

La réduction est un des défauts le plus commun en œnologie. Fermé, sur la retenue, croupi, aillé, légumes bouillis, caoutchouc brûlé et oeuf pourri, ce sont les termes utilisés pour le décrire. Zoom sur les origines de ce défaut et sur ses traitements.

1 LES MOLÉCULES IMPLIQUÉES

En chimie, la réduction est le phénomène par lequel un (ou plusieurs) atome(s) d'une molécule ou d'un ion gagne(nt) un (ou plusieurs) électron(s). Cela n'est possible que lorsqu'une autre espèce chimique fournisse ses électrons en s'oxydant. Un exemple bien connu dans le monde du vin est l'utilisation du SO_2 (excellent réducteur) pour protéger le vin contre l'oxydation.

Pour déterminer le pouvoir oxydant (ou réducteur) des espèces chimiques, on se base sur la mesure des potentiels d'oxydoréduction.

Dans le vin qui reste un mélange complexe de molécules et d'ions qui interagissent entre eux de manière plus ou moins stable, il est compliqué de déterminer et évaluer son état de réduction ou d'oxydation à un instant T.

Ainsi quand nous parlons d'un vin réduit, on fait plutôt référence à la perception olfactive d'un certain nombre de molécules soufrées qui ont des seuils de perception assez bas.

Ces molécules se forment tout au long de la vie du vin (vinification, élevage et conservation en bouteille). Elles sont principalement synthétisées par le métabolisme des levures, mais aussi par des réactions chimiques.

Nous pouvons les classer en deux groupes :

- Les composés soufrés légers (point d'ébullition $< 90^\circ\text{C}$. Plus faciles à éliminer)
- Les composés soufrés lourds (point d'ébullition $> 90^\circ\text{C}$. Plus compliqués à éliminer)

Les principales molécules liées au phénomène de réduction dans les vins sont détaillées dans le tableau ci-dessous. La majorité sont des composés soufrés légers, à l'exception du méthionol.

molécule	odeur associé	seuil de perception ($\mu\text{g/L}$)	origine
Sulfure d'hydrogène (H_2S)	oeuf pourri	0,8	Métabolisme levurien des acides aminés et ses dérivés en fermentation, influencée par la teneur en azote assimilable et la qualité du débourbage.
Méthanethiol	croupi	0,3	Métabolisme levurien des acides aminés et ses dérivés en fermentation influencé par la qualité du débourbage.
Éthanethiol	oignon	1,1	Voie chimique. Réaction du H_2S avec l'alcool éthylique.
Sulfure de diéthyle	ail	15	Métabolisme levurien des acides aminés et ses dérivés en fermentation.
Disulfure de diméthyle	chou	45	Métabolisme levurien des acides aminés et ses dérivés en fermentation.
Méthionol	chou cuit	3200 (vin rouge) 4500 (vin blanc)	Métabolisme levurien des acides aminés et ses dérivés en fermentation influencé par la qualité du débourbage.
Goût de lumière (Methanethiol, Disulfure de diméthyle)	chou-fleur bouilli	variable en fonction des molécules formées	Dégradation de la méthionine (acide aminé soufré), en présence de riboflavine, par la lumière UV. Phénomène observé dans les vins blancs conditionnés exposés à la lumière.

2 LA FERMENTATION ALCOOLIQUE UNE ÉTAPE CLEF

Dans le vin, la majorité des molécules associées aux arômes de réduction est issue du métabolisme des levures. En effet, le soufre est un élément important pour le développement de ces micro-organismes, notamment pour la synthèse des acides aminés soufrés (la méthionine et la cystéine). Comme toutes ces réactions ont lieu durant la fermentation alcoolique, celle-ci est une étape clef pour maîtriser l'apparition des caractères réducteurs dans les vins.

Les facteurs responsables de l'apparition de la réduction pendant la fermentation sont :

1 Une faible teneur en azote assimilable du moût

Pendant leur développement, les levures vont incorporer le soufre d'origine minérale (SO_4^{2-}) et le SO_2 présents dans les moûts et produire du sulfure d'hydrogène (H_2S) à l'aide de l'enzyme sulfite réductase (figure 1).

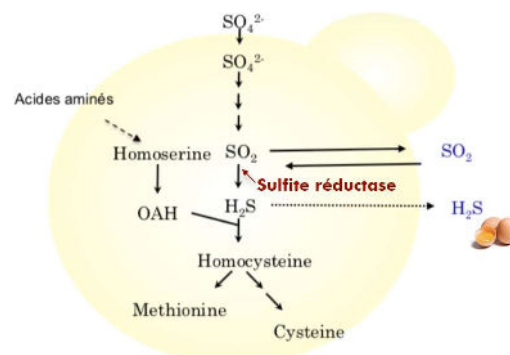


Figure 1 : Voie métabolique de formation des acides aminés soufrés chez la levure *Saccharomyces cerevisiae* (Blondin B., communication personnelle, 2017)

Concomitamment à ces réactions, une autre voie métabolique se charge de recycler les acides aminés, pour incorporer l' H_2S et synthétiser de la méthionine et de la cystéine.

Cela nous montre que le métabolisme des composés soufrés est intimement lié à celui de l'azote. Ces phénomènes sont contrôlés par feedback, ce qui veut dire que l'excès ou l'absence des produits peuvent bloquer la chaîne des réactions. Par exemple, une carence en azote bloquera la synthèse d'acides aminés, ne permettant pas le recyclage du H_2S . Celui-ci peut donc être libéré dans le milieu, en dégageant les arômes d'oeuf parfois perceptibles dès les premiers stades de la fermentation.

Il est donc capital d'avoir une bonne nutrition azotée pour assurer l'assimilation du H_2S et maîtriser l'apparition des premiers signes de réduction. Nous considérons qu'il est nécessaire d'avoir au **minimum 150 à 200 mg/L d'azote assimilable** (en fonction de la richesse en sucres) pour garantir le bon déroulement de la FA.

La teneur en azote assimilable d'un moût est dépendante de la nutrition azotée des vignes, mais des corrections peuvent être réalisées en FA avec des sources minérales (DAP) et/ou organiques (produits à base de cellules de levure). Ces apports sont souvent réalisés au cours des aérations ce qui permet en même temps d'évacuer l' H_2S du moût du fait de son importante volatilité.

② Mauvaise qualité de débourbage pour les blancs et les rosés

L'H₂S est un composé soufré léger, très volatile et donc facile à éliminer. En revanche, il continue à réagir dans le moût en fermentation et peut former d'autres composés soufrés légers (méthanethiol, éthanethiol, etc), mais également le méthionol, composé soufré lourd qui évoque des arômes de chou cuit. Ce dernier est extrêmement persistant et fait partie du bouquet aromatique des vins fortement réduits.

Sa synthèse va être intimement liée à la qualité du débourbage. Plus un moût est chargé en bourbes, plus la production des composés soufrés est importante. Les bourbes sont une source de molécules qui réagissent avec l'H₂S et ont également un « effet support » pour l'ensemble des réactions.

Il est donc capital d'assurer un débourbage soigné, pour la maîtrise de la réduction en FA. Cela passe par la bonne exécution de la flottation, ou par une capacité en frigories adéquate permettant des débourbages statiques à froid réussis (afin d'éviter des départs de fermentation sur bourbes). En termes techniques, l'intensité du débourbage est donnée par la mesure de la turbidité des moûts. La fourchette idéale pour assurer une bonne fermentescibilité, tout en diminuant la production des composés soufrés, se situe entre 50 et 250 NTU.

③ La souche de levure

La synthèse des composés soufrés est par ailleurs intimement liée au métabolisme des levures. Et qui dit métabolisme, dit variabilité parmi des différents individus. Ainsi il existe un « effet souche » dans la capacité de synthèse des composés soufrés liés à la réduction.

C'est un point clef pour les fabricants lors de la sélection des levures.

Aujourd'hui la majorité des levures sélectionnées ont un faible potentiel de synthèse des composés soufrés, mais il est toujours important de regarder les spécificités techniques des levures utilisées pour adapter ce choix au profil de vin souhaité.

④ Le moment du sulfitage

Sur moût, le SO₂ apporté par le sulfitage peut être métabolisé par les levures (figure 1) et stimuler l'apparition des molécules décrites dans le tableau de la partie 1.

L'impact du sulfitage du moût sera d'autant plus important, s'il intervient sur un moût mal débourbé. L'effet dose est également significatif (au delà de 8 g/hL).

Un phénomène plus récurrent est l'apparition d'une réduction suite au sulfitage de fin de fermentation alcoolique. Son origine est également liée à l'action de l'enzyme sulfite réductase. Même après la mort des levures, l'enzyme reste présente dans le vin et demeure active pendant quelques jours.

Ainsi quand nous sulfitions les vins blancs et rosés, pour lesquels nous souhaitons bloquer la fermentation malolactique, une partie du SO₂ peut être convertie en H₂S, qui en ne pouvant plus être métabolisée par les levures, est libérée dans le vin. C'est pour cette raison qu'il est toujours prudent d'attendre quelques jours après la confirmation de l'achèvement des sucres par l'analyse, pour réaliser le soutirage et sulfiter un vin plus « propre ».

3 LE TRAITEMENT DE LA RÉDUCTION SUR VIN FINI

• Principe

Si malgré toutes les précautions prises, la réduction est présente sur un vin fini, un traitement est nécessaire. Il consiste à réaliser un collage avec des produits spécifiques qui sont construits sur le même principe de base : la chélation du cuivre par les composés soufrés.

Cela un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, le chélate, entre un ligand (le composé soufré) et un cation métallique, alors complexé, le cuivre, qui peut se présenter sous différentes formes (schématisés ci-dessous) :

- A sel de sulfate, sel de citrate
- B cuivre supporté sur des levures inactivées, qui selon les formulations peuvent aussi contenir des tanins, des mannoprotéines, de la PVPP.
- C une autre pratique consiste à utiliser des lies de levures. Dans ce cas, c'est un autre mécanisme qui est impliqué, avec la formation de ponts disulfures entre les composés soufrés négatifs du vin et les groupements soufrés pariétaux présents à la surface des parois des levures mortes. Ce mécanisme met aussi en jeu le cuivre contenu naturellement dans les lies.

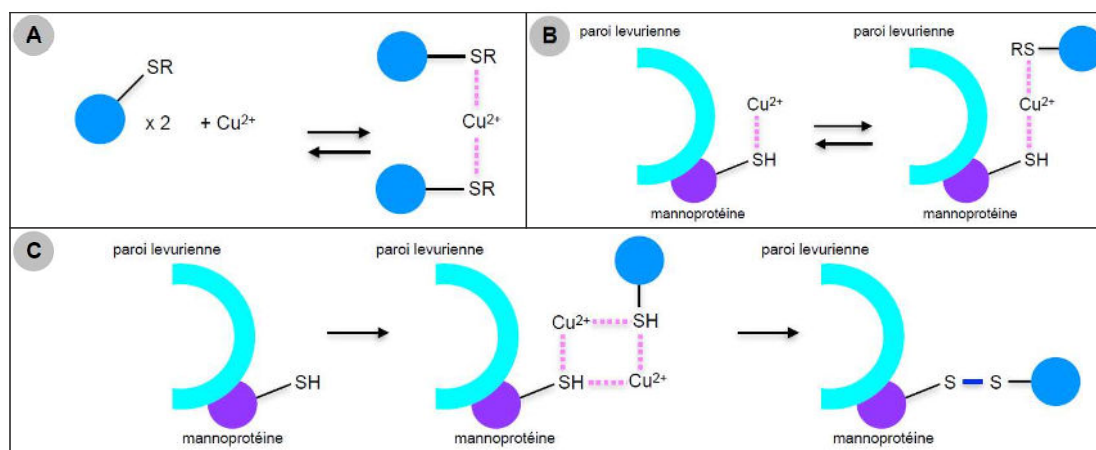


Figure 2 :

A : Chélation du cuivre par les composés soufrés (●-SR) et précipitation du complexe formé

B : Formation d'un pont disulfure (S-S) sur la paroi levurienne et élimination par soutirage

C : Chélation des composés soufrés sur la paroi levurienne et élimination par soutirage

(Source : Study of thiol consumption by yeast lees, Y. Vassero et al. Antonie Van Leeuwenhoek 83 : 201-207, 2003)

• Les produits

Les molécules impliquées dans ce défaut étant nombreuses et les mécanismes d'action des traitements correctifs également, il n'y a pas de « recette » miracle. Il conviendra donc de tester en laboratoire différentes solutions pour déterminer le choix et la dose du produit à utiliser. Le tableau à droite regroupe les différents traitements possibles contre la réduction.

Il ne faut pas oublier que les thiols sont des composés soufrés, les vins thiolés doivent donc être traités avec beaucoup plus de précaution pour éviter la perte d'arômes.

Enfin, la recommandation de l'OIV fixe à 1 mg/L la concentration maximale en cuivre en raison de sa toxicité. Une vérification après la levée de colle du traitement est importante pour vérifier cela et éviter les risques de casse cuivrique. Nous réalisons systématiquement ce dosage sur les études de collage et de conditionnement.

substance / composition	noms commerciaux	mécanismes d'action	BIO
sulfate de cuivre	Solution 700 mercaptol sulfate de cuivre cristaux cuprovin sulfiredox	A	NON
citrate de cuivre	Kupzit No Redux No redux mano Citrate de cuivre 2 % Reducit	A	OUI
levures inactivées (+/- enrichies en cuivre)	Netarom Netarom extra	A / B / C	OUI
	sulfur kill red sulfur kill BR		NON
lies fraîches	/	B / C	/