

Comprendre les
phénomènes

Aspects pratiques



T° du vin	Solubilité max de l'O ₂
20°C	8,4 mg/L
0°C	12 mg/L

Source INRA Pech Rouge

Tantôt utile, tantôt néfaste, l'oxygène est un élément important à chaque étape de la vie du vin. Faisons ici un point sur les réactions entre l'oxygène et les composés des moûts ou des vins pour mieux comprendre les conséquences aromatiques, microbiologiques et chromatiques de ses réactions tout au long du processus d'élaboration. Au-delà des phénomènes seront détaillés les moyens d'apporter ou de se protéger de l'O₂ en fonction des objectifs souhaités. Un volet particulier est dédié au conditionnement.

Quand nous parlons de l'oxygène en interaction avec le vin, nous faisons référence à l'oxygène dissous, fraction en solution dans le liquide. Sa quantité est la résultante de deux phénomènes : sa dissolution et sa consommation.

O_2 dissous mesuré = O_2 dissous - O_2 consommé

1 LA DISSOLUTION

La dissolution est un phénomène de transfert d'oxygène de l'air (constitué à 21 % par ce gaz) au moût ou au vin. Il augmente avec :

- l'augmentation de la surface de contact exposée (effet sur la vitesse de transfert)
- l'augmentation de l'agitation ou brassage du liquide (idem)
- la diminution de la température du liquide (influence sur la solubilité de l'O₂, d'autant plus élevée que la température est basse).

Plus la température du vin est basse, plus la dissolution d'O₂ est importante.

2 LA CONSOMMATION

Au moment de sa dissolution, l'oxygène est dans son état moléculaire (O₂) et possède ainsi une structure qui limite sa réactivité. En revanche, une fois dissous, il réagit avec les métaux électro-actifs (fer et/ou cuivre) naturellement présents dans le moût et/ou le vin.

Ces réactions vont conduire à l'apparition des espèces réactives de l'oxygène (ROS).

Les ROS sont des molécules très réactives, elles catalyseront la cascade de réactions d'oxydation chimiques que nous allons décrire par la suite.

Le phénomène dit de consommation de l'oxygène peut être différencié en trois voies :

- **enzymatique** : voie active dans les moûts, elle est catalysée par les enzymes oxydoréductases des raisins et de certains agents pathogènes (*Botrytis cinerea*)
- **microbiologique** : voie correspondante aux besoins d'O₂ des levures *Saccharomyces cerevisiae* durant les fermentations, ainsi que son utilisation par d'autres micro-organismes
- **chimique** : voie présente pendant toute la vie du produit, représentée par la panoplie de réactions chimiques mettant en relation l'O₂ et les autres composants des moûts et des vins

1 La consommation enzymatique de l'O₂

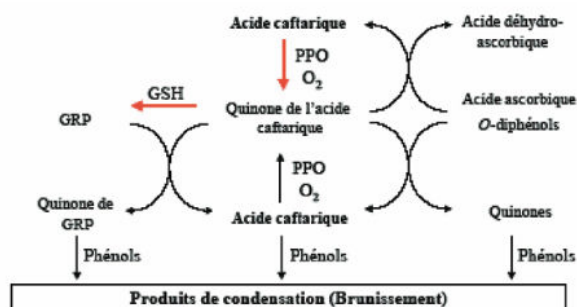
A la réception des moûts, la dissolution d'O₂ est presque inévitable. Elle se produit pendant la récolte, à la benne, lors de l'égrappage, du foulage, du pressurage, du pompage et/ou de l'encuvage.

Ces étapes provoquent également l'éclatement des cellules des baies et mettent ainsi en contact les composés phénoliques et l'enzyme polyphénol oxydase (PPO ou Tyrosinase, présentes naturellement dans les raisins) avec l'oxygène.

La Tyrosinase catalyse l'oxydation des acides hydroxycinnamiques (une des classes de polyphénols présentes dans le vin) en quinones. Les quinones sont des molécules très réactives. Elles sont par la suite à l'origine d'une cascade de réactions chimiques conduisant à l'oxydation de plusieurs composants du vin dans l'ordre suivant :

1. le SO₂ et/ou l'acide ascorbique ajoutés au moût
2. le glutathion (naturellement présent et/ou ajouté)
3. d'autres molécules d'acide hydroxycinnamique
4. d'autres polyphénols et des arômes primaires

Plus le moût est exposé à l'O₂, plus les réactions du point 4 s'amplifient. Apparaissent alors des produits de condensation des polyphénols qui participent au brunissement des moûts blancs et rosés et à la diminution du potentiel aromatique des futurs vins. Ces réactions d'oxydation continuent jusqu'à épuisement des substrats non oxydés et/ou de l'O₂.



Comprendre les
phénomènes

Aspects pratiques

FOCUS BOTRYTIS :

L'intensité de ces phénomènes est amplifiée dans le cas d'une vendange altérée par *Botrytis cinerea*. En effet, ce champignon synthétise une autre enzyme, la Laccase. Celle-ci catalyse également les réactions de brunissement et d'oxydation des molécules aromatiques décrites ci-dessus. De plus, elle a un spectre d'action plus important que celui de la Tyrosinase et peut être présente dans les moûts dans des concentrations très conséquentes en fonction de la souche de *Botrytis* et des conditions climatiques du millésime.

FOCUS GLUTATHION :

Le glutathion est un antioxydant naturellement présent dans les moûts en concentration variable selon les cépages, les « terroirs » et l'état nutritionnel des vignes. Son action antioxydante vient de sa propension à réagir avec les quinones. Cette réaction régénère la molécule initiale d'acide hydroxycinnamique et forme le Grape Reaction Product (GRP).

Si l'ajout du glutathion dans les moûts et les vins est interdit, il est possible d'en apporter par le biais de levures inactivées spécifiques (LIS) riches en glutathion. Cela représente un coût de vinification plus important mais peut avoir son intérêt pour les moûts de cépages aromatiques.

2 La consommation microbiologique de l'O₂**• Durant la fermentation alcoolique (FA)**

Saccharomyces cerevisiae, appartenant au groupe des micro-organismes Crabtree* positifs, n'utilise pas l'O₂ à des fins respiratoires en milieu fermentaire (concentration en sucres au-delà des 2 %).

L'oxygène est cependant une sorte de « nutriment » pour les levures en début de FA. Cet élément est fondamental pour la synthèse des composés lipidiques (stérols et acides gras insaturés à longue chaîne) qui sont des constituants fondamentaux de la membrane cellulaire. Ils renforcent sa stabilité structurale et régulent les échanges entre les cellules et le milieu. Nous les considérons comme des facteurs de survie pour les levures, notamment vis-à-vis de la toxicité causée par l'augmentation de la concentration en éthanol durant la fermentation alcoolique. Apporter de l'O₂ à un moût en fermentation est donc capital pour prévenir les arrêts de fermentation.

Les besoins des levures sont de l'ordre de 10 à 20 mg/L pour l'ensemble de la FA. En revanche, la synthèse lipidique se passe lors de la phase de croissance cellulaire, au premier quart de la fermentation. Les apports, aérations ou macro-oxygénation, doivent donc être réalisés à partir de la perte des 20 à 30 premiers points de densité, autour de 1080-1070 normalement.

A noter que pour la production des levures sèches actives (LSA), leur multiplication est réalisée en condition aérobie, ce qui enrichit naturellement leurs membranes en composants lipidiques. Cela n'exclut pas le besoin en O₂ en début de FA car les individus s'appauvrissent au fur et à mesure de la succession des générations en cuve.

Les oxygénations sont d'autant plus importantes quand nous travaillons avec des fermentations spontanées. En effet, les levures indigènes, dépourvues de ce surplus lipidique de base, sont hautement dépendantes de ce renforcement membranaire en début de FA.

• Après la fermentation alcoolique

Une fois la FA terminée, les cellules de levures mortes gardent un potentiel de consommation d'O₂. Quelques voies métaboliques restent actives et l'autolyse des membranes libère des composés susceptibles de réagir avec l'oxygène dissous (composés azotés, soufrés, acides aminés, peptides et protéines). La littérature cite une consommation de 3 à 11 µg/h d'O₂ durant les 5 premiers mois d'élevage.

Les lies sont ainsi qualifiées de réductrices et assurent une protection des vins contre l'oxydation. Elles peuvent en revanche être responsables d'arômes de réduction.

• Durant la fermentation malolactique

Les bactéries lactiques sont micro-aérophiles : elles peuvent survivre en absence d'O₂ et la fermentation de l'acide malique en acide lactique n'en est pas dépendante. Néanmoins, l'oxygène intervient au niveau du métabolisme de l'acide citrique dont les réactions produisent du diacétyle, molécule aux arômes beurrés, parfois recherchée pour certains vins blancs élevés sur lies. L'O₂ apporté par les barriques peut ainsi favoriser l'apparition de ces notes.

• Durant l'élevage

D'autres micro-organismes peuvent consommer l'oxygène pendant toute la durée de l'élevage :

Pour le développement des levures d'altération du genre *Brettanomyces*, l'O₂ n'est pas indispensable. Cependant, plusieurs études ont mis en évidence une stimulation de la croissance de leurs populations en présence d'oxygène dissous dans le vin. Les soutirages, l'ajout d'alternatifs bois (copeaux, staves), la micro-oxygénation et l'élevage en barrique apportent de l'O₂ dans différentes proportions. Ces opérations peuvent donc favoriser le développement de *Brettanomyces*.

Il existe également d'autres genres de levures non-*Saccharomyces* (*Pichia*, *Candida*, *Hansenula* et *Metschnikowia*) qui peuvent se développer à la surface d'un vin en présence d'O₂ (micro-organismes aérobies). Ce développement peut augmenter la teneur en éthanal (arômes d'évent) et/ou l'acidité volatile des vins. Dans le cas des vins de voile (vin jaune du Jura par exemple), le développement de ces levures est recherché. Leur métabolisme entraîne une oxydation ménagée qui apporte le caractère spécifique à ce type de vin.

Enfin, les bactéries acétiques, micro-organismes de la famille des *Acetobacter*, sont des aérobies strictes. L'O₂ est nécessaire à leur développement (cuves en vidange et/ou membranes de chapeaux flottants dégonflées). Elles altèrent le vin en produisant de l'acide acétique et de l'acétate d'éthyle à partir du glucose et de l'éthanol. D'où l'importance d'assurer les pleins et/ou l'étanchéité des contenants à partir de la fin de la fermentation alcoolique.

Comprendre les
phénomènes

Aspects pratiques

3 La consommation chimique de l'O₂

Cette voie de consommation regroupe l'ensemble des réactions chimiques auxquelles l'O₂ participe directement ou indirectement. Leur intensité, leur fréquence et leur effet dans le produit sont très variables en fonction de :

- la concentration des molécules et ions participant au potentiel d'oxydoréduction des vins (polyphénols, SO₂, acide ascorbique, fer et cuivre)
- la présence de lies
- la température : plus elle est élevée, plus la consommation de l'O₂ dissous est rapide
- l'exposition à l'air et la quantité d'O₂ dissous

Nous avons déjà commencé à exposer ces phénomènes d'oxydation chimiques quand nous avons évoqué la formation des quinones et les réactions de brunissement des moûts dans la partie 3.1. Sur moût, ces réactions sont catalysées par des enzymes mais durant l'élevage (que ce soit au chai ou en bouteilles), les polyphénols restent réactifs en présence d'O₂ et sont impliqués dans l'évolution chromatique, olfactive et gustative des vins.

Sur les vins blancs et rosés, ces réactions sont responsables de l'évolution de la teinte vers des tonalités plus dorées, orangées ou brunes, ainsi que de la diminution de l'éclat aromatique et l'apparition de nuances aromatiques oxydatives.

**LE PHÉNOMÈNE DE « PINKING »
OU DE ROSISSEMENT OXYDATIF :**

Dans certains cas, des réactions d'oxydation de polyphénols entraînent un rosissement oxydatif de vins blancs encore jeunes. Certains cépages comme le saignion, le viognier, le muscat sont plus sensibles à ce phénomène de rosissement. Ce phénomène dit de « pinking » est favorisé par la protection rigoureuse des moûts vis-à-vis de l'oxygène avant et pendant la vinification. Une oxydation maîtrisée des polyphénols en phase pré-fermentaire peut être recommandée pour limiter le rosissement en élevage ou à la mise. Des collages préventifs sont également recommandés en cas d'historique de pinking ou de test de rosissement positif. Une labofiche est consacrée à la description du test réalisé au laboratoire pour caractériser ce phénomène (LB03).

L'oxygène va jouer un rôle également très important dans l'évolution de la couleur et de la structure tannique des vins rouges pendant l'élevage. En effet, comme les polyphénols sont des molécules avec une propriété réductrice, ils ont une forte tendance à réagir avec l'O₂. Les tanins se lient naturellement les uns aux autres par réaction directe. Il s'avère qu'en s'oxydant, ils subissent un autre type de réaction de couplage et génèrent d'autres configurations de polymérisation. Le détail de

l'ensemble des réactions chimiques de polymérisation reste encore inconnu (elles sont très nombreuses) mais empiriquement, les effets positifs de l'élevage pour la diminution de la perception de l'astringence des vins sont connus depuis longtemps.

De plus, l'oxygène va permettre l'apparition d'autres molécules qui vont elles-mêmes réagir avec les polyphénols. Le cas le plus connu est celui de la polycondensation des tanins et des anthocyanes. Ce phénomène est exprimé par la liaison entre deux tanins, deux anthocyanes ou bien entre un tanin et une anthocyanine à l'aide d'une molécule de fonction aldéhyde. La plus communément présente dans le vin étant l'acétaldéhyde (éthanal).

Cette liaison nommée pont éthyle est déterminante dans l'évolution de la couleur des vins : il se forme des molécules de couleur jaune (à partir de composés incolores) et une partie des anthocyanes se stabiliserait sur la forme colorée rouge. Il n'y a pas nécessairement stabilisation permanente des anthocyanes car les équilibres sont en constant réarrangement et la couleur des vins ne fait qu'évoluer. En revanche, dans le court et moyen terme, l'effet de l'intensification de la couleur d'un vin rouge en élevage sous oxygénation ménagée est avéré.

Le besoin en oxygène des vins

Le besoin en O₂ des vins est très variable en fonction de la couleur (rouge > blanc/rosé) et du profil (rouge de garde > rouge fruité > blanc de garde > blanc et rosé à rotation rapide). Néanmoins, leur capacité à dissoudre de l'oxygène est toujours plus importante que le besoin du vin.

Cela signifie que l'exposition des vins à des quantités importantes d'O₂ a des effets néfastes et irréversibles pour leur qualité : disparition de la couverture en SO₂ libre, apparition des notes d'évent (éthanal), assèchement de la bouche, déviations microbiologiques et évolution prématurée de la teinte et de l'aromatique.

Pour cette raison, la bonne gestion de l'oxygène de la réception des moûts jusqu'au conditionnement des vins est capitale pour atteindre les objectifs fixés pour chaque produit.

La partie suivante de la fiche détaille les aspects pratiques d'apport ou de protection vis-à-vis de l'O₂.

	Blanc	Rouge
Capacité à dissoudre l'O ₂	60 mg/L	800 à 1000 mg/L pour les vins de garde
Besoin en O ₂	3 mg/L	80 mg/L en moyenne

Source INRA Pech Rouge

T° du vin	Temps de consommation de l'O ₂ dissous (vin rouge saturé en O ₂)
13°C	25 jours
30°C	3 jours

Source INRA Pech Rouge