

Nouveaux outils pour lutter contre le goût de réduit

Partie 2/2

Bertrand Roger¹, Jacques-Emmanuel Barbier¹, Bertrand Robillard¹, Yann Vasserotz

¹ Institut OEnologique de Champagne - Epernay - France.

² Laboratoire d'OEnologie - Faculté des Sciences UPRES EA 2069 - Reims - France.

Introduction

Les travaux sur l'adsorption des dérivés thiols sur la levure (**cf. partie 1**) nous a poussés à développer des outils capables de piéger - autant que faire se peut - l'ensemble des composés soufrés volatils, qu'ils soient sous forme réduite (R-SH) ou oxydée (R-S-S-R), en sachant qu'a priori, les lies ne peuvent éliminer les disulfures par des mécanismes mettant en jeu le cuivre. Nous présentons 2 produits : l'un nommé Nétarom, produit issu d'écorces de levure et sélectionné pour sa capacité à fixer des composés volatils dont la plupart incriminés dans les goûts de réduit. Cependant cette formulation a des limites et nous tenterons d'en expliquer le mécanisme. Le second - nommé Nétarom Extra - est un produit similaire sur lequel du cuivre est supporté ; il permet de résoudre l'ensemble des problèmes quand le Nétarom ne se montre pas suffisamment actif.

Nous avons choisi de développer une solution biotechnologique car il est remarquable que la plupart des techniciens utilisent l'aération comme solution aux problèmes de réduction. Or il apparaît clairement lors des dégustations de vins blancs ou rouges dont le contenu en polyphénols est faible (cas des pinots par exemple) et qui ont subi cette opération, que quelques mois après cette aération, les vins paraissent déjà très ouverts et risquent d'être vite dépréciés. Ceci s'explique - au moins en partie - par le non-contrôle de teneurs en oxygène qui sont mises en oeuvre lors de ces opérations.

En quelques mots, les dérivés soufrés en excès sont de l'ordre de quelques dizaines à centaines de microgrammes et les teneurs en oxygène résiduels à la fin des traitements se retrouvent souvent à des valeurs de 3 à 6 mg/L. Ces teneurs excessives en oxygène expliquent les tendances à l'oxydation des vins traités.

D'un autre côté, l'utilisation du cuivre conduit parfois à des vins relativement desséchés et il est admis que des notes métalliques sont parfois perçues, même quand les doses d'utilisation sont faibles.

Une solution biotechnologique où une formulation est ajoutée de manière maîtrisée apparaît plus adéquate. Une des solutions proposées utilise le cuivre mais sous forme chélatée par la levure.

Comme nous le montrons par la suite, le cuivre n'est que très peu cédé au vin, ce qui rend les dérivés discutés ci-dessus non-détectables. Les produits proposés ne s'intéressent qu'à des traitements curatifs, quand les vins révèlent ce caractère de réduction.

Partie expérimentale

Les produits

Nétarom est une écorce de levure sélectionnée en laboratoire pour ses capacités à piéger les dérivés organoleptiques et essentiellement les goûts de réduction.

Nétarom Extra est composé de Nétarom (50 %) et d'une écorce de levure (40 %) sur laquelle du cuivre (sous forme Cu_{2+} , à hauteur de 2 %) a été physisorbé (soit une teneur totale en cuivre de 0,8 %). Une bentonite (10 %) est ajoutée afin de faciliter la sédimentation de la formulation sous 24 heures à température de cuverie (12-15 °C).

Pour les 2 formulations et avant addition dans le vin, celles-ci sont délayées dans 5 fois leur poids d'eau brute (à une température de 10-15 °C) en prenant soin d'éviter la formation de grumeaux.

Les vins et dégustations

Ce sont des Pinots Noirs de Champagne vinifiés en rouge, une Syrah et 2 assemblages des Côtes-du-rhône. Pour ces derniers exemples, le 1er est essentiellement constitué de Grenache et de Bourboulenc (assemblage 1) et le second de Clairette, de Carignan blanc et de Marsanne (assemblage 2). Ces vins ont été ensemencés par des levures sèches actives et ont subi une fermentation malo-lactique excepté les 2 assemblages des Côtes-du-rhône. Pour ces derniers, leur descriptif avant traitement est situé dans le **tableau 1**.

Les dégustations sont menées par l'équipe

■ **Tableau 1** : Analyses classiques des vins traités.

	Assemblages	
	1	2
TAV (alc./vol)	14,0	13,7
pH	3,18	3,20
SO ₂ total (mg/L)	68	64
Sucres (g/L)	1,5	1,2
Ac totale (g/L)	4,5	4,5
Ac. volatile (g/L)	0,36	0,32

■ **Tableau 2** : Étude du relargage du cuivre en solution modèle supplémentée ou non en calcium.

	Cu (mg/L)
Témoin 1 / Ca = 0	0,11
Témoin 2 / Ca = 200 mg/L	0,13
Nétarom Extra 1 / Tem 1	0,18
Nétarom Extra 2 / Tem 2	0,22

■ **Tableau 2** : Étude du relargage du cuivre dans un vin rouge (pH : 3,35 ; Éthanol : 12,3 % - v/v ; teneurs en Ca : 114 mg/L).

	Cu (mg/L)
Témoin 1	0,04
Témoin 1'	0,04
Nétarom Extra 20 g/hL	0,03
Nétarom Extra 40 g/hL	0,04

technique du vin concerné avec une à deux autres personnes extérieures habituées à ce type de défauts. Pour les 2 assemblages de Côtes-du-rhône, nous avons eu recours à un panel expert de 17 personnes.

Dosage des thiols volatils

Il est réalisé par chromatographie en phase gazeuse comme décrit dans (16).

Vérification du relargage de Cu dans la formulation Nétarom Extra

Nous avons vérifié les limites de relargage de la formulation en utilisant des solutions modèles ou des vins. Les solutions modèles montrent l'avantage de pouvoir contrôler parfaitement la composition et surtout d'étudier l'impact de la force ionique. On peut en effet suspecter qu'un échange d'ions puisse s'effectuer à la surface de la paroi et le calcium, testé dans cette expérience, représente un ion potentiellement concurrent du cuivre.

La solution modèle est préparée à partir d'eau osmosée acidulée à pH 3,2 par de l'acide chlorhydrique à 10 % à laquelle on ajoute selon les besoins 200 mg/L de calcium sous forme de chlorure de calcium hexahydraté (qualité puriss). Cette solution est complétée par du sulfate de cuivre (à partir d'une solution mère à 1 g/L - qualité puriss) et de l'alcool à 95 % (v/v) est ajouté pour obtenir en final une teneur à 12 % (v/v). La dose de Nétarom Extra ajoutée est de 40 g/hL.

Essais sur vins

Les essais menés en bouteille sont effectués après avoir tiré le vin sous léger courant d'azote et avoir ajouté au préalable la formulation.

Les bouteilles sont remplies jusqu'à un cm du ras-de-bague pour minimiser les dissolutions d'oxygène puis sont immédiatement operculées, capsulées et conservées à 4 °C. Elles sont agitées une fois par jour et dégustées au minimum 24 heures après la dernière agitation.

Pour les essais menés en dame-jeanne de 15 l (vins d'assemblage de Syrah), les formulations sont ajoutées à hauteur de 30 g/hL. Les lies sont séparées après 7 jours d'interaction entre la

■ **Tableau 4 :** Dégustation sur un vin de base rouge champenois dans lequel 10 ou 20 g/hL de Nétarom (Net) ou Nétarom Extra (Net X) ont été ajoutés. La note intensité du défaut provient du classement suite aux notes de chacun des dégustateurs ($n = 5$ / note de 0 : pas de défaut de réduction à 3 : forte réduction détectée).

Modalité	Intensité du défaut	Commentaires
Témoin	3	Réduction, H ₂ S
Net X10	2	Léger mieux mais toujours réduit
Net X20	2	Diminution du défaut au nez mais peu en bouche
Net 10	1	Forte réduction du défaut, plus de gras en bouche
Net 20	1	Forte réduction du défaut, bouche onctueuse et sucrosité

formulation et les vins, puis dégustés dans les 24 heures. Le panel est composé de 17 personnes préalablement sensibilisées aux descripteurs. Les résultats statistiques sont présentés via le test de Duncan qui permet de déterminer si les moyennes de chaque descripteur des diverses modalités sont significativement différentes ou non à 5 %.

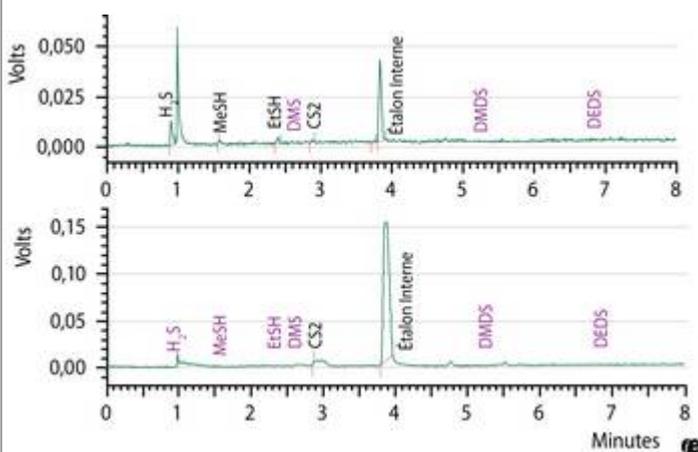
Les essais sont menés au stade cuverie dans des cuves inox de 100 hl.

Les préparations sont diluées 2 à 3 fois par leur poids en eau brute et fortement agitées pour éviter la formation éventuelle de grumeaux.

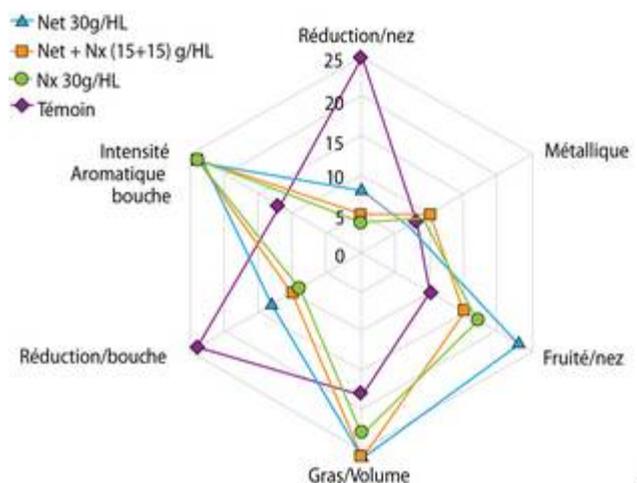
Ces suspensions sont ajoutées au vin sous léger brassage de façon à éviter toute oxydation du vin (1 heure environ). Les dégustations sont menées dans les 24 heures qui suivent l'ajout du produit ou plus au besoin. Dans ce cas – et si le traitement est jugé insuffisant – le mélange est remis en suspension (par pompage en tuyau plongé et circulation du vin dans la cuve de traitement ou par agitation si la cuve est équipée) et la dégustation effectuée une seconde fois après que la formulation soit décantée.

Si les essais doivent être transportés, la procédure de tirage est similaire à la précédente. Elle est réalisée après décantation de la formulation en cuve; les vins sont prélevés via le robinet de dégustation en prenant soin de ne pas créer d'émulsion jusqu'à la dégustation qui n'excède pas 2 jours.

■ **Figure 1 :** Chromatogrammes d'un Pinot noir jugé réduit (chromatogramme du haut) et son homologue après 24 heures d'interaction avec Nétarom à 20 g/hL.



■ **Figure 2 :** Résumé d'une analyse sensorielle effectuée sur une Syrah ayant subi 3 traitements différents : Nétarom (noté Net dans le graphe) à 30 g/hL ; mixe de Nétarom + Nétarom Extra (15 + 15 g/hL) et Nétarom Extra (noté Nx dans le graphe) à 30 g/hL.



■ **Tableau 5a** : Résultats significatifs (test à 5 %) des dégustations de l'assemblage 1.

	Olf. Œuf pourri		Olf chou fleur/ champignon/metal		Complexité olfactive	
	Moyenne	Groupe	Moyenne	Groupe	Moyenne	Groupe
Témoin	1,71	A	2,67	A	2,41	B
Net	1,35	A	1,82	B	2,88	A
Net X	0,76	B	2,35	AB	2,59	AB
	Amertume		Équilibre bouche		Olfactif fruité	
	Moyenne	Groupe	Moyenne	Groupe	Moyenne	Groupe
Témoin	1,50	B	2,40	AB	2,40	AB
Net	1,87	A	2,22	B	2,22	B
Net X	2,00	AB	2,73	A	2,73	A

■ **Tableau 5b** : Résultats significatifs (test à 5 %) des dégustations de l'assemblage 2.

	Olf. Œuf pourri		Olf chou fleur/ champignon/metal		Complexité olfactive	
	Moyenne	Groupe	Moyenne	Groupe	Moyenne	Groupe
Témoin	1,47	A	2,18	A	2,67	A
Net	1,00	AB	1,40	B	2,93	A
Net X	0,88	B	1,35	B	2,20	B
	Amertume		Équilibre bouche		Olfactif fruité	
	Moyenne	Groupe	Moyenne	Groupe	Moyenne	Groupe
Témoin	1,67	A	2,65	B	2,25	A
Net	1,57	A	3,19	A	2,06	A
Net X	1,27	A	2,77	AB	2,31	A

Résultats et discussions

Relargage du cuivre

L'essai en solution modèle montre un enrichissement de 0,07 mg/L du cuivre dans une solution désionisée.

Ce même enrichissement passe à 0,09 mg/L quand la force ionique varie de 0,001 à 0,023 M/L. En d'autres termes, et sur des cas extrêmes, les différences de fuite de cuivre par la formulation ne sont pas significatives (dosage effectué par ICPMS) (**tableau 2**).

Pour les vins, aucun relargage n'a été observé dans cette expérience.

D'autres expériences (non relatées ici) conduites en conditions réelles montrent que le maximum quantifié est de 0,12 mg/L pour une teneur en Nétarom Extra de 40 g/hL après 5 jours d'interaction en vin rouge et sous constante agitation. À la connaissance de ces chiffres et de la teneur en cuivre de la préparation, le maximum de cuivre cédé au vin reste δ 3. 10-3 % de la formulation (**tableau 3**).

Action de Nétarom et Nétarom Extra contre le goût de réduit.

Dans cette première expérience sur un vin rouge de Champagne (Pinot Noir - vendanges 2007), jugé réduit par le chef de caves, on a additionné 10 ou 20 g/hL de Nétarom ou Nétarom Extra. Pour cela 5 cuves de 30 hl sont utilisées.

La température des vins est maintenue à 13 °C. Après traitement (ou non selon la modalité), le vin est dégusté directement à la cuve, au robinet de dégustation par 5 techniciens habitués à ce type d'expertise dès le lendemain de l'addition.

L'ensemble des résultats, consigné dans le **tableau 4**, montre clairement une diminution du caractère réduit dans les vins traités et particulièrement par les traitements à base de Nétarom Extra. Cet effet est ressenti au nez comme en bouche pour cette formulation et de façon moindre pour la formulation ne comportant pas de cuivre.

Les résultats sont confirmés par l'analyse GC visible à la **figure 1**, où l'on montre les 2 extrêmes (chromatographie du vin Témoin et du vin traité à 20 g/hL de Nétarom Extra) (**tableau 4 et figure 1**).

Un second exemple est apporté sur un vin de Syrah jugé particulièrement réduit. C'est un bib de 10 l qui est tiré en bouteille selon la procédure décrite ci-dessus avec les traitements correspondants.

La dégustation est menée après 2 jours d'interaction. La **figure 2** démontre l'efficacité des 2 formulations prises séparément ou en mélange 50/50. Ce mélange a été testé après la réalisation d'essais labo qui montraient un intérêt de ce mixe pour ces conséquences sur la bouche des produits traités.

Après 2 jours d'interaction, on constate la disparition du défaut jugée quasi-totale par les 8 panelistes dans cette expérience.

Aucune note métallique n'est apportée que ce soit par le mixe (Nétarom + Nétarom Extra) ou par Nétarom Extra seul par rapport au Témoin. Dans cette dernière dégustation, le traitement par les 2 formulations conduit aux résultats visibles dans les **tableaux 5a (assemblage 1) et 5b (assemblage 2)** : seuls les descripteurs montrant des différences significatives apparaissent. À titre d'exemple et pour le premier assemblage, on note une réduction drastique du descripteur oeuf pourri pour les 2 assemblages traités au Nétarom Extra. Ceci est moins net pour ce même assemblage traité au Nétarom mais ce dernier permet par contre une réduction très significative de la composante chou-fleur pour l'assemblage 1 et similaire à Nétarom Extra pour l'assemblage 2. D'un autre côté et sur les 2 assemblages, la composante complexité olfactive est en faveur de Nétarom.

D'autres descripteurs : amertume, intensité olfactive, fruité au nez, floral au nez, bouche fruitée, gras/rondeur, amylique/acidité ne montrent que des tendances et ne sont pas exploitées dans ce rapport.

Conclusion

À partir de ces exemples, on constate qu'il est possible d'ôter des dérives importantes de réduction par l'ajout de produits issus de levures. L'avantage de cette technique est qu'elle permet un dosage quantitatif et raisonné de l'aide technologique. Il n'y a pas de dessèchement ni de goût métallique perçu, même dans la préparation contenant du cuivre absorbé. L'ajout de ces formulations permet une parfaite maîtrise des traitements à l'inverse de techniques comme l'aération.

Les différences d'efficacité observées entre Nétarom et Nétarom Extra s'expliquent sans aucun doute par la présence du cuivre adsorbé sur la paroi levurienne. Cependant et dans beaucoup de cas, du cuivre est présent dans les vins et l'on peut imaginer qu'il est suffisant pour inhiber les goûts de réduction. Mais même à des doses de quelques centaines de

microgrammes par litre, cela n'empêche pas certains vins de montrer des goûts de réduction. Néanmoins, le dosage quantitatif du cuivre dans le vin ne reflète pas la teneur réellement active en cet élément, en fait le cuivre libre susceptible d'interagir avec les dérivés soufrés représente sans doute une faible part du cuivre total (il existe dans le vin suffisamment de biopolymères capables de complexer le cuivre et rendant ce dernier inactif au regard du problème de réduction). Nous suspectons fortement que Nétarom est actif si du cuivre libre pouvant se complexer avec les thiols sont capables de s'adsorber sur sa paroi. Des dosages en solutions modèles ou dans les vins ont d'ailleurs montré que l'ajout de Nétarom à des doses de 40 g/hL était capable de diminuer les teneurs en cuivre jusqu'à 0,1 mg/L pour un vin qui en contenait initialement à 0,45 mg/L. Quand ce cuivre naturel du vin n'est plus suffisant, la limite de

Nétarom est atteinte et les seules adsorptions qui peuvent subsister entre la paroi de levure et le dérivé thiol ne mettent plus en cause l'élément cuivre. Nétarom Extra, permet d'apporter le cuivre nécessaire à une complexation de type [levure-Cu-thiol] sans s'opposer à d'éventuelles autres interactions ne mettant pas en cause le cuivre, comme pour Nétarom.

Finalement, il est étonnant de voir parfois des chromatogrammes plats de composés volatils soufrés alors que les vins analysés révèlent une forte odeur dite de réduction.

Ces constats font que divers auteurs comme Park *et al.* ou Rauhut *et al.* suspectent fortement la présence de composés non-soufrés pour être responsables de goût de réduit... il est sûrement illusoire de croire que la chimie des goûts de réduit dans le vin s'arrête à celle des thiols et de leurs dérivés.

Bibliographie Parties 1 et 2

- (1) J. GOODE et S. HARRUP. Wine faults and their prevalence : *Data from the world's largest blind test*. In: Sulfur Compounds: Production and Sensory Impact on Wine. Proceedings of 'Les XX^{èmes} Entretiens Scientifiques Lallemand. Horens (Denmark), 7-9, mai 2008.
- (2) V. LAVIGNE et D. DUBOURDIEU, 1996. Mise en évidence et interprétation de l'aptitude des lies à éliminer certains thiols volatils du vin. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **30**(4), 201-206.
- (3) A. MAUJEAN, 2001. La chimie du soufre dans les moûts et les vins. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **35**(4), 171-194.
- (4) J.H. SWIEGERS et I.S. PRETORIUS, 2007. Modulation of volatile sulfur compound by wine yeast. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **74**, 954-960.
- (5) JENNINGS DH. The Physiology of fungal nutrition. Cambridge University Press, 604p., 1996.
- (6) V. JIRANEK *et al.*, 1995. Regulation of hydrogen sulfide liberation in wine-producing *Saccharomyces cerevisiae* strains by assimilable nitrogen. *Appl. Environ. Microbiol.*, **61**(2), 461-467.
- (7) A. SPIROPOULOS *et al.*, 2000. Characterization of hydrogen sulfid formation in commercial and natural wine isolates of *Saccharomyces*. *Am. J. Enol. Vitic.*, **51**(3), 233-248.
- (8) C.S. THOMAS *et al.*, 1993 . The effect of elementary sulfur, yeast strain and fermentation medium on hydrogen sulfide production during fermentation. *Am J. Enol. Vitic.*, **44**, 211-216.
- (9) S.K. PARK, *et al.*, 2000. Formation of hydrogen sulfide and glutathione during fermentation of white grape musts. *Am. J. Enol. Vitic.*, **51**(12), 91-97.
- (10) Doris RAUHUT *et al.* : *Formation of aroma-active S-compounds by Oenococcus oeni during malolactic fermentation in wine-like media and wine*. In: Sulfur Compounds: Production and Sensory Impact on Wine. Proceedings of 'Les XX^{èmes} Entretiens Scientifiques Lallemand'. Horens (Denmark), 19-24, mai 2008.
- (11) C.G. EDWARDS et J.C. BOLSCHEID, 2007. Impact of panthotenic acid addition on H₂S production by saccharomyce under fermentative conditions. *Enzyme & Microbial Technology*, **41**(1-2), 1-4.
- (12) S.K. PARK, *et al.*, 1994. Incidence of volatile sulfur compounds in California wines. A preliminary survey.. *Am. J. Enol. Vitic.*, **45**(3), 1176-1184.
- (13) L. PRIPIS-NICOLAU *et al.*, 2004. Methionine catabolism and production of volatile sulfur compounds by *Oenococcus oeni*. *J. Appl. Microbiol.*, **96**(5), 341-344
- (14) M. NIKOLANTONAKI *et al.*, 2010. Reactivity of volatiles thiols with polyphenols in a wine-model medium : impact of oxygen, iron and sulfur dioxide, *Ana. Chem. Acta*, **660** (1-2), 102-109.
- (15) S. PALACIOS *et al.*, 1997. Evidence for Sulfur Volatile Products Adsorption by Yeast Lees. *Am. J. Enol. Vitic.*, **48**(4), 525-526.
- (16) Y. VASSEROT *et al.*, 2003. Study of thiol consumption by yeast lees. *Antonie van Leeuwenhoek*, **83**, 201-207.
- (17) V.V. SAVANT *et al.*, 1970. Studies on some metal monothiobenzoates. *Inorganic Chemistry*, **9**, 748-751.
- (18) H. TANNER, 1969. Der weinböcker, entstehung und beseitigung. *Zeitschrift für Obst und Weinbau*, **105**, 252-258.