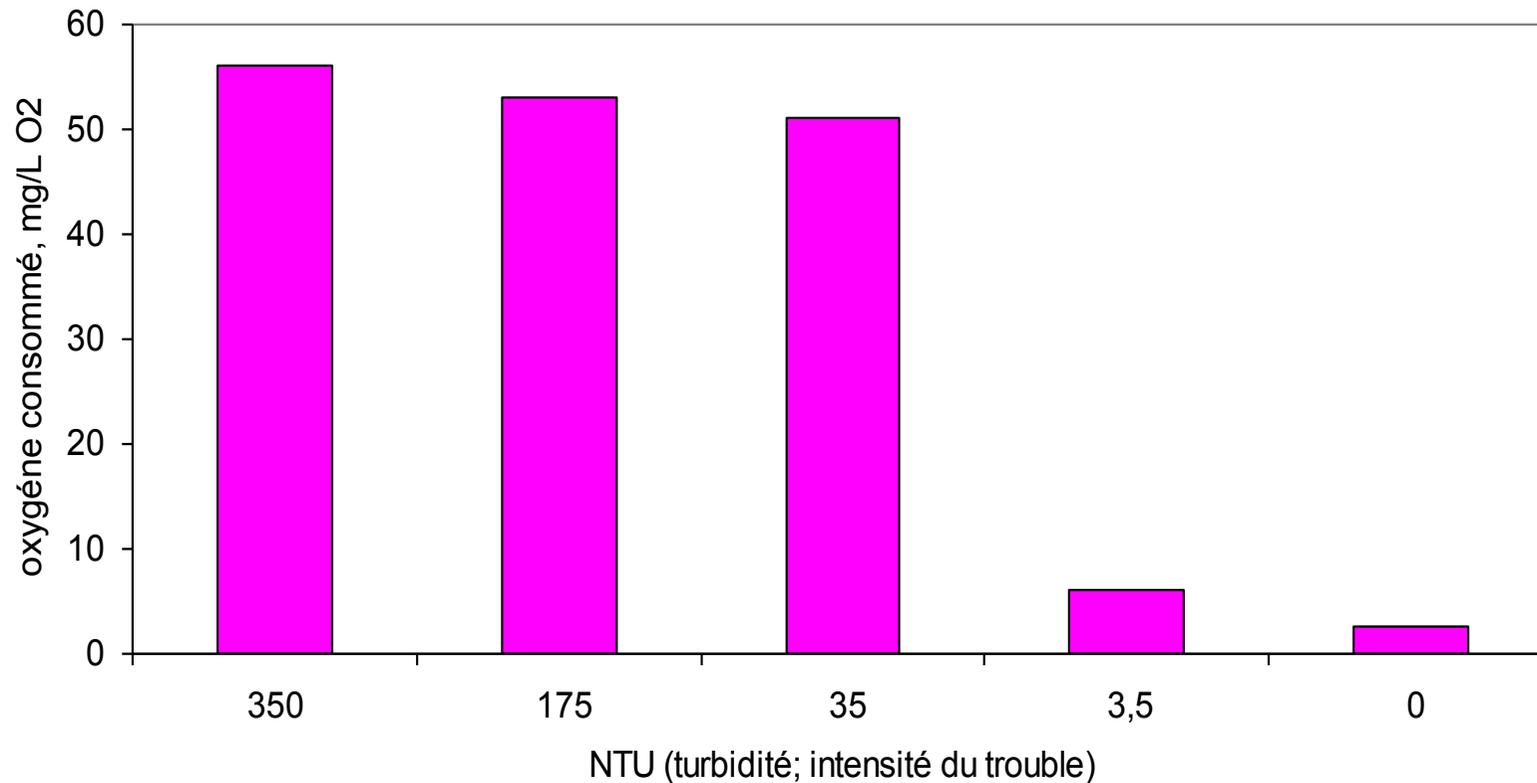


Les cellules de levure vivantes contenues dans les lies fines consomment des quantités significatives d'oxygène dissous tandis qu'elles ne sont pas éliminées par filtration ou inactivées par pasteurisation ou SO₂.

Cette propriété des lies fines intervient aussi au cours de la micro-oxygénation des vins rouges.

Impact de l'intensité du trouble sur la consommation d'oxygène par les lies fines en absence de SO₂.

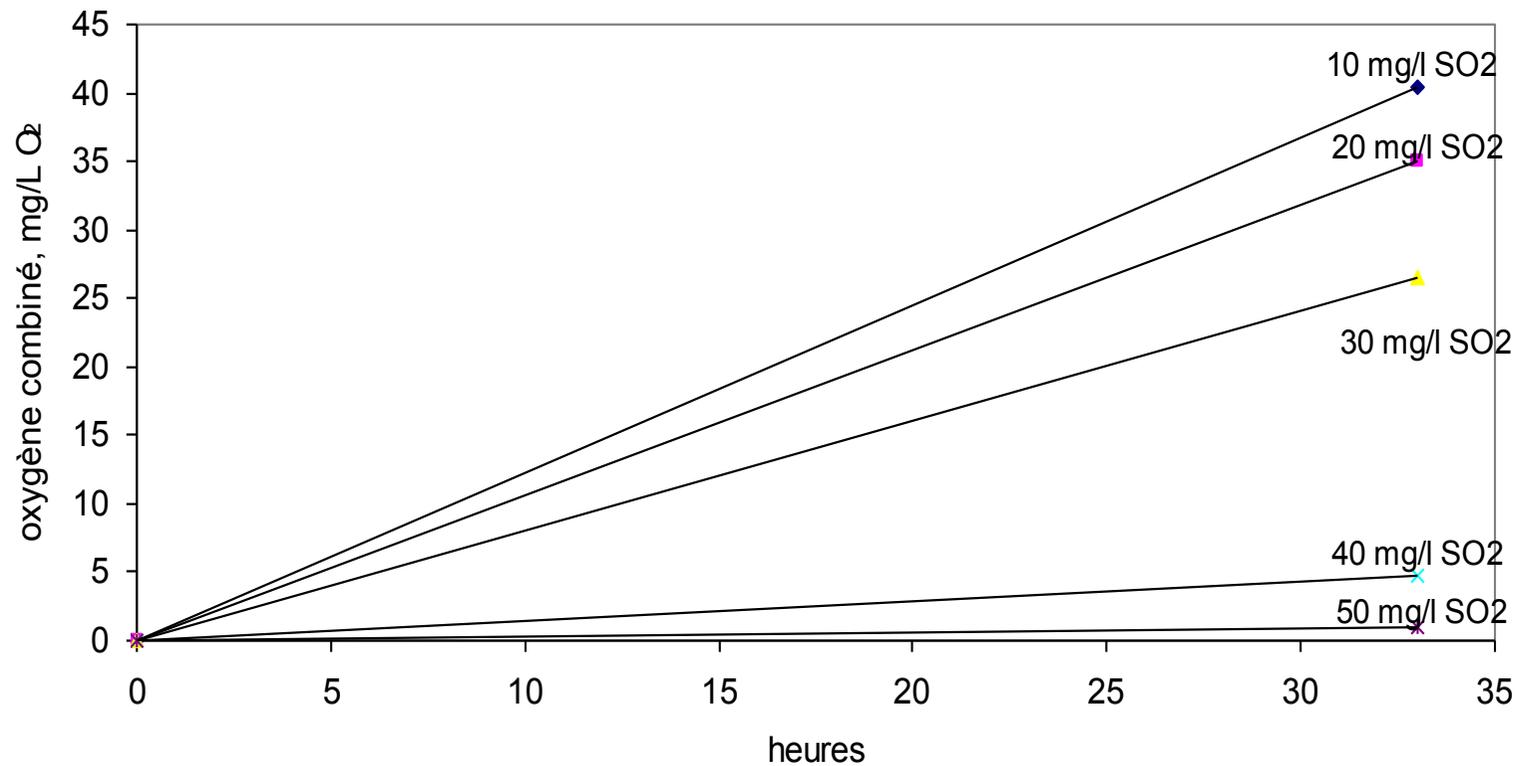
Essai mené sur 140 heures en conditions d'oxygène illimité.



Une turbidité même légère (35 NTU) est à l'origine de la consommation de grandes quantités d'oxygène dissous.

Impact de la teneur en SO₂ libre sur la consommation d'oxygène par les lies fines.

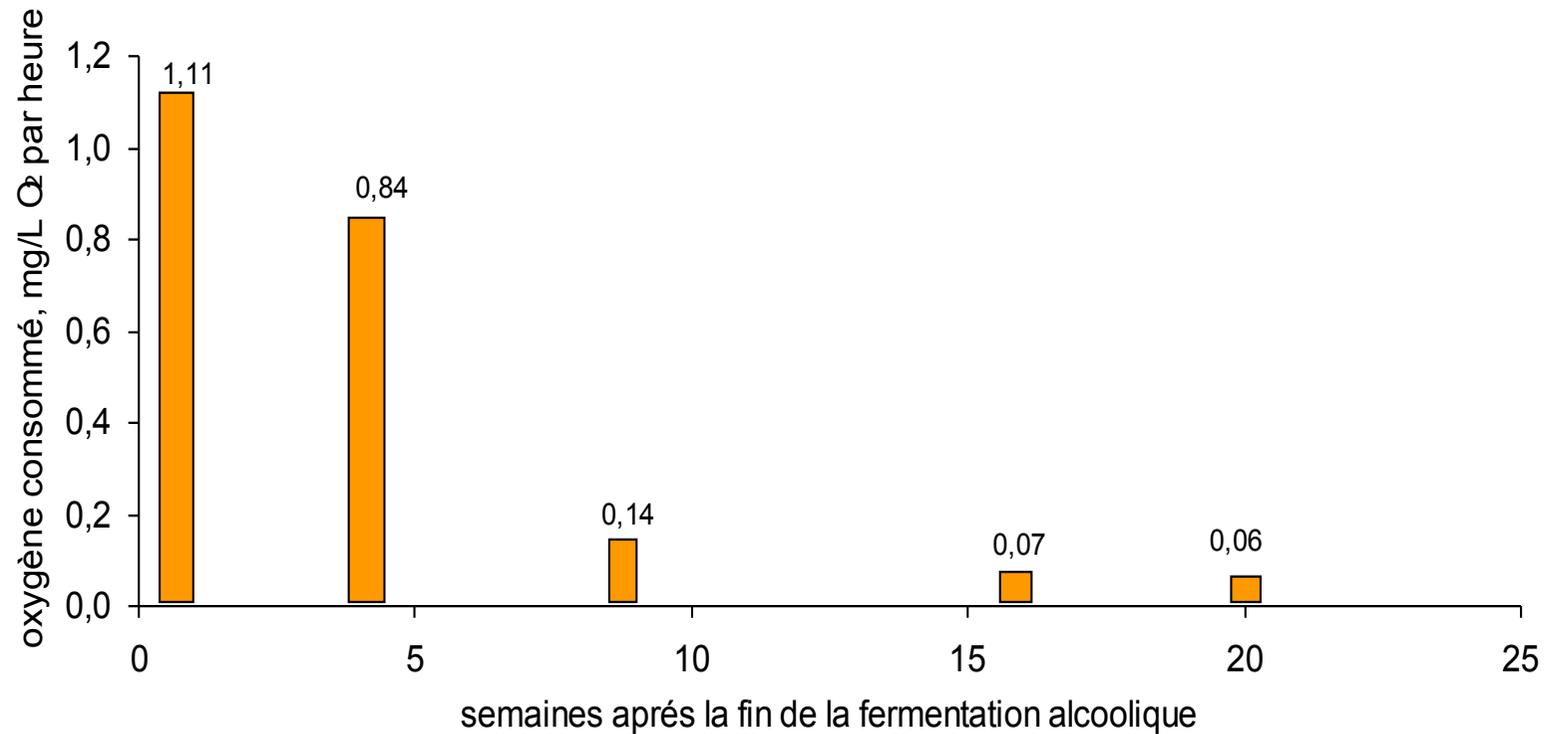
(Souche de levure: AWRI R2; 35 NTU)



Des teneurs en SO₂ libre supérieures à 30 mg/L ralentissent fortement la consommation de l'oxygène dissous.

Impact du vieillissement du vin sur la capacité des lies fines à consommer de l'oxygène dissous

(Souche de levure: EC 1118; 50 NTU; pH 3,3; 13 % éthanol)



L'aptitude des lies fines à consommer de l'oxygène dissous diminue au cours du vieillissement du vin. La filtration met fin à cette consommation d'oxygène.

Modes de consommation de l'oxygène dissous par les lies fines

- Pendant les premiers jours après la fermentation alcoolique, les cellules de levure en suspension consomment l'oxygène par voie respiratoire.
- Dans une phase ultérieure, les levures utilisent l'oxygène pour l'oxydation de leurs lipides membranaires.
- La dégradation oxydative des lipides se déroule dans les peroxisomes des cellules de levure. Dans le cadre de cette réaction, l'oxygène est transformé en peroxyde (H_2O_2).
- Le peroxyde ainsi produit est décomposé, dans les mêmes peroxisomes, par les enzymes 'catalase' et 'peroxydase' de façon qu'il ne rentre pas en contact avec le vin.
- Au cours de la conservation des vins sur lies, les cellules de levure libèrent des acides aminés réducteurs susceptibles de combiner de l'oxygène.

Après la fermentation alcoolique, la levure n'est pas un organisme mort, mais continue à maintenir de multiples systèmes enzymatiques en activité.

Le cas des vins finis, filtrés et embouteillés

But:

Garantir la stabilité sensorielle et prévenir des défauts d'oxydation (vieillessement oxydatif, évent, présence d'acétaldéhyde libre).

Enjeu:

La dissolution d'oxygène dans le vin entraîne une diminution du SO₂ par son oxydation en sulfates.

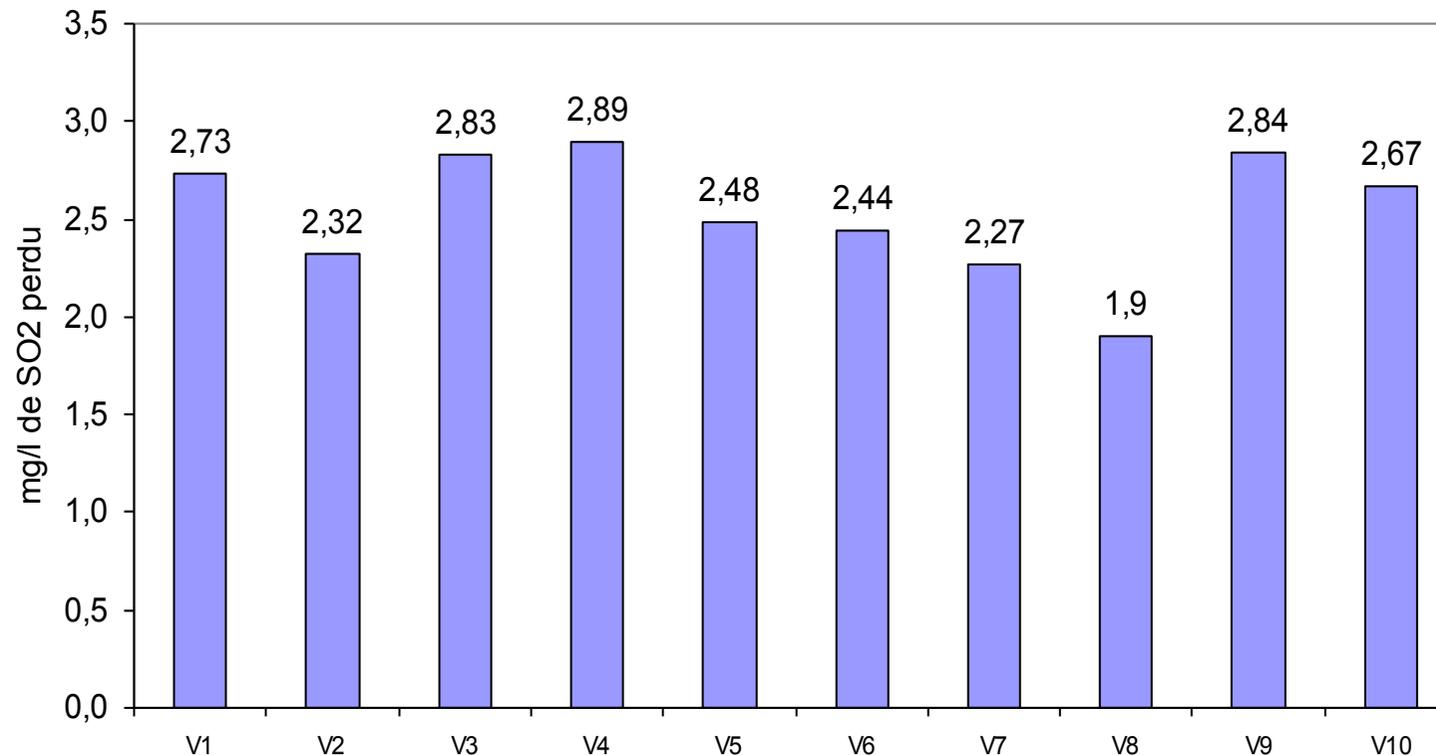
- SO₂ libre et total baissent simultanément
- Problème de stabilité du SO₂
- L'ajustement du SO₂ libre doit tenir compte des pertes à attendre.
- Nécessité d'évaluer les apports d'oxygène.

Démarche:

Dans la dernière phase avant la mise en bouteille, minimiser les apports d'oxygène et stabiliser le SO₂ libre par de contrôles fréquents.

Diminution du SO₂ (mg/L) par la combinaison de 1 mg/L O₂.

Essai mené pendant 50 jours sur 10 vins blancs (V1-V10) après leur enrichissement par 10 mg/L O₂.

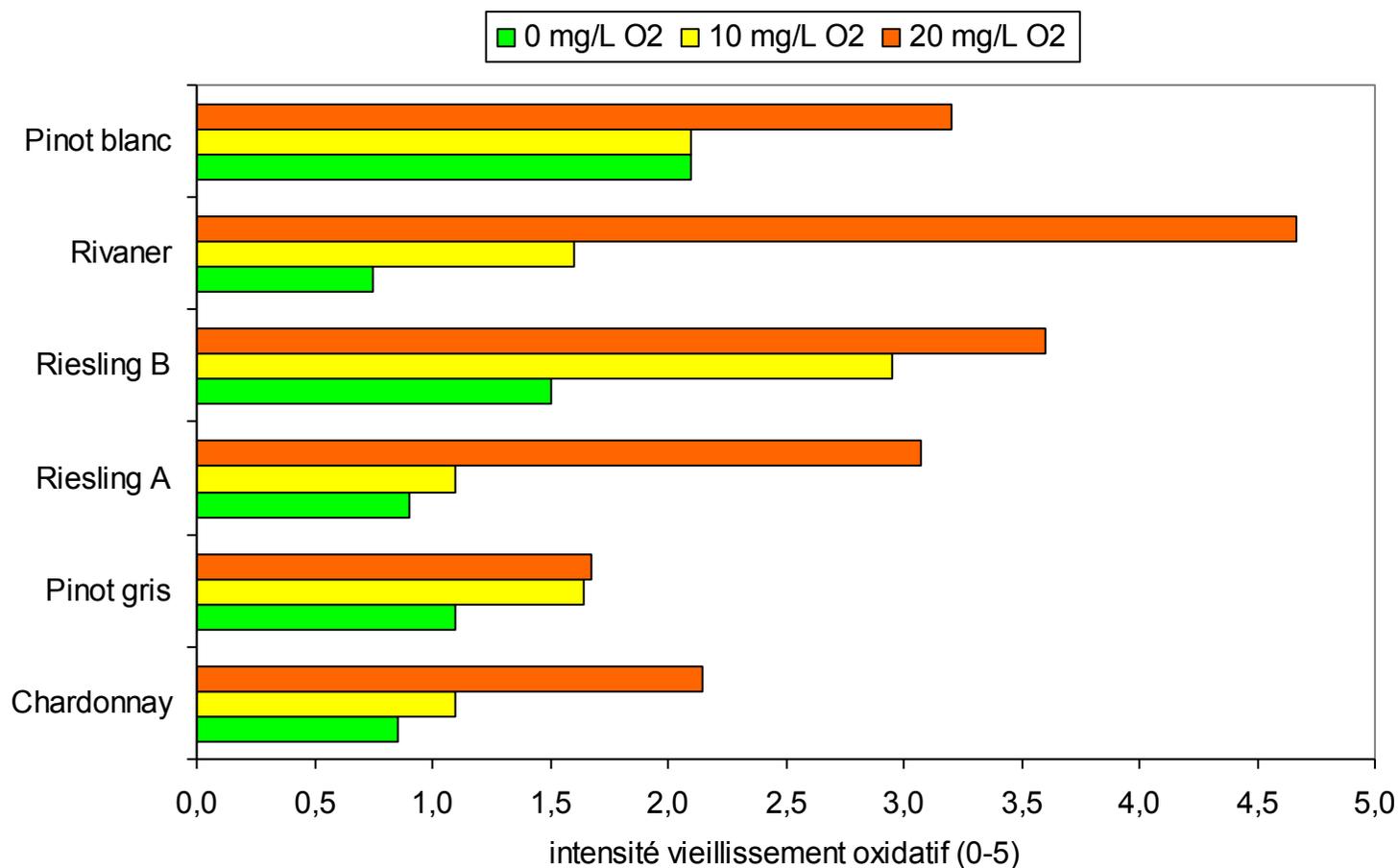


D'après les règles de la stœchiométrie, 1 mg/L O₂ peut oxyder 4mg/L SO₂. En vin blanc réel, cette perte ne s'élève qu'à 2,54 mg/L SO₂ en moyenne. Le reste de l'oxygène - 37 % - réagit avec d'autres constituants du vin en les oxydant de façon irréversible.

Sur vin rouge, le pourcentage de l'oxygène qui ne se combine pas au SO₂ reste à spécifier.

Effet des apports d'oxygène sur l'intensité (0-5) du vieillissement oxydatif dans plusieurs vins blancs de cépage.

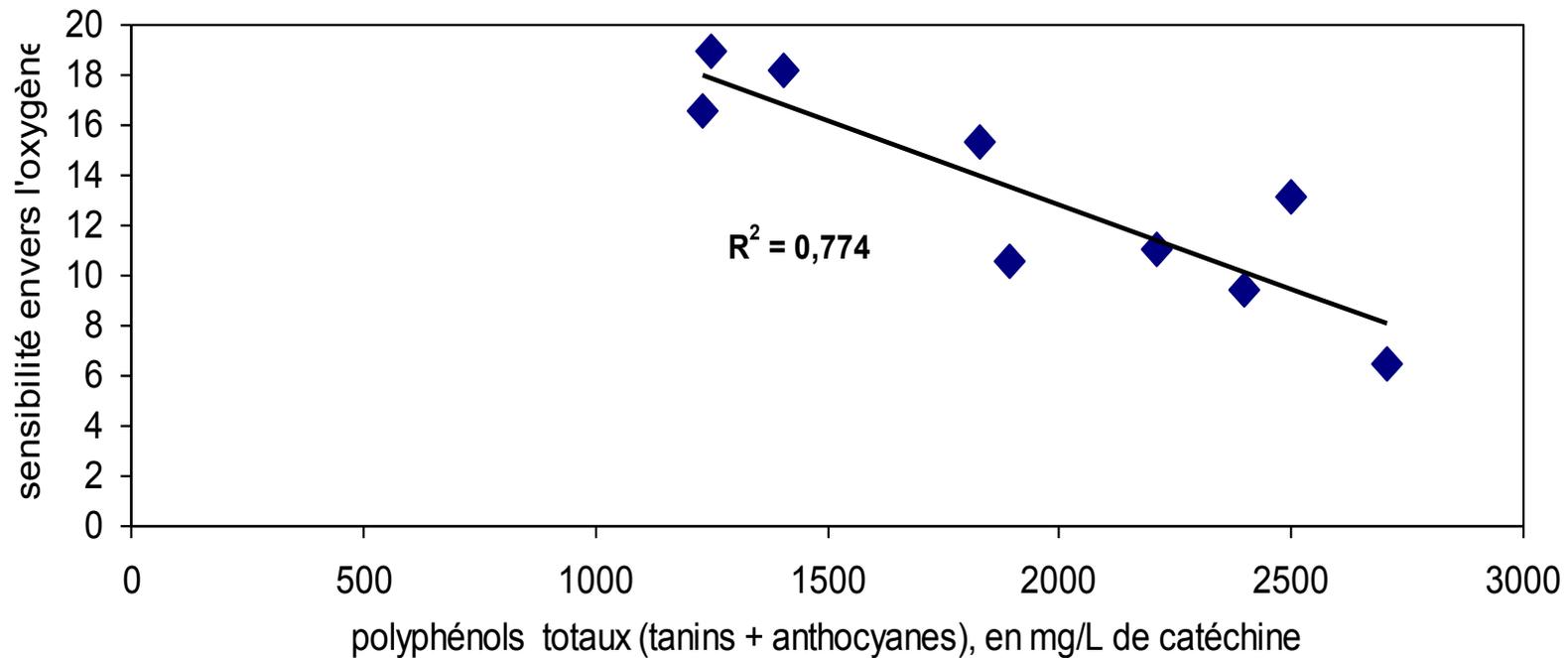
SO₂ libre = 40-50 mg/L au départ. Évaluation olfactive deux mois après l'apport d'oxygène.



Sur les vins blancs fruités, des apports d'oxygène mal maîtrisés peuvent provoquer une dépréciation aromatique à partir de 5 mg/L O₂ même en présence des teneurs en SO₂ libre courantes.

Effet des apports d'oxygène (10 et 20 mg/L O₂) sur le vieillissement * de vins rouges (SO₂ libre = 20-40 mg/L) en fonction de leur teneur en tanins et anthocyanes.

* Vieillissement exprimé en "sensibilité envers l'oxygène" = somme des déviations-standard de tous les paramètres sensoriels pour les apports de 10 et de 20 mg/L O₂ par rapport aux vins non traités (0 mg/L O₂).



Plus les vins rouges sont riches en tanins et en anthocyanes, moins ils répondent à un ajout donné d'oxygène et plus ils exigent de l'oxygène pour leur maturation et vieillissement.

Apports moyens d'oxygène au cours des opérations typiques de traitement des vins en cave

Opération	Dissolution d'O ₂ (mg/L)
transvasement par le bas	0,5-1
transvasement par le haut	4-6
remontage	2-3
centrifugation	3-5
filtration sur terre	4-6
filtration sur plaques	2-3
aspiration défectueuse d'une pompe	7,8
transport dans des cuves semi-vides	6-7
mise en bouteille	1-2
vieillessement en barrique, par an	10-30

Les risques d'oxygénation brutale sont bien réels dans les chais et avant la mise en bouteille – bulles d'air dans les filtres et la tuyauterie, air sur la surface des vins en cuve, etc. Les chaînes d'embouteillage modernes permettent de minimiser l'apport d'oxygène au moment de la mise elle-même.

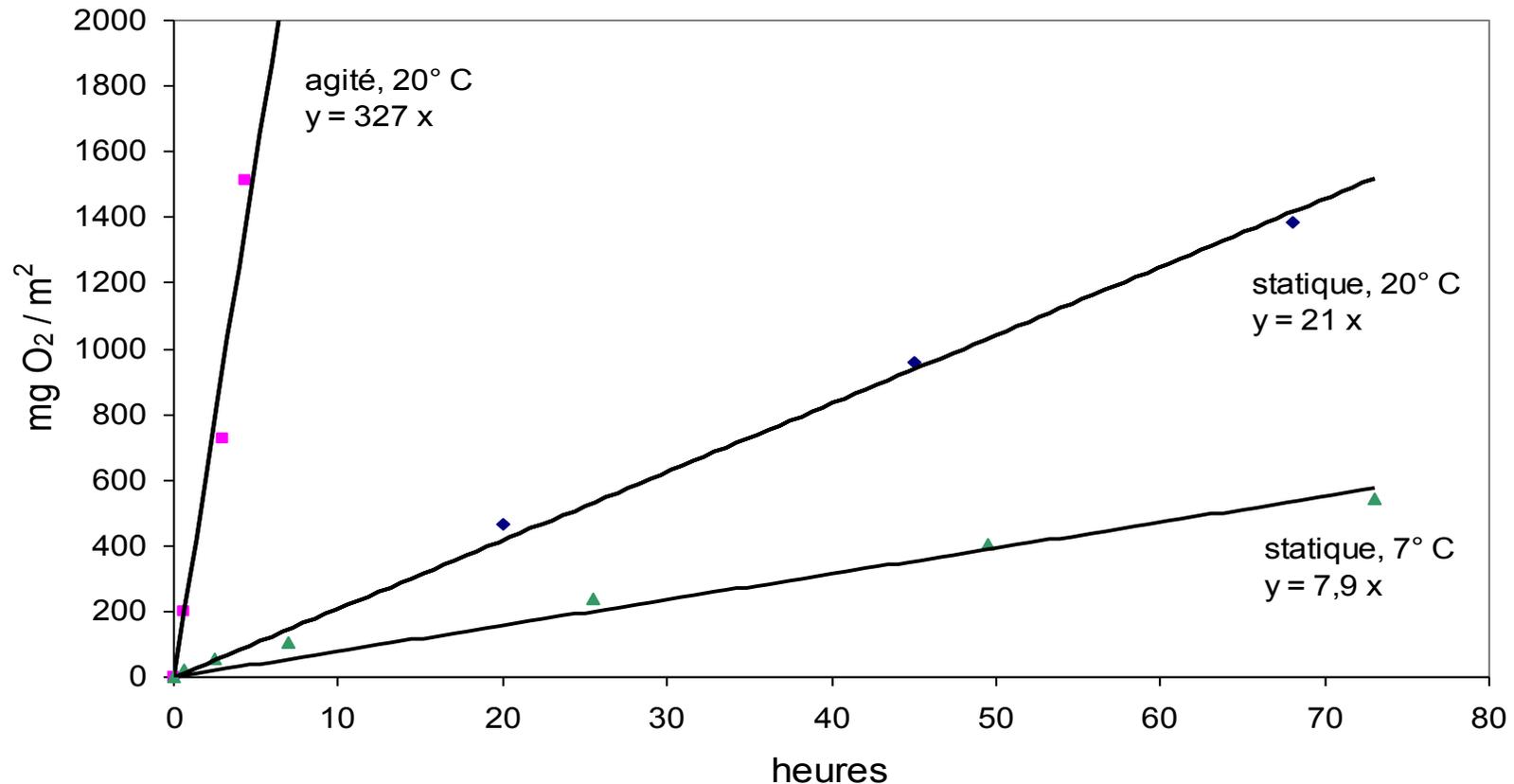
Effet de la température sur la solubilité de l'oxygène dans le vin à pression normale

Température	Solubilité en mg/L O ₂
0° C	14,5
10° C	11,1
20° C	8,9
30° C	7,2

La solubilité de l'oxygène augmente quand la température baisse.

Dissolution de l'oxygène atmosphérique par la surface statique ou agitée à pression normale et températures différentes

(12 % éthanol; pH 3,5; 200 mg/L acide ascorbique)



Le vin s'enrichit en oxygène lorsqu'il est en contact avec l'air. Une surface agitée multiplie la dissolution d'oxygène par rapport à une surface statique.

Résumé: Coefficients du transfert d'oxygène atmosphérique par la surface du vin, en $\text{mg} / \text{m}^2 \cdot \text{jour}$

~ : dépendant de l'intensité de la turbulence

	20° C	7° C
surface statique	21	7,9
surface agitée	~ 327	~ 950

Dans des conditions d'une surface statique, les basses températures ralentissent la répartition de l'oxygène au sein du liquide bien que sa solubilité soit plus élevée.

Une surface agitée augmente l'apport d'oxygène par sa diffusion plus rapide dans le liquide.

Oxygénation active et passive sur vin rouge

Observations sur terrain

- **Pour les vins rouges de basses teneurs en tanins et anthocyanes, les apports passifs d'oxygène engendrés par les interventions et traitements après les fermentations peuvent se révéler suffisants pour le développement de leur qualité.**
- **Les apports passifs d'oxygène sont hautement variables en fonction du volume, de la surface et de la température du vin.**
- **Les besoins des vins rouges en oxygène grandissent au fur et à mesure que leur teneur en tanins et en anthocyanes augmente; la micro-oxygénation peut alors se révéler un instrument utile.**

Les vins rouges manifestent de grandes différences en nécessité d'oxygène.
Dans le cas des vins blancs fruités, tout apport d'oxygène après la filtration est nuisible à leur qualité.

Absorption et combinaison de l'oxygène par le vin:

Ou: Que se passe-t-il avec l'oxygène dans le vin?

2 phases:

1. Solubilisation de l'oxygène atmosphérique dans le vin:

Pas de conséquences sensorielles, l'oxygène dissous sous forme de gaz peut être dosé par des moyens analytiques.

2. Combinaison chimique de l'oxygène dissous avec des composés oxydables:

L'oxygène combiné a disparu et n'est plus accessible au dosage analytique; conséquences sensorielles à observer.

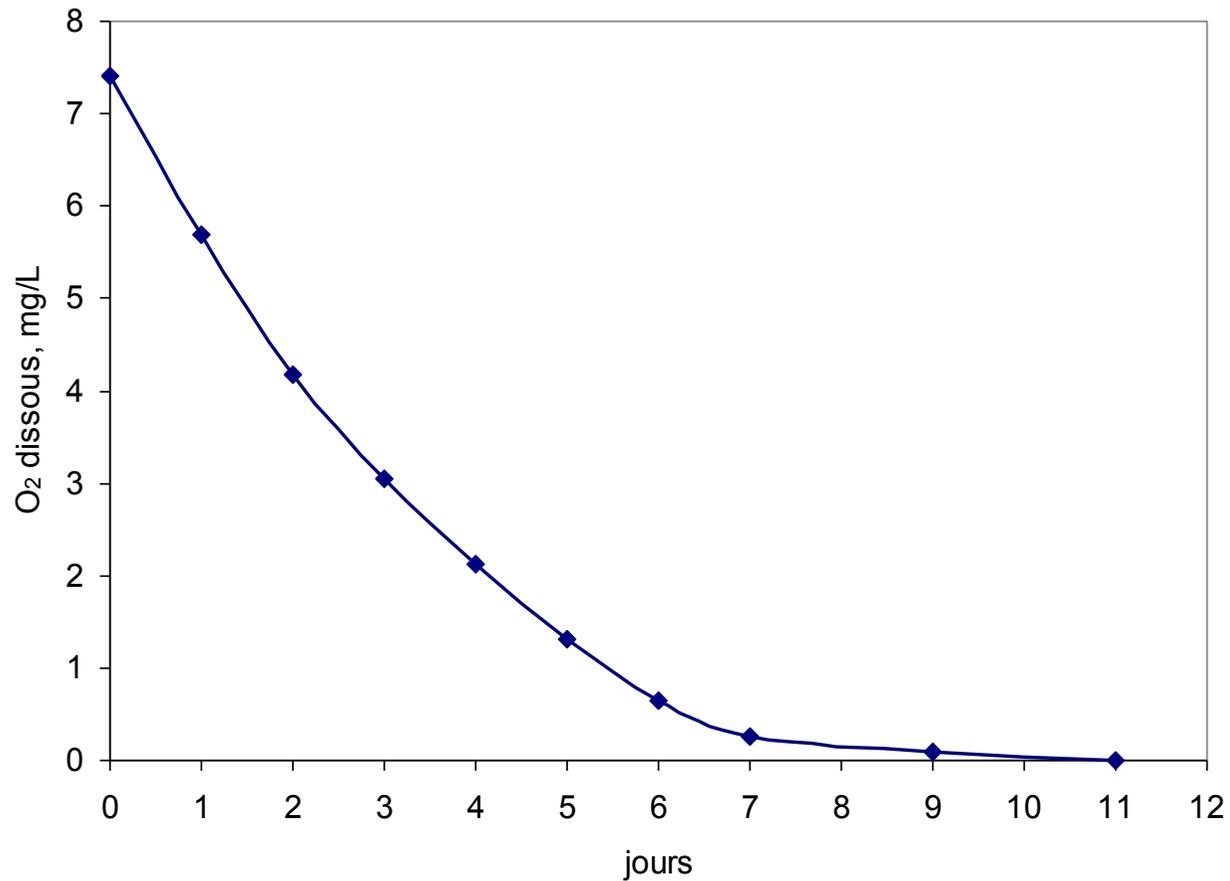
2 modèles de réaction:

- La solubilisation de l'oxygène dans le vin est plus rapide que sa combinaison → augmentation de l'oxygène dissous.
- La solubilisation de l'oxygène dans le vin est plus lente que sa combinaison → pas d'oxygène dissous détectable.

L'oxygène dissous tel qu'il est dosé par des moyens analytiques correspond à la différence momentanée entre solubilisation et combinaison d'oxygène.

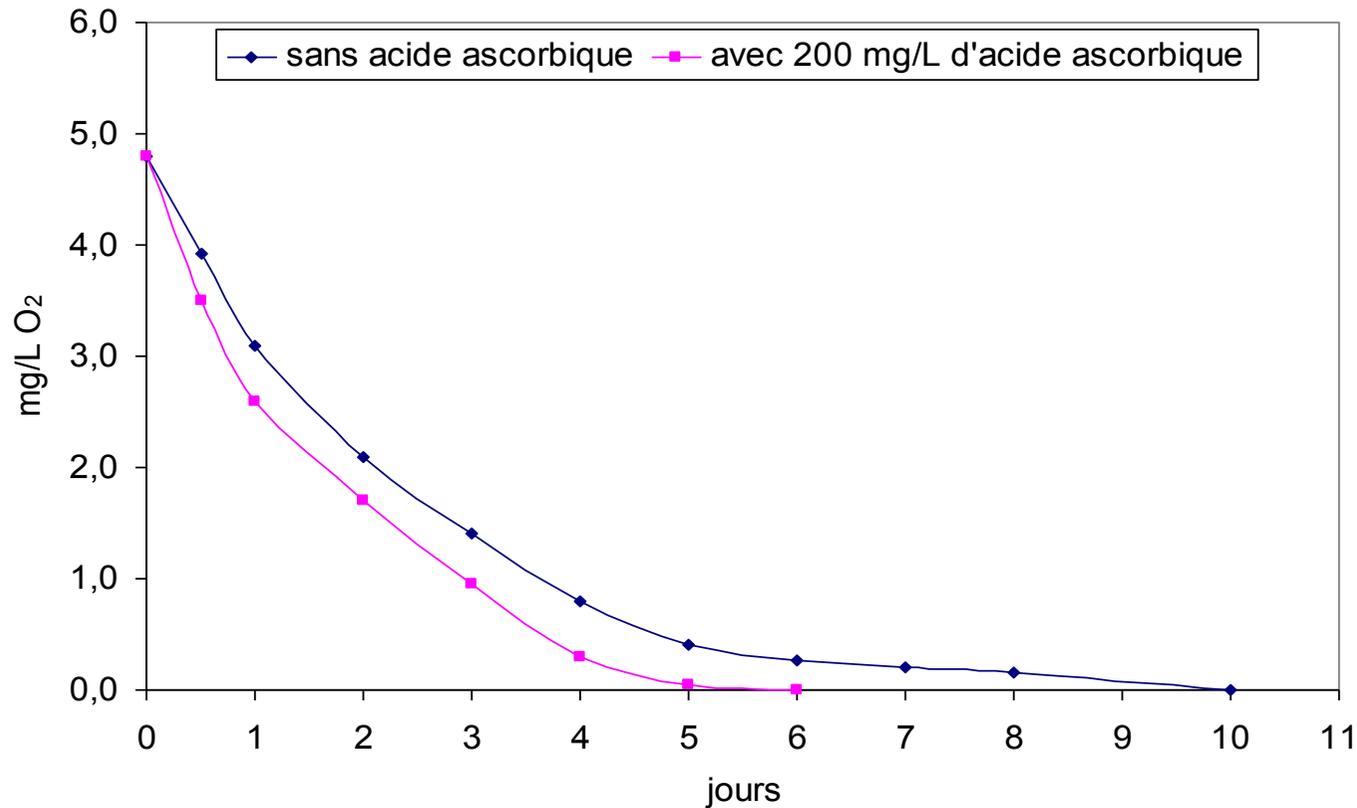
Combinaison de l'oxygène dissous d'un vin rouge fermé hermétiquement après filtration.

Polyphenols totaux = 2300 mg/L; T = 20° C.



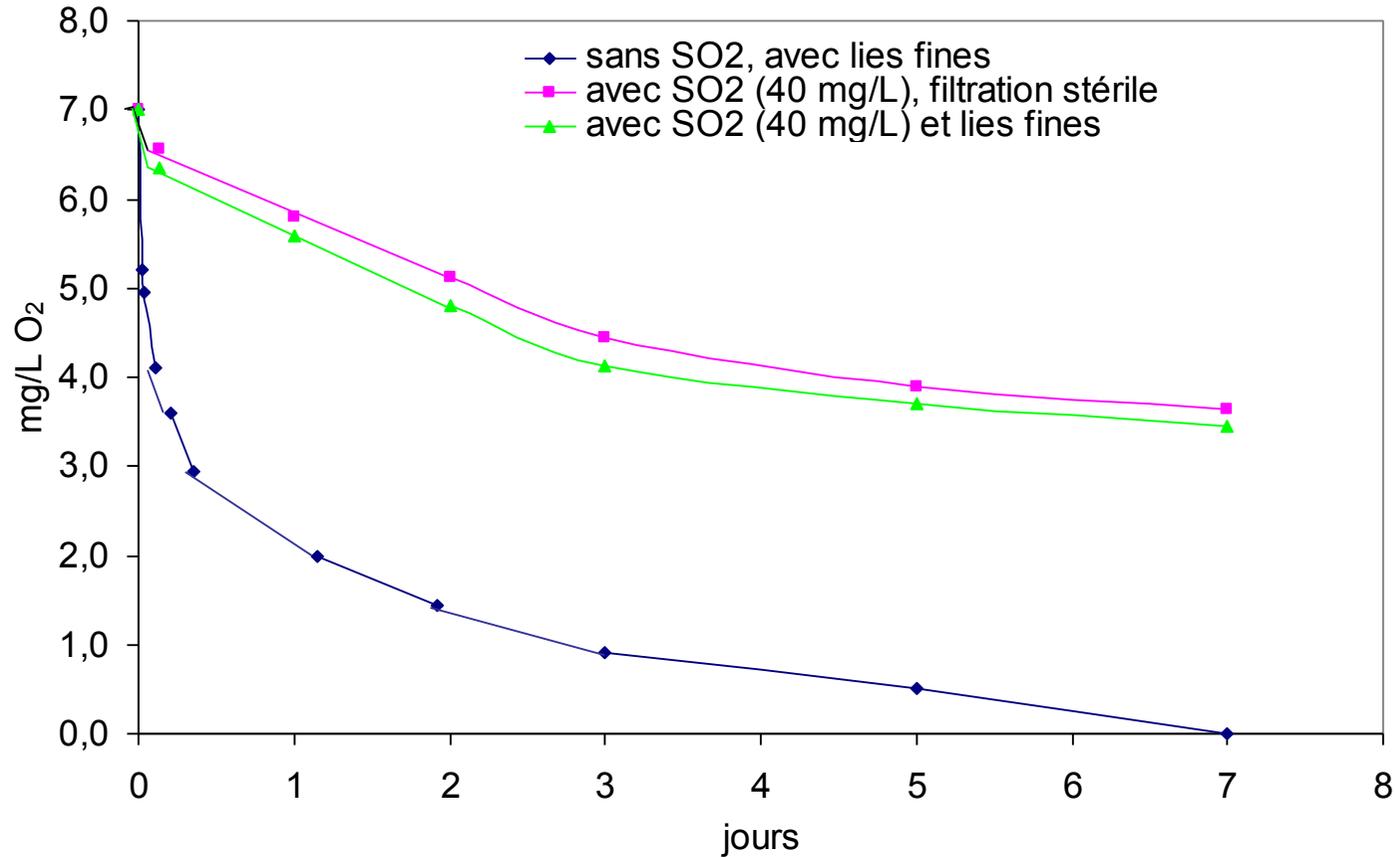
La plupart de l'oxygène dissous disparaît, par combinaison, en une semaine.

Effet de l'acide ascorbique sur la combinaison de l'oxygène dissous



En présence d'acide ascorbique, la combinaison de l'oxygène dissous est légèrement accélérée. Au cours de cette réaction, l'oxygène est transformé en H₂O₂.

Effet des lies fines sur la consommation de l'oxygène dissous



Les lies fines (cellules de levure en suspension) accélèrent la consommation de l'oxygène dissous dont elles sont capables de consommer de grandes quantités.

La stabilisation du SO₂ libre avant la mise en bouteille

- Avant la mise en bouteille, les vins sont collés, stabilisés, filtrés, transvasés, mal traités.....
- Au cours de ces opérations, ils absorbent de l'oxygène atmosphérique par leur surface dans les cuves, les canalisations et les filtres.
- Sur le terrain, des teneurs en oxygène dissous jusqu'à 7 mg/L O₂ sont réalistes.... et incontrôlées le plus souvent. Elles correspondent à une macro-oxygénation ou oxygénation brutale.
- L'oxygène dissous fait disparaître une part du SO₂ par oxydation en sulfates. Ces pertes s'élèvent facilement à 10-20 mg/L de SO₂.... souvent peu de temps après la mise en bouteille.
- Par conséquent, le vin doit être protégé contre l'absorption d'oxygène pendant au moins une semaine avant la mise en bouteille pour faire disparaître l'oxygène dissous, stabiliser le SO₂ et le corriger si nécessaire.
- La stabilité du SO₂ libre dépend étroitement de la teneur en oxygène dissous à l'instant même.

Conclusion: La connaissance de la teneur en SO₂ libre a peu d'intérêt si l'on ne connaît pas la teneur en oxygène dissous en même temps.

L'oxygène dans la bouteille. La notion du "total package oxygen"

Le vin, après sa mise en bouteille, continue à être soumis à l'impact de l'oxygène résultant de quatre sources:



- L'oxygène qui diffuse par le bouchon (diffusion généralement élevée pour les bouchons synthétiques, très variable pour les bouchons naturels, et minimale pour les capsules à vis.
- L'oxygène contenu dans le tissu du bouchon.
- L'oxygène piégé dans l'espace de tête de la bouteille.
- L'oxygène dissous dans le liquide déjà avant ou à la mise.

\sum = total package oxygen (TPO), en mg/

L . = oxygène total contenu dans la bouteille, en mg/L

Le TPO est responsable pour la diminution du SO₂ en bouteille. Quand le SO₂ libre a disparu complètement, des défauts sensoriels dus à l'oxydation (évent, acétaldéhyde libre) apparaissent, davantage dans les vins blancs que dans les rouges.

La commercialisation des vins sans ajouts de SO₂ exige une très bonne maîtrise des apports d'oxygène avant et après la mise en bouteille.

Calcul du TPO dans des bouteilles de différents volumes, remplies de vin à 3 mg/L O₂ dissous au moment de la mise, et avec une espace de tête de 15 mL contenant de l'air.

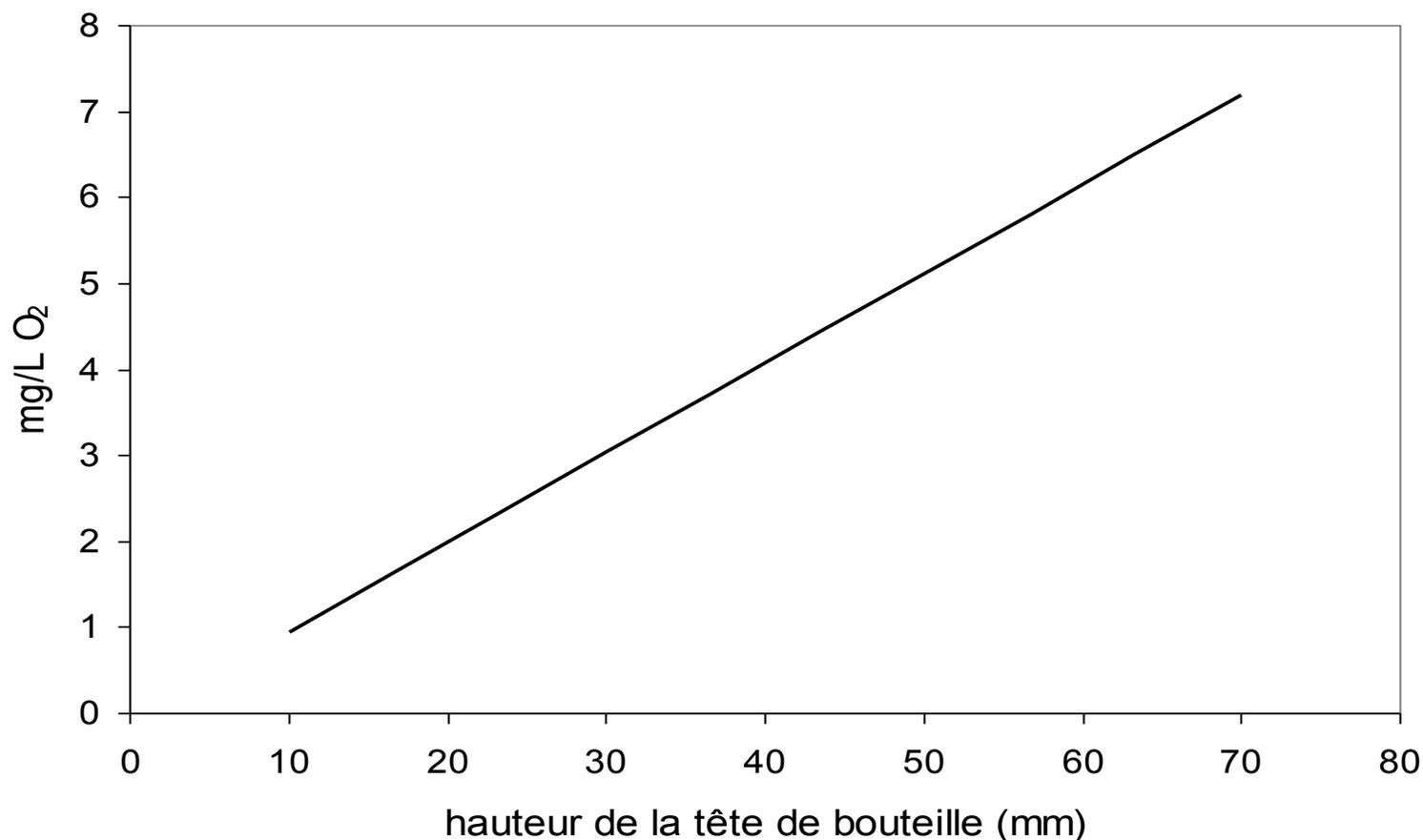
Base de calcul de l'oxygène contenu dans l'espace de tête:

1 mL d'air = 0,208 mL O₂; 1 mL O₂ = 1,4 mg O₂

Volume de la bouteille, en mL	375	750	1000	1500
Oxygène (mg O ₂) gazeux contenu dans l'espace de tête de 15 mL	2,20	2,20	2,20	2,20
Oxygène (mg O ₂) dissous dans le volume de vin contenu dans la bouteille	1,13	2,25	3,00	4,50
Oxygène total (mg O ₂) contenu dans la bouteille (TPO)	3,33	4,45	5,20	6,70
Oxygène exprimé en mg / L de vin	8,00	5,93	5,20	4,47

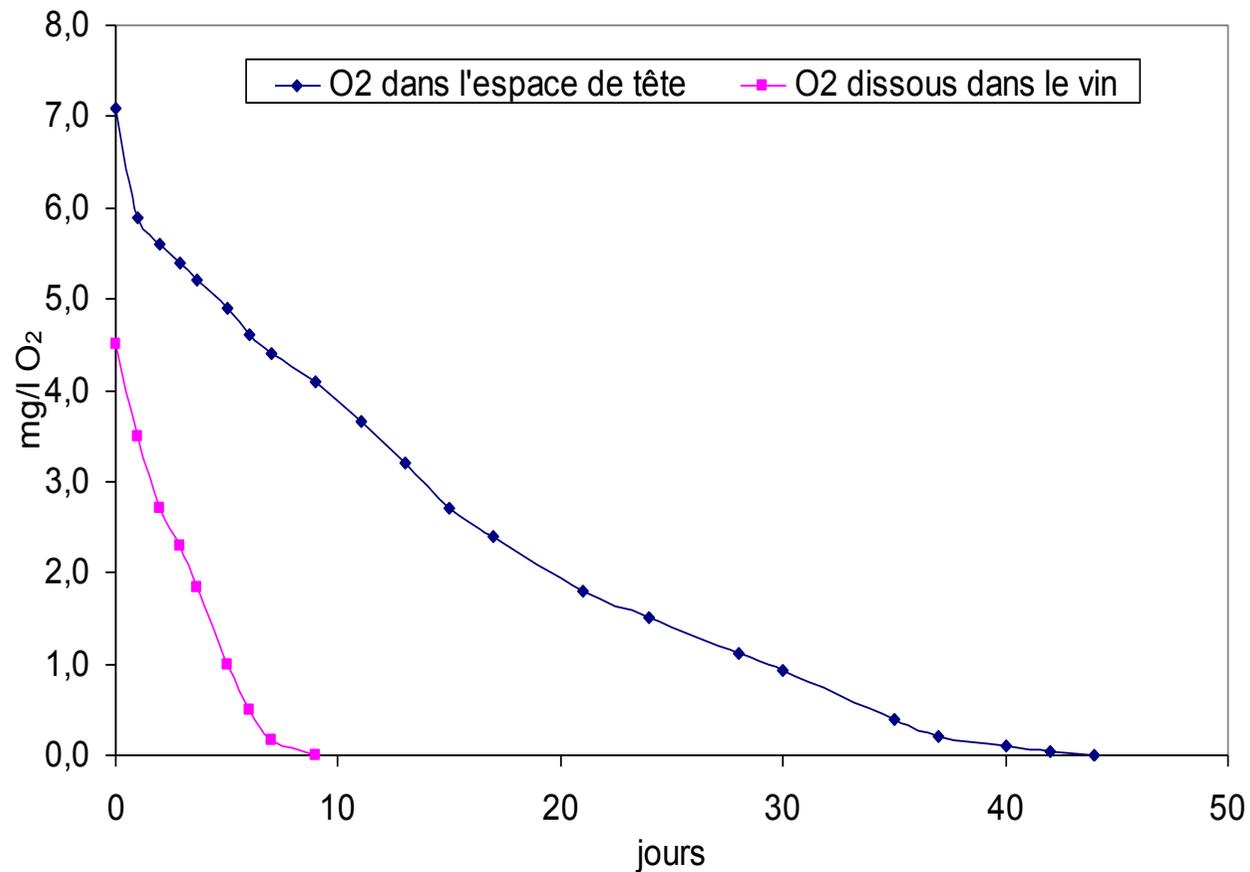
Plus petite la bouteille, plus important est l'impact sur le vin de l'oxygène contenu dans l'espace de tête.

Apport d'oxygène (mg/L O₂) de l'espace de tête rempli d'air en fonction de la hauteur de la tête pour une bouteille de 0,75 L.



En absence de bouchage à vide ou de gaz d'inertage, 1 mL d'air dans l'espace de tête correspond à 0,3 mg O₂. L'effet de l'oxygénation qui en résulte est plus important sous capsules à vis (espace de tête plus grand) que sous bouchons.

Cinétique de la combinaison de l'oxygène après la mise en bouteille d'un vin blanc fermé à bague-vis. Bouteilles de 750 mL; 20° C)

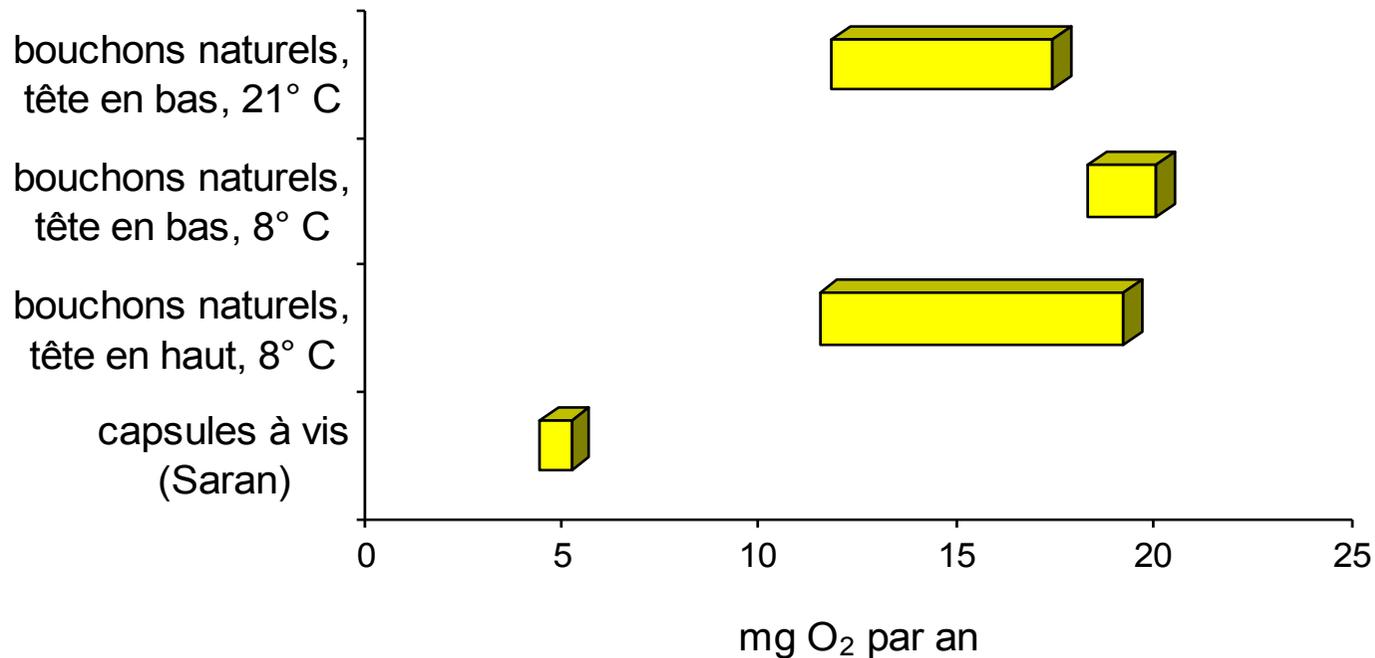


Dans le cas de la mise en bouteille avec des capsules à vis, l'espace de tête contient des quantités considérables d'oxygène s'il n'est pas diminué par le bouchage à vide ou inertage. Cet oxygène met 1-2 mois à se combiner.

Équipement de dosage non-invasif de l'oxygène dissous et gazeux dans des bouteilles fermées, basé sur la fluorescence.



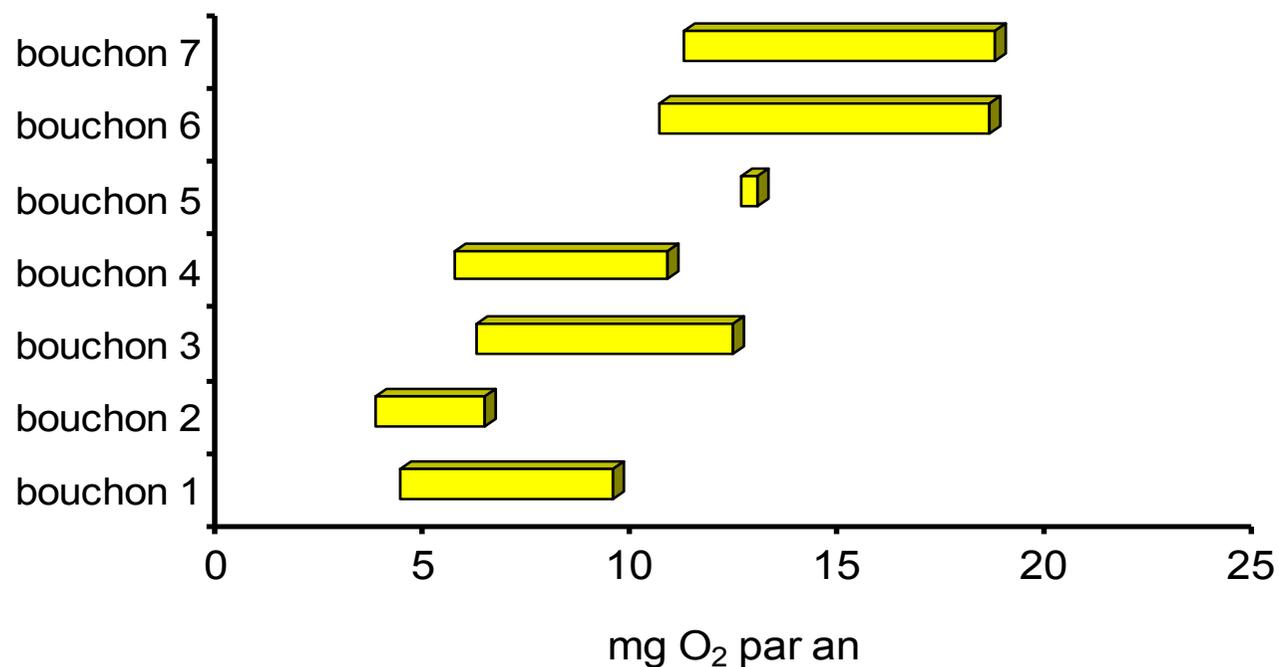
Apports d'oxygène par des différents systèmes d'obturation et de conservation des bouteilles



Au contraire de la plupart des bouchons naturels et synthétiques, les capsules métalliques (bagues-vis) présentent une étanchéité bonne et reproductible vis-à-vis de l'oxygène atmosphérique.

Apports d'oxygène par des bouchons naturels de différents lots pendant la conservation des bouteilles 'tête en haut' à 10-15° C.

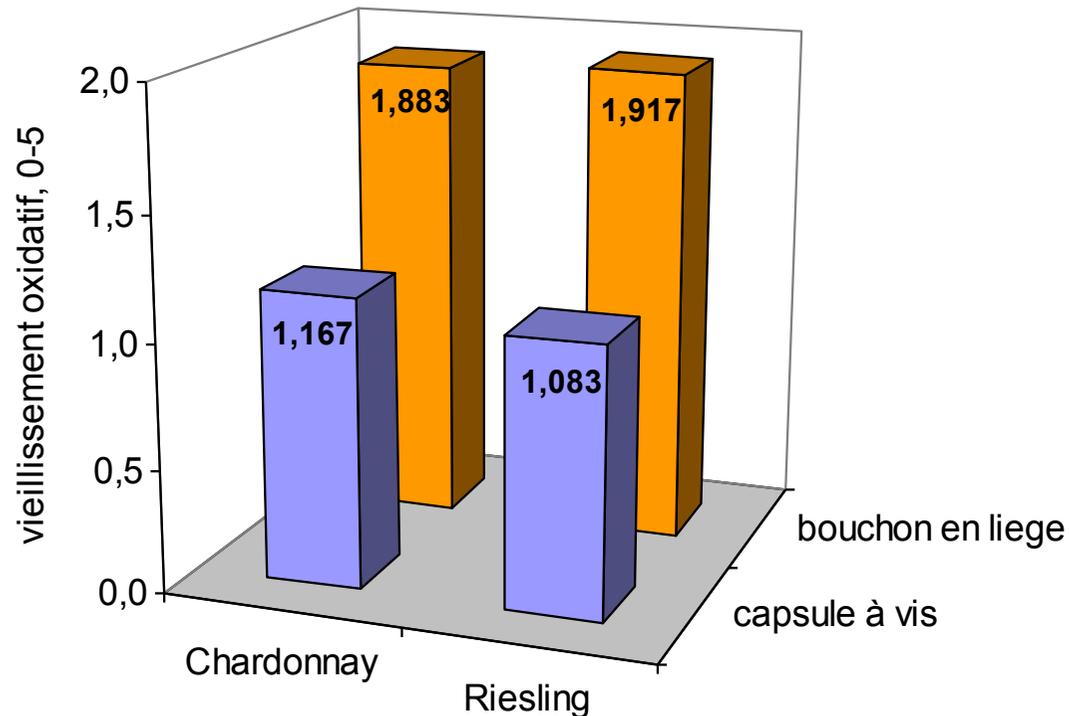
Variation de 3 bouchons individuels par lot.



Les bouchons en liège permettent l'enrichissement des vins en quantités significatives d'oxygène. Ces quantités sont hautement variables entre les lots commerciaux et entre les bouchons individuels d'un même lot.

Impact du mode de bouchage sur le vieillissement oxydatif de deux vins blancs 10 mois après la mise en bouteille

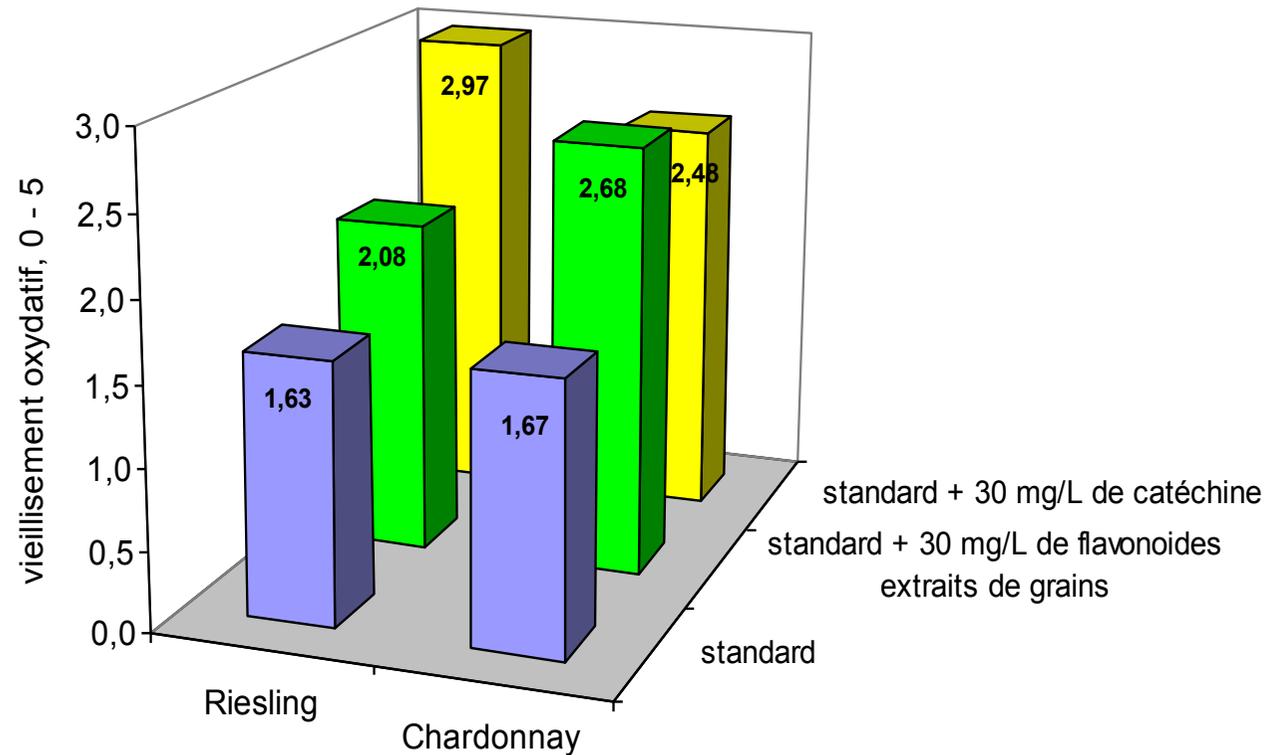
(n = 18 dégustateurs)



Sur les vins blancs, le mode de bouchage et son étanchéité envers l'oxygène exerce un effet remarquable sur le vieillissement vs. la conservation des arômes fruités.

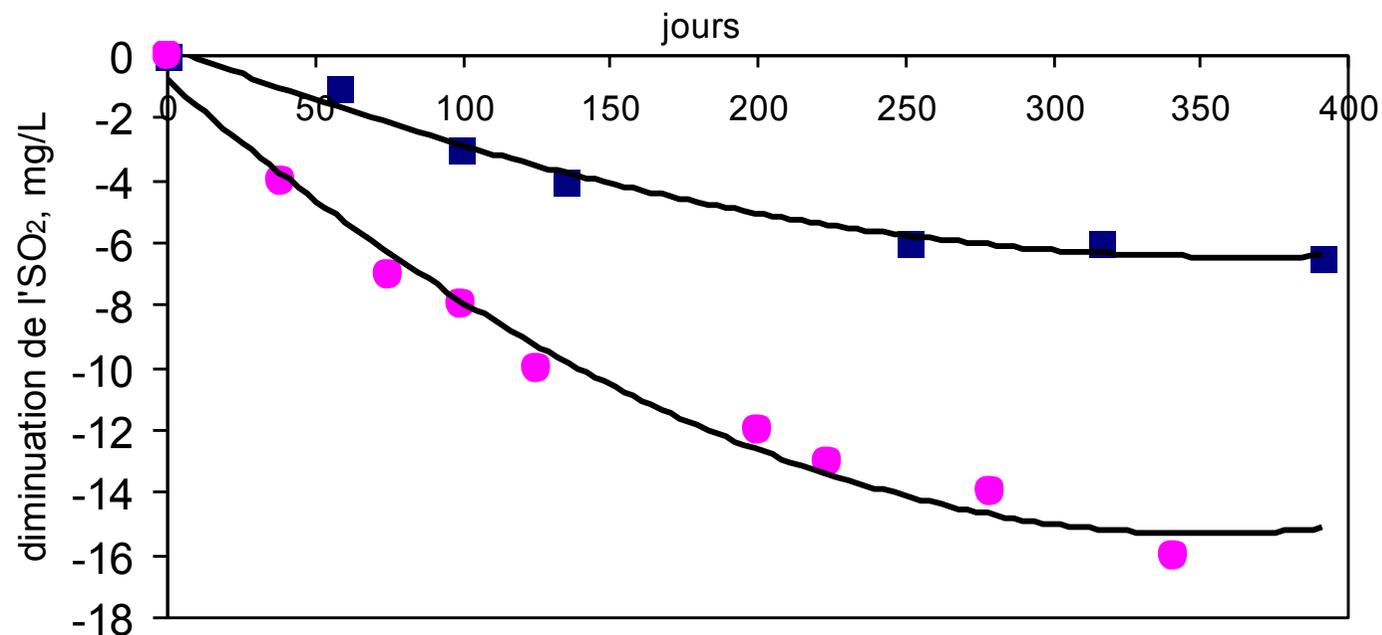
Impact de la composition polyphénolique sur l'intensité du "vieillessement oxydatif" sous bouchon en liège 18 mois après la mise en bouteille

(n = 18 dégustateurs)



La présence de hautes teneurs en polyphénols flavonoides et la diffusion d'oxygène par le bouchon accélèrent le vieillissement oxydatif des vins blanc par synergisme.

Diminution du SO₂ par oxydation pendant la conservation d'un vin embouteillé et fermé avec deux bouchons naturels différents



Les apports d'oxygène hautement variables par les bouchons en liège se reflètent sur une diminution également variable de la teneur des vins en SO₂.

Conclusion

La teneur en SO₂ libre à ajuster avant la mise en bouteille dépend:

- **de la teneur en oxygène dissous dans le vin juste avant la mise en bouteille,**
- **des quantités d 'oxygène que le vin absorbe pendant la mise en bouteille,**
- **des quantités d 'oxygène à attendre de l 'espace de tête des bouteilles et du système d 'obturation,**
- **du type de vin (blanc vs. rouge),**
- **des attentes par rapport à la conservation et la stabilité du vin,**
- **un taux de 30 mg/L SO₂ libre suffit avant la mise si l 'oxygène est sous contrôle,**
- **La production des vins sans ajouts de SO₂ est possible. Elle exige, entre autres, une parfaite maîtrise de l 'oxygène omniprésent, une filtration tardive et l 'emploi systématique de gaz inertes.**