

Recherche d'une méthode d'analyse adaptée à la mesure de l'OTR des obturateurs après un long vieillissement en bouteille

Alexandre Pons^{1,2}, Christophe Loisel³

¹ Tonnellerie Seguin Moreau – Cognac – France. ² Unité de recherche œnologie – EA 4577 – USC 1366 INRAE ISVV – Univ. de Bordeaux – Villenave-d'Ornon – France. ³ Diam Bouchage – Cérêt – France.



Extrait de la Revue des Œnologues n° 180
search.oeno.tm.fr

Introduction

Nos récents travaux ont permis de préciser l'impact de l'OTR (Oxygen Transfer Rate) de l'obturateur sur l'évolution de l'arôme des vins blancs de sauvignon lors d'une longue garde de 10 ans (Pons *et al.*, 2019) et des vins rosés sur une période de 3 ans (Cayla *et al.*, 2019). Aujourd'hui, cette caractéristique physique des bouchons est très souvent évaluée par la méthode luminescence, dite Presens (Diéval *et al.*, 2011). Cette dernière est appliquée le plus souvent à la mesure de l'OTR de bouchons jeunes pour un niveau de transfert compris entre moins de 0,1 mg/an jusqu'à plus de 40 mg/an (Roberston, 2009). Les capsules à vis joint étain sont reconnues pour être les plus étanches alors que les obturateurs en liège naturel, du fait de

leur hétérogénéité structurale, présentent une extrême variabilité du niveau d'OTR.

Aussi, afin de compléter nos connaissances sur la stabilité de l'OTR au cours du vieillissement, et son impact sur la couleur, l'arôme et le goût du vin, nous présentons, dans cet article, les résultats d'une étude comparative de protocoles appliqués à la mesure des OTR de nombreux bouchons « âgés » provenant de différentes études.

Matériel et méthodes

Présentation de la technique de mesure de l'OTR des bouchons par coulométrie

L'étude comparative de protocoles de mesure de l'OTR par coulométrie (COUL) a été réalisée par deux laboratoires indépendants utilisant un capteur

coulométrique absolu. Cette technique est actuellement utilisée dans l'industrie pour la mesure de l'OTR des emballages (normes ASTM D 3985 et ISO 15105-2: 2003). Plus récemment, elle a été appliquée à la mesure de l'OTR des bouchons selon le protocole suivant. Une fois découpé, le col de la bouteille est scellé sur un support rigide métallique permettant d'introduire un flux d'azote (gaz vecteur) au niveau du goulot balayant la surface du bouchon. La partie extérieure de l'obturateur est, soit laissée à l'air libre (O₂, 21 %), soit connectée à une source d'oxygène pur (O₂, 100 %). La quantité d'oxygène migrant à travers l'obturateur à tester est entraînée par le gaz vecteur vers le détecteur.

En amont de la mesure proprement dite de l'OTR, une période de dégazage d'environ un à trois mois est indispensable. Elle permet l'élimination de l'oxygène résiduel présent dans les lenticelles du bouchon en liège qui pourrait conduire à une surestimation de la mesure. Durant cette étape, le gaz vecteur, l'azote dans nos expériences, peut être utilisé sec (S) ou humide (H). Une fois cette étape de dégazage achevée, la mesure de l'OTR peut commencer. Les caractéristiques des méthodes de mesure par coulométrie (COUL), sélectionnées dans le cadre de ce projet sont les suivantes. La méthode COUL1 utilise de l'air et de l'azote sec lors de la phase de désorption. La méthode COUL2 utilise de l'oxygène pur et de l'azote humide. La méthode COUL3 correspond à une méthode hybride entre les méthodes COUL1 et COUL2, utilisant de l'azote humide et de l'air.

Choix des vins

Étude 1 – Détermination de l'OTR des bouchons après 11 ans de conservation

Les échantillons de vin sélectionnés dans le cadre de cette étude proviennent d'une expérimentation menée avec différents vins blancs de sauvignon bouchés à l'aide d'obturateurs en liège naturel et de huit autres obturateurs : trois obturateurs microagglomérés Diam d'OTR croissants (Diam 30 P0,07, Diam 5 P0,15, Diam 5 P0,35), trois obturateurs synthétiques et deux capsules à vis (Pons *et al.*, 2019). Les OTR de chacun des obturateurs sont présentés dans le **tableau 1**.

Étude 2 – Détermination de l'OTR des bouchons sélectionnés pour la conservation des vins rosés après 3 ans

Ces échantillons de vin proviennent d'un projet décrit précédemment (Cayla *et al.*, 2019). Il s'agissait de comparer l'évolution de vins rosés conservés par 2 lièges microagglomérés (Diam 30 P0,07, Diam 5 P0,35), un obturateur synthétique et un liège naturel. L'ensemble des obturateurs synthétiques retrouvés dans ces deux études sont numérotés de 1 à 4 selon leur niveau d'OTR croissant.

■ **Tableau 1 : Caractéristique et distribution des obturateurs sélectionnés (x) pour la conservation des vins de sauvignon (étude 1, 11 ans) et des vins rosés (étude 2, 3 ans).**

Bouchons	OTR (mg/an)	Vins	
		Sauvignon blanc	Rosé
Capsule Saran	< 0,1 ²	x	-
Diam 30-P0,07	0,3 ²	x	x
Diam D5-P0,15	0,4 ²	x	x
Capsule Saranex	0,5 ²	x	-
Diam D5-P0,35	0,6 ²	x	-
Synthétique 1	0,6 ²	x	-
Synthétique 2	1,1 ²	-	x
Synthétique 3	1,5 ²	x	-
Synthétique 4	4,6 ²	x	-
Liège naturel	0,1 – 40 ¹	x	x

¹ Roberston (2009).

² Valeurs d'OTR retrouvées sur les fiches techniques des fournisseurs.

Résultats

Évaluation de l'OTR de 9 obturateurs différents après 11 années de conservation en bouteille (méthode COUL 1)

Dans un premier temps, l'ensemble des échantillons de vin de l'étude 1 ont été analysés par la méthode COUL 1, c'est-à-dire en utilisant de l' N_2 sec et 21 % d' O_2 (air ambiant). Comme présenté en **figure 1**, nous montrons que la gamme d'OTR rencontrée après 11 ans de conservation est extrêmement large, de 0,07 mg/an pour la capsule Saran film étain, à plus de 120 mg/an pour un des obturateurs en liège naturel. Les valeurs médianes peuvent être structurées en trois groupes. Le premier groupe ayant un niveau d'OTR inférieur à 1 mg/an dans lequel on retrouve les capsules, le bouchon Diam 30-P0,07 en liège microaggloméré et le synthétique 1. Le second groupe, entre 3 et 6 mg/an, dans lequel on retrouve le bouchon synthétique 3 et l'obturateur microaggloméré D5-P0,15. Au sein du dernier groupe à niveau d'OTR plus élevé, compris entre 6 à 7 mg/an, on retrouve les obturateurs D5-P0,35 et synthétique 4 ainsi que les bouchons en liège naturel.

Les capsules à vis sont réputées pour leur faible OTR, nous confirmons ce résultat pour la capsule Saran, après 11 ans de conservation (**figure 1A**). En revanche, pour la capsule Saranex, la gamme d'OTR retrouvée est très importante. Compte tenu du caractère industriel de la production de ces obturateurs, ce résultat est très surprenant. Il illustre très probablement un choc de la capsule survenu lors de la conservation. Après 11 ans de conservation, les bouchons synthétiques présentent des niveaux d'OTR sensiblement plus élevés qu'à l'origine. Par contre, la hiérarchisation des obturateurs selon leur OTR_{T0} reste inchangée. Ainsi, la méthode COUL 1 est adaptée à la mesure de l'OTR des obturateurs synthétiques et de type capsule à vis, après une longue période de conservation en bouteille.

Pour ce qui est des performances des bouchons en liège, nous montrons que la hiérarchisation des obturateurs microagglomérés est similaire à celle décrite au lancement du projet (**tableau 1**), à savoir OTRD30-P0,07 > OTRD5-P0,15 > OTRD5-P0,35. Après 11 ans de conservation, la distribution des OTR de l'obturateur D30-P0,07 reste strictement inférieure à 0,8 mg/an, très proche des caractéristiques techniques initiales (0,3 mg/an). Ce type de bouchon offre la garantie d'un apport d'oxygène connu et faible tout au long de la vie du vin : de sa mise en bouteille jusqu'à son ouverture pour sa dégustation.

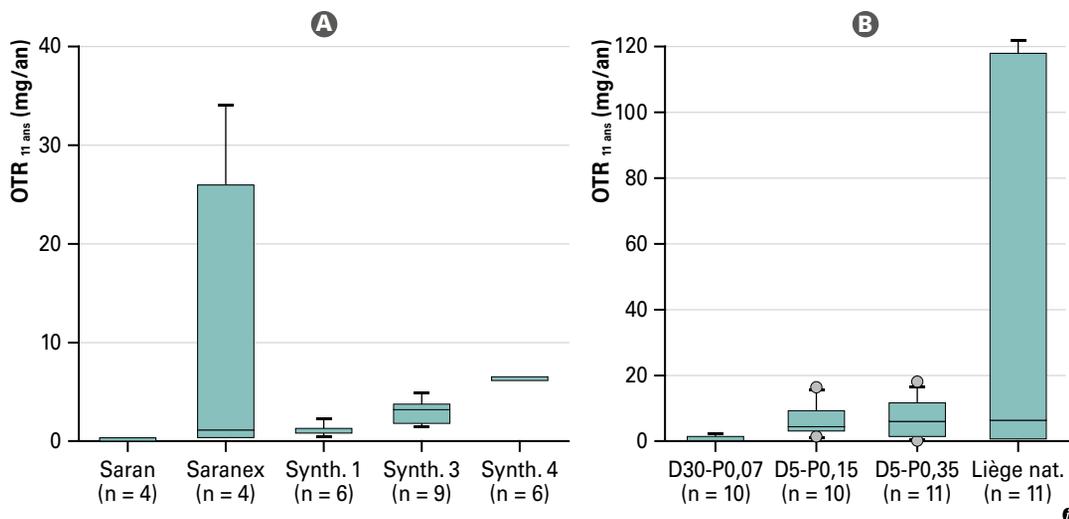
En revanche, pour ce qui est des trois autres obturateurs, les valeurs retrouvées sont assez élevées voire très importantes pour les bouchons en liège naturel (**figure 1B**). De tels résultats pourraient trouver leur origine dans l'application de la méthode de mesure. En effet, le laboratoire, qui applique la méthode COUL 1, utilise de l'azote sec pour la désorption de l'oxygène présent dans le bouchon.

Comme évoqué précédemment, cette phase peut durer plusieurs mois. Aussi, il n'est pas exclu que des bouchons en liège, présentant un niveau d'hygrométrie (d'imprégnation) variable, puissent se dessécher au cours de cette phase, provoquant ainsi, de façon artificielle, une surestimation importante de l'OTR réel des bouchons en liège naturel et microaggloméré. C'est très probablement ce type de phénomène que nous observons après 11 ans de conservation pour un certain nombre d'obturateurs en liège. Aussi, nous proposons de comparer les résultats de la méthode COUL 1 pour une sélection de quatre obturateurs à OTR différenciés, à ceux d'un autre laboratoire utilisant de l'azote humide pour la désorption et de l'oxygène pur lors de la mesure (méthode COUL 2).

Impact de l'humidité de l'azote utilisé au cours de la phase de désorption sur la mesure de l'OTR

Les résultats de l'impact de la méthode de mesure sur la valeur de l'OTR de l'obturateur sont présentés dans le **tableau 2**. Nous montrons que les résultats d'OTR 11 ans obtenus par les méthodes COUL 1 et COUL 2 sont en moyenne plus élevés que les OTR_{T0}. Par ailleurs, selon la méthode utilisée, la hiérarchisation des obturateurs selon leur OTR_{T0} n'est pas systématiquement respectée; certaines valeurs sont très surprenantes. C'est, par exemple, le cas de l'échantillon présentant une valeur d'OTR de 18,2 mg/an avec la méthode COUL 1 et 0,9 mg/an avec la méthode COUL 2 (les résultats ont été ramenés à 21 % O_2). Il n'est pas exclu que ce type d'obturateur se soit un peu humidifié durant le vieillissement et que l'application du protocole de préparation des échantillons ait provoqué son dessèchement. Ainsi, ces résultats confirment bien l'importance d'utiliser de l'azote humide afin d'éviter que les bouchons en liège, ne se dessèchent au cours de la mesure. Dans le **tableau 2**, nous avons

■ **Figure 1 :** Distribution des valeurs d'OTR à 11 ans pour les obturateurs **A** synthétiques et capsules à vis, **B** liège naturel et microagglomérés, obtenues par la méthode COUL 1 (N_2 sec, 21 % O_2). Le trait horizontal correspond à la valeur médiane de chaque groupe.

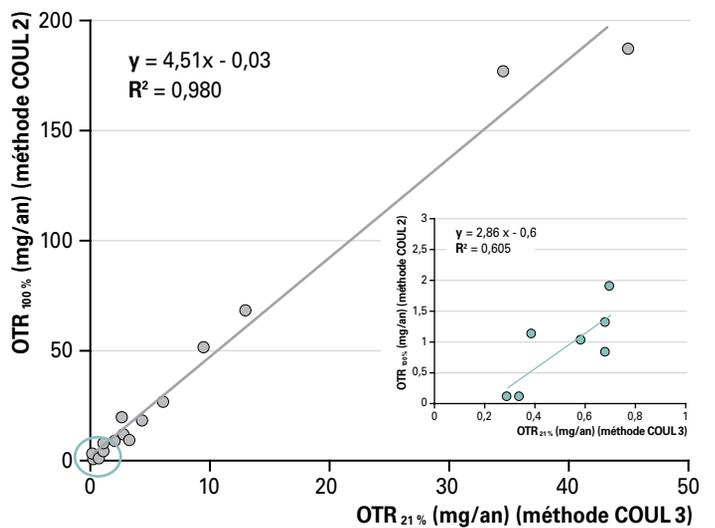


■ **Tableau 2 :** Comparaison des niveaux moyens d'OTR (mg/an) des obturateurs microaggloméré et synthétique après 11 ans de conservation en bouteille selon le type de méthode.

Date	Méthode	$[O_2]_{\text{extérieure}}$	OTR (mg/an)			
			D30-P0,07	D5-P0,15	D5-P0,35	Synth. 4
T0 ^{1,2}	/	/	0,3	0,4	0,6	4,6
11 ans	COUL 1 (N_2 sec)	21 %	1,6	18,2	3,2	5,7
	COUL 2 (N_2 humide)	100 % (21 %) ²	0,5 (0,1) ²	4,2 (0,9)	8,2 (1,7)	48,9 (10,3)

¹ OTR retrouvés sur les fiches techniques en 2008. ² Valeurs d'OTR calculées correspondant à une $[O_2]_{\text{extérieure}}$ de 21 %.

■ **Figure 2: Corrélation entre les valeurs d'OTR obtenues par la technique COUL2 (N₂ humide, 100 % O₂) et COUL3 (N₂ humide, 21 % O₂) pour des bouchons en liège naturel et microaggloméré (à 11 ans) (n = 20).**



volontairement ramené à 21 % d'oxygène les résultats d'OTR obtenus avec de l'oxygène pur (100 %) afin de faciliter la comparaison des deux méthodes. D'un point de vue théorique, il est possible de se rapprocher d'une mesure d'OTR à l'air ambiant en divisant par 4,76 toutes les valeurs obtenues à 100 %. Mais, est-ce que cette hypothèse est valable sur toute la gamme d'OTR des obturateurs utilisés pour la conservation des vins? Sommes-nous réellement en mesure d'appliquer ce facteur dans le simple but de mieux évaluer la quantité d'oxygène réelle qu'un vin va recevoir?

Pour répondre à cette question, nous avons demandé au laboratoire d'analyser les mêmes bouteilles de vin bouchées par des obturateurs en liège naturel et liège microaggloméré, successivement avec de l'air et de l'oxygène pur en condition d'humidité contrôlée.

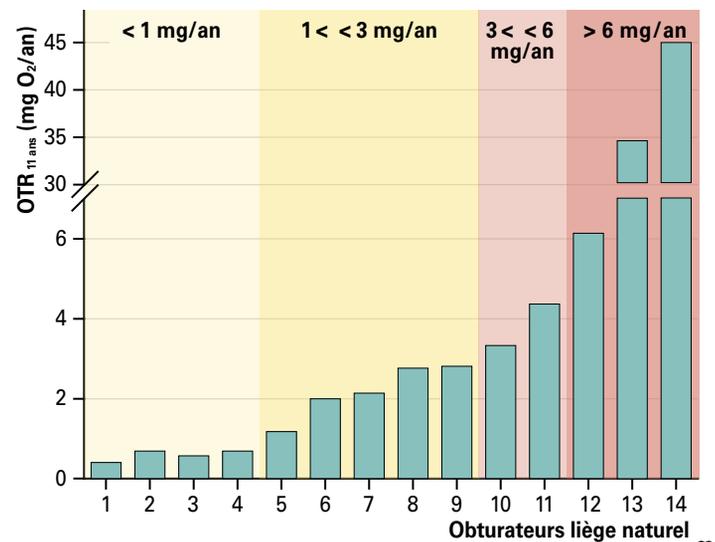
Comme nous le montrons en **figure 2**, l'hypothèse formulée est valable pour les valeurs d'OTR élevées (OTR_{100%} > 2 mg/an) mais reste moins robuste pour les valeurs faibles. Il y a deux raisons à cela. Tout d'abord, les valeurs d'OTR faibles se rapprochent des limites de détection de l'appareil

et par conséquent l'erreur associée à la mesure est plus importante. Ensuite, un autre paramètre à prendre en considération est la durée de désorption nécessaire pour atteindre l'équilibre: elle est souvent beaucoup plus importante pour la mesure à 100 % O₂. Dans ce cas de figure, il n'est pas exclu que la mesure puisse être effectuée alors que la phase d'équilibre ne soit complètement atteinte. L'ensemble de ces éléments soulèvent toute l'importance de la connaissance des conditions opératoires de la mesure de l'OTR pour son interprétation œnologique. C'est pour cette raison que nous préconisons une mesure de l'OTR avec de l'azote humide et de l'air, pour les vieux bouchons en liège (COUL3), afin de mimer des conditions de conservation du vin en bouteille.

Application de la méthode de mesure par coulométrie optimisée pour la détermination de l'OTR de différents bouchons en liège et synthétique après 11 ans et 3 ans de conservation

Dans cette dernière partie, nous présentons les résultats des deux études décrites précédemment pour lesquelles l'OTR des obturateurs a été déterminé avec la méthode COUL3. L'une correspond à un vieillissement de vins de sauvignon de 11 ans, l'autre aux vins rosés conservés 3 ans. Pour la première étude, nous avons analysé 14 obturateurs en liège naturel sélectionnés pour la conservation d'un même vin de sauvignon. Les résultats des niveaux d'OTR présentés en **figure 3** illustrent la très grande hétérogénéité du liège naturel après 11 années de conservation. Les valeurs sont toutefois moins étendues qu'avec la méthode COUL2 (**figure 1**) et illustrent tout l'intérêt d'une désorption sous azote humide. La gamme d'OTR retrouvée est comprise entre 0,38 et 44,9 mg/an tandis que la valeur médiane de cette distribution est de 2,5 mg/an. Ainsi, 28,5 % des bouchons présentent un OTR < 1 mg/

■ **Figure 3: Valeurs d'OTR (méthode COUL3, N₂ humide, 21 % O₂) de bouchons en liège naturel sélectionnés pour la conservation d'un vin de sauvignon après 11 ans de conservation (n = 14). Représentation des niveaux d'OTR en ordre croissant et structuration en 4 classes.**



« Si c'est Diam, je dis Oui ! »

Nathalie Blanc-Marest, Vigneronne, Mas Carlot -
Bruno Le Breton, Vigneron, Domaine de la Jasse et Montlobre.

DIAM
Le gardien des arômes
www.diam-cork.com

winitissimo © Photo - R. Spang

an, 36 % un OTR compris entre 1 et 3 mg/an, 14 % un OTR compris entre 3 et 6 mg/an et 21,5 % un OTR supérieur à 6 mg/an provoquant très probablement une oxydation prématurée de ces vins blancs.

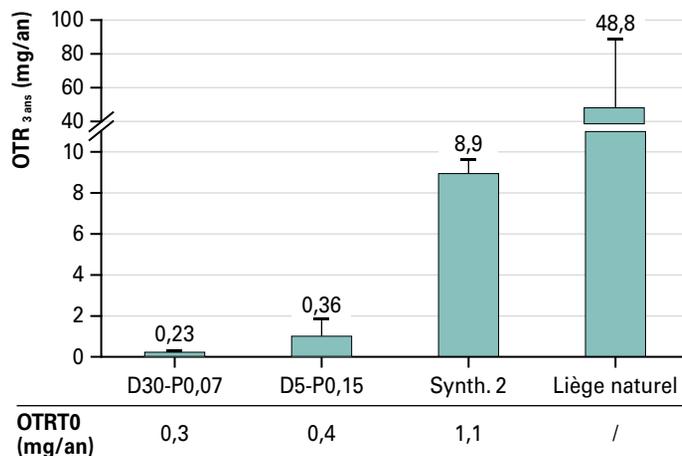
Pour la seconde étude, nous avons sélectionné quatre obturateurs pour la conservation des vins rosés. Après 3 ans de conservation, les bouchons microagglomérés présentent des performances similaires à celles d'un bouchon neuf (**figure 4**). À l'inverse, l'obturbateur synthétique (Synth. 2) présente un OTR près de 9 fois supérieur à celui qu'il présentait au lancement du projet. À ce stade de la conservation, l'obturbateur en liège naturel et l'obturbateur synthétique possèdent un OTR très largement supérieur aux autres, laissant présager une évolution oxydative plus rapide des vins rosés bouchés avec ce type d'obturbateur.

Conclusion

Cette étude a pour but d'identifier un protocole de mesure adapté à la détermination de l'OTR de bouteilles conservées de nombreuses années. Après avoir testé différentes approches, nous montrons que la méthode dite coulométrique est parfaitement adaptée à cet objectif tout en mettant en évidence l'impact de la préparation des obturateurs sur la qualité de la mesure. Ainsi, la maîtrise de l'hydratation de l'obturbateur durant la phase de désorption s'avère être un paramètre crucial pour les bouchons en liège et conditionne la justesse des résultats. Ainsi, nous montrons de façon précise que sur la base de notre sélection d'obturbateurs en liège, les niveaux d'OTR après 11 ans de conservation sont compris entre 0,07 mg/an et 44,9 mg/an. Au regard de ces valeurs d'OTR, il est très probable que la composition du vin s'en trouve profondément affectée. ■

NDLR: Les références bibliographiques concernant cet article sont disponibles sur le site internet de la Revue des Œnologues : search.oeno.tm.fr

■ **Figure 4: Comparaison des niveaux d'OTR théoriques moyens (OTR_{T0}) des obturateurs microaggloméré, synthétique et liège naturel, à ceux mesurés après 3 ans de conservation en bouteille** (méthode COUL3, N₂ humide, 21 % O₂). Les valeurs correspondent à la moyenne de chaque groupe d'obturbateur (n = 3).



revue des
œnologues

Sciences et techniques de la vigne et du vin



Article publié avec l'aimable
autorisation de la Revue des Œnologues

N° 180 - Juillet 2021 – pages 50 à 53

“Recherche d'une méthode d'analyse adaptée à la mesure de l'OTR des obturateurs après un long

vieillesse en bouteille” Alexandre Pons, Christophe Loisel.

La référence internationale de l'actualité scientifique et technique vitivinicole, depuis plus de 40 ans en France et dans 60 pays.

- Plus de 6000 articles archivés par mots clés search.oeno.tm.fr
- Pour tout contact : infos@mail.oeno.tm.fr ■



« Si c'est Diam, je dis Oui ! »

Depuis plus de 10 ans, Diam révolutionne le monde du vin. Véritable solution œnologique, les bouchons Diam préservent la bonne évolution du vin en bouteille telle que souhaitée par son créateur, le vigneron. Année après année, Diam, gardien des arômes, offre des performances mécaniques et une neutralité sensorielle* inégalées qui, associées à des perméabilités maîtrisées, permettent l'expression des différents profils sensoriels des vins.

En choisissant Diam, le vigneron a la satisfaction d'offrir le meilleur de son travail aux amateurs de vin. « Si c'est Diam, je dis Oui ! »

www.diam-cork.com

Jean-Claude Mas, Vigneron Propriétaire,
Domaines Paul Mas.



DIAM

Le gardien des arômes

revue des œnologues

Sciences et techniques de la vigne et du vin
et des techniques vitivinicoles et œnologiques



Le trimestriel de tous les acteurs de la filière vitivinicole

L'actualité scientifique & technique

- Depuis plus de 40 ans, dans 60 pays
- Revue internationale en langue française
- Viticulture | Œnologie | Conditionnement

Le trimestriel des acteurs de la filière

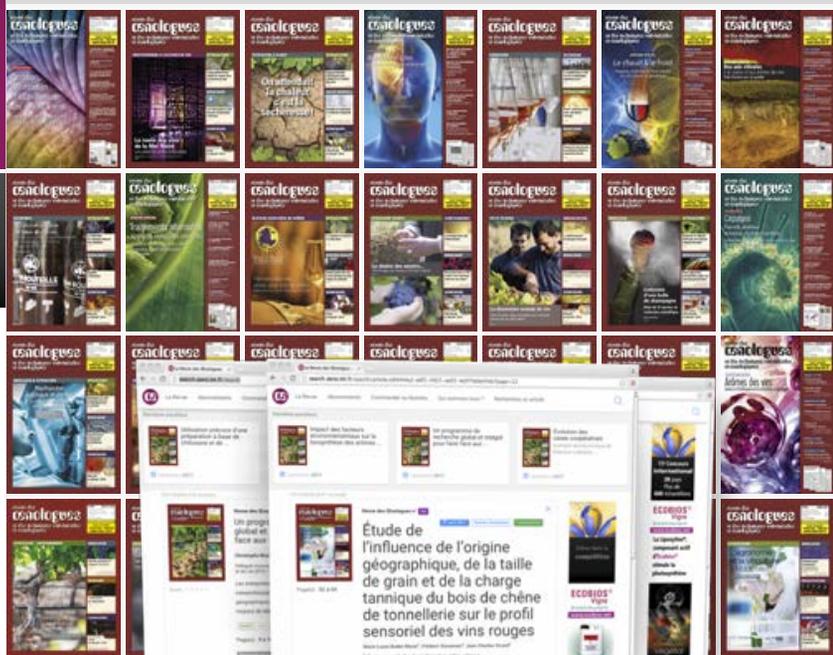
« Les lecteurs de la Revue des Œnologues sont à la recherche d'informations fiables et de conseils techniques précis pour réaliser des investissements concrets et mettre en place des solutions opérationnelles en viticulture et œnologie.

Aujourd'hui, plus que jamais, il est indispensable d'être bien informé et ce, par des professionnels conscients des réalités et des enjeux techniques de la filière ».

Henri-Laurent Arnould
Ingénieur agronome œnologue
Directeur de la Revue des Œnologues



search.oeno.tm.fr



À la source de l'information

- Accès libre à un large corpus d'informations scientifiques & techniques
- Informations évaluées et sélectionnées, depuis plus de 40 ans, par la Revue des Œnologues

Plus vite à l'essentiel...

- Accès rapide par mots-clés
- Résumés, bibliographies, listes d'articles
- Plus de 6 000 articles et 5 000 contributeurs



search.oeno.tm.fr
Moteur de recherche | Viticulture
Œnologie | Revue des Œnologues