





LE VIN

Benoît Villedey, Sylvie Collas, Arnaud Descôtes
Direction qualité et développement durable du Comité
Champagne

Nouvelles connaissances sur le bouchon d'expédition

Partie 2/2

Désorption et choc oxydatif des vins

La qualité du bouchage d'expédition conditionne l'évolution sensorielle et la conservation des vins de Champagne. Les fonctions principales du bouchon sont d'assurer l'étanchéité aux liquides, de permettre un débouchage manuel sans risque et de limiter le transfert des gaz (oxygène et dioxyde de carbone). Deux grandeurs caractéristiques décrivent les capacités de transfert de l'oxygène d'un bouchon : on distingue l'oxygène cédé par le bouchon qui correspond à la désorption (OIR), de l'oxygène traversant le bouchage qui équivaut à la perméabilité (OTR).

La seconde partie de cet article s'intéresse au phénomène de

désorption qui constitue l'apport prépondérant d'oxygène pour les vins dans les jours qui suivent le bouchage. Elle en détaille l'origine et le mécanisme, ainsi que le choc oxydatif des vins qui en résulte.

Le bouchon en liège

Proportion d'air dans le bouchage liège

Le liège est un matériau alvéolaire de faible densité, entre 120 et 240 kg/m³ (1). Il est constitué de cellules de section hexagonale, formant une structure en "nid d'abeille", selon une coupe radiale (figure 1).

Les cellules forment ainsi des cavités remplies d'air : on estime le volume d'air contenu dans le liège à environ 80 % (2).

Certes, le bouchon n'est pas constitué exclusivement de liège : on y trouve également des liants et des adjuvants en quantité et en qualité variables, qui peuvent aussi former des cavités. Cependant, par simplification, on peut considérer qu'un bouchon liège pour vins effervescents contient environ 80 % d'air. La composition de cet air est présumée similaire à celui de l'atmosphère (3), soit environ 78 % de diazote (N₂), 21 % de dioxygène (O₂) et une présence infime de dioxyde de carbone (0,04 %).

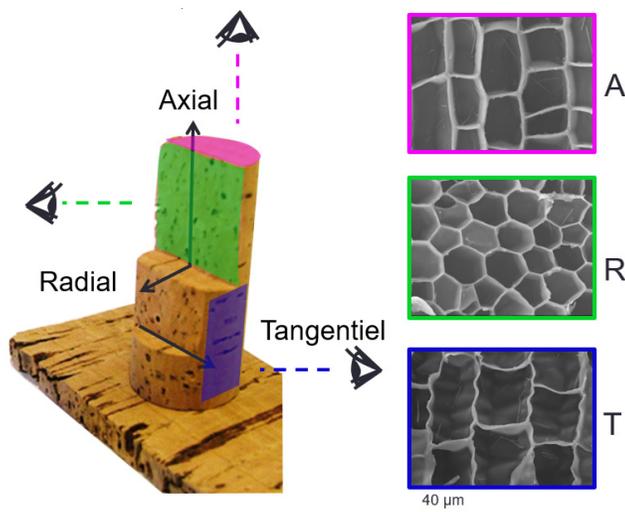


Figure 1. Structure du liège selon trois axes, Gibson *et al.* (1981)¹.

Quantité d'O₂ contenue dans le bouchon

Les dimensions d'un bouchon avant utilisation sont d'environ 31 mm de diamètre pour 48 mm de hauteur⁽⁴⁾. Le volume du bouchon s'apparente à celui d'un cylindre, soit environ 36 mL. Si 80 % du volume du bouchon est occupé par de l'air, la quantité théorique d'oxygène contenue dans le bouchon avoisine les 8 mg (selon la loi des gaz parfaits). Pour simplifier les calculs, on considère comme conditions standard une pression atmosphérique de 1013,25 hPa à 20 °C pour un air sec.

Néanmoins, lorsqu'il est mis en œuvre, le bouchon est enfoncé de moitié, à une profondeur de bouchage voisine de 24 mm (figure 2). Par conséquent, **la désorption théorique maximale d'oxygène d'un bouchon représente environ 4 mg.**

En pratique, les valeurs sont moindres⁽⁵⁾ et plutôt proches de 3 mg. Pour expliquer cet écart, il est important de revenir sur le phénomène de désorption.

La désorption d'oxygène

Le mécanisme de désorption

Le moteur du transfert gazeux a pour origine l'existence d'un gra-

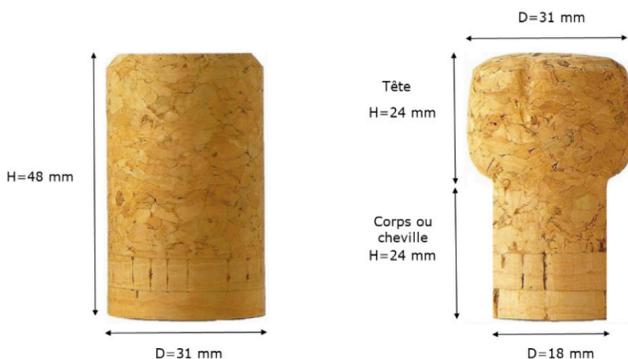


Figure 2. Schéma dimensionnel du bouchon liège avant et après compression

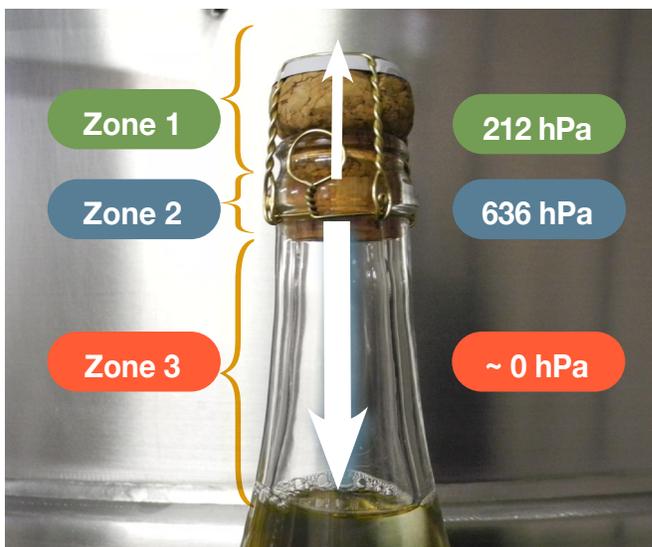


Figure 3. Visualisation des compartiments et des gradients de pressions partielles.

dient de pression, comme déjà décrit dans notre revue⁽⁶⁾ : l'oxygène tend à se déplacer de la "zone la plus riche" vers la "zone la plus dépourvue", afin d'atteindre un équilibre. Ici, on peut

distinguer trois "compartiments" en interaction, dont les pressions partielles sont différentes et qui vont conduire à l'établissement de deux gradients (figure 3).

Le premier compartiment est l'extérieur de la bouteille (**zone 1**), c'est-à-dire l'atmosphère autour du bouchage. La pression partielle en oxygène y est de l'ordre de 212 hPa dans les conditions décrites ci-dessus. L'intérieur de la bouteille représente un autre compartiment (**zone 3**), dont la pression partielle est quasi-nulle (l'espace de tête est inerté).

La partie rentrante du bouchon, c'est-à-dire la moitié inférieure qui est insérée dans le col de la bouteille, représente la **zone 2**. La compression entraîne une réduction très importante de cette zone en une fraction de seconde (figure 4). Après bouchage, la partie rentrante ne représente plus qu'un tiers de son volume initial. La pression partielle dans ce compartiment

peut être évaluée approximativement à 636 hPa, soit trois fois la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère.

Le point de départ du transfert d'oxygène va se situer au niveau de la **zone 2**, puisque sa pression partielle y est plus importante que de part et d'autre.

La désorption s'effectue ainsi dans les deux directions : vers l'intérieur de la bouteille (**zone 3**), mais également vers l'atmosphère environnante de la bouteille (**zone 1**). Cette dernière est probablement moindre, car le gradient de pression est plus faible que celui dirigé vers l'intérieur de la bouteille. Ceci pourrait expliquer la différence entre la valeur théorique de désorption et celle mesurée dans nos expérimentations.

Mesure des valeurs de désorption

Les mesures sont réalisées avec la méthode de mise en pression sans eau décrite dans la première partie de l'article⁽⁵⁾. Afin d'évaluer la quantité totale d'oxygène contenue dans le corps du bouchon, un modèle expérimental spécifique est mis en place : après pose du bouchon d'expédition, on coupe la tête (partie extérieure) au ras du col puis on sertit par dessus une capsule couronne de très faible perméabilité (inférieure à 0,1 mg pour 100 jours). Ainsi, il ne reste plus que la partie rentrante du bouchon sur les 24 mm de profondeur et la désorption s'effectue exclusivement vers l'intérieur du flacon.

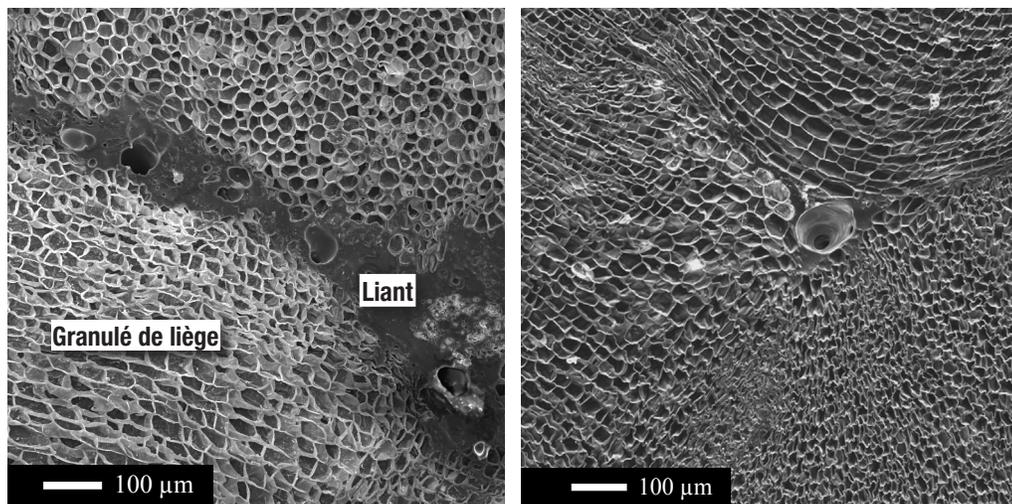


Figure 4. Structure du bouchon liège aggloméré avant et après compression - vue au microscope électronique à balayage (Lagorce-Tachon, 2015)².

NOUVEAUTÉ
2021

« Si c'est Mytik, je dis Oui ! »



© Photo - R. Sprang

Mytik Diam 10, conçu pour vos vins de Champagne de garde.



UNE DURABILITÉ EXCEPTIONNELLE

Des propriétés mécaniques supérieures à 10 ans, permettant le maintien de la pression en bouteille.



UNE TRÈS FAIBLE DÉSORPTION D'O₂

particulièrement adaptée aux effervescents de garde, sensibles ou contenant peu de sulfites.



UN BOUCHON EN LIÈGE DE FRANCE

entièrement fabriqué dans nos usines françaises à partir de liège récolté en France.

www.diam-cork.com

Mytik
DIAM





Ici la capsule joue un rôle barrière vis-à-vis du flux d'oxygène sortant. L'accumulation d'oxygène en bouteille est ensuite mesurée dans les jours qui suivent le bouchage. La comparaison s'effectue entre la modalité coupée-capsulée et la modalité de référence, munie d'un bouchon entier et d'un muselet (figure 5).

Figure 5. Illustration d'une modalité coupée-capsulée (à droite) par rapport à une référence bouchée-muselée (à gauche).



vinc

La perfection au naturel



Issu de Matières premières **de haute qualité** avec
Gestion et Contrôle des lièges et Forêts

Traitement innovant et naturel **pour une Garantie TCA**
individuelle (teneur inf. au seuil de perception 0,5 ng/L)

Un produit de haute qualité à Prix compétitif



51 rue Vernouillet à REIMS
03 26 47 36 31 - 06 25 59 48 48
www.maisonmelanmoutet.com



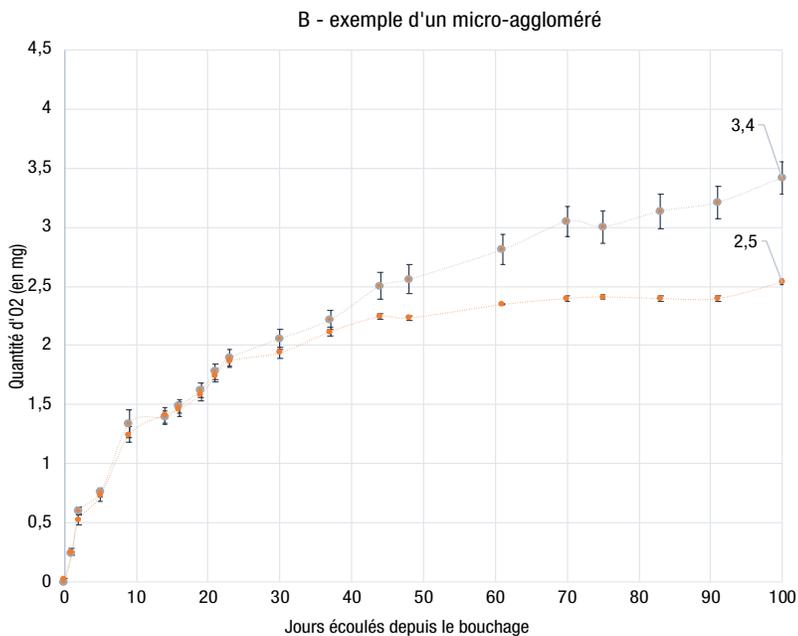
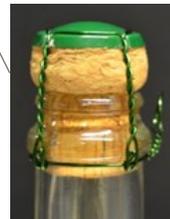
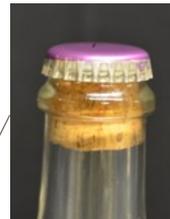
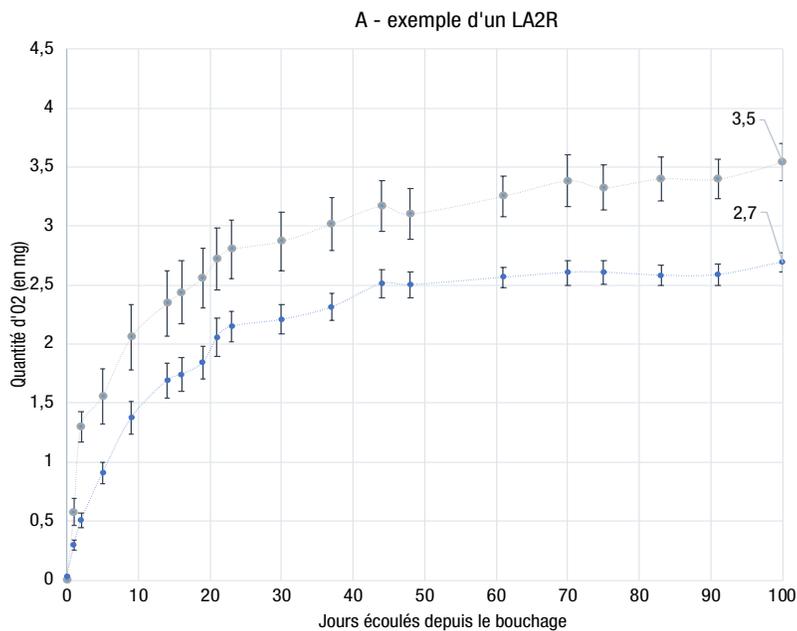


Figure 6. Désorption totale et partielle de l'oxygène après bouchage d'un LA2R et d'un micro-aggloméré sur des bouteilles vides présentant une surpression de CO₂ (moyenne de 3 bouteilles et écart-type).

La figure 6 présente les résultats obtenus avec un exemple de bouchon "classique" (liège aggloméré 2 rondelles ou LA2R) et un exemple de bouchon micro-aggloméré. Dans le cas du LA2R, les quantités d'oxygène mesurées dans les flacons après 100 jours sont d'environ 3,5 mg pour la modalité coupée-capsulée et 2,7 mg pour la modalité de référence. Les valeurs du micro-aggloméré testé sont respectivement de 3,4 et 2,5 mg. Pour les deux types de bouchon en liège, **les modalités coupées-capsulées désorbent une plus grande quantité d'oxygène en bouteille**, qui se rapproche, au bout de 100 jours, de la valeur théorique de 4 mg.

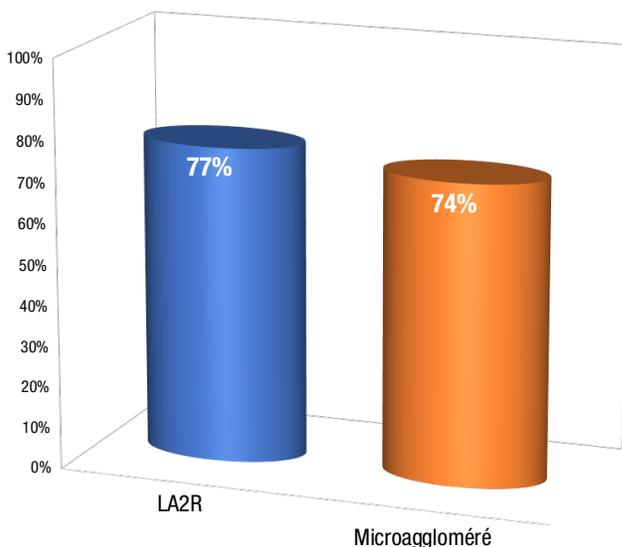


Figure 7. Ratio entre la désorption réelle (bouchon-muselet) et la désorption totale (bouchon coupé-capsulé) après 100 jours de bouchage.

Une désorption bilatérale

Les bouchons pris en référence présentent ainsi un ratio de désorption de 74 à 77 % par rapport à la capacité totale mesurée via la modalité coupée-capsulée (figure 7). On peut donc considérer que **les ¾ de l'oxygène contenu dans la partie rentrante du bouchon arrive jusqu'au vin**. Le reste de l'oxygène serait désorbé vers l'extérieur du flacon, et n'aura pas de conséquence sur la conservation du vin. Cet ordre de grandeur semble valable pour les deux familles de bouchon (LA2R ou micro-aggloméré) et pour un bouchage à 24 mm. Il va de

soi qu'un bouchage plus profond augmente le volume du bouchon comprimé dans le col et donc la quantité d'oxygène potentiellement relargable vers le vin.

On parlera alors de **désorption "totale"**, caractérisant le potentiel de désorption de chaque type de bouchon, par opposition à la notion de **désorption "réelle"**, décrite jusqu'alors dans la bibliographie et quantifiant l'oxygène arrivant jusqu'au vin.

Le choc oxydatif du vin

Un apport massif d'oxygène en très peu de temps provoque une augmentation en oxygène dissous dans le vin et engendre des réactions d'oxydation chimique. Il s'agit là d'un "choc oxydatif", c'est-à-dire d'un **déséquilibre temporaire où la vitesse d'accumulation de l'oxygène en bouteille est supérieure à**

sa vitesse de consommation par le vin, et ce, malgré un inertage complet de l'espace de tête au dégorgement (par exemple à l'aide du jetting).

Présence d'O₂ dissous après bouchage

L'évolution de l'oxygène dans le vin peut être suivi dans des flacons préalablement équipés avec des pastilles de chimiluminescence⁽⁶⁾. L'espace de tête est inerté par jetting après dosage et sulfitage (+ 15 mg SO₂/L). L'oxygène est mesuré dans l'es-

pace de tête et dans le liquide pour obtenir la quantité totale disponible pour le vin (TPO ou Total Package Oxygen).

La figure 8 présente l'évolution de la quantité totale d'oxygène en bouteille pendant les 200 jours qui suivent le bouchage de deux vins différents, un Champagne 100 % Pinot noir issu de la récolte 2013 (PN 2013) et un assemblage comprenant les trois cépages à parts égales, issu de la récolte 2015 (Ass 2015). Les résultats obtenus avec des bouchons micro-agglomérés ou LA2R sont simi-

liaires. On observe tout d'abord une augmentation de la quantité d'oxygène avec un maximum d'environ 1,5 mg obtenu au 8^e jour (phase A) puis une baisse progressive de la teneur en oxygène (phase B). La phase croissante signifie que **la vitesse d'accumulation de l'oxygène apporté par la désorption est supérieure à la vitesse de consommation par le vin**. L'inverse se produit pour la phase décroissante. Par le biais de la désorption, un choc oxydatif s'est donc produit. Dans cet exemple, **les vins ont mis près d'un an à consommer totalement l'oxygène**.

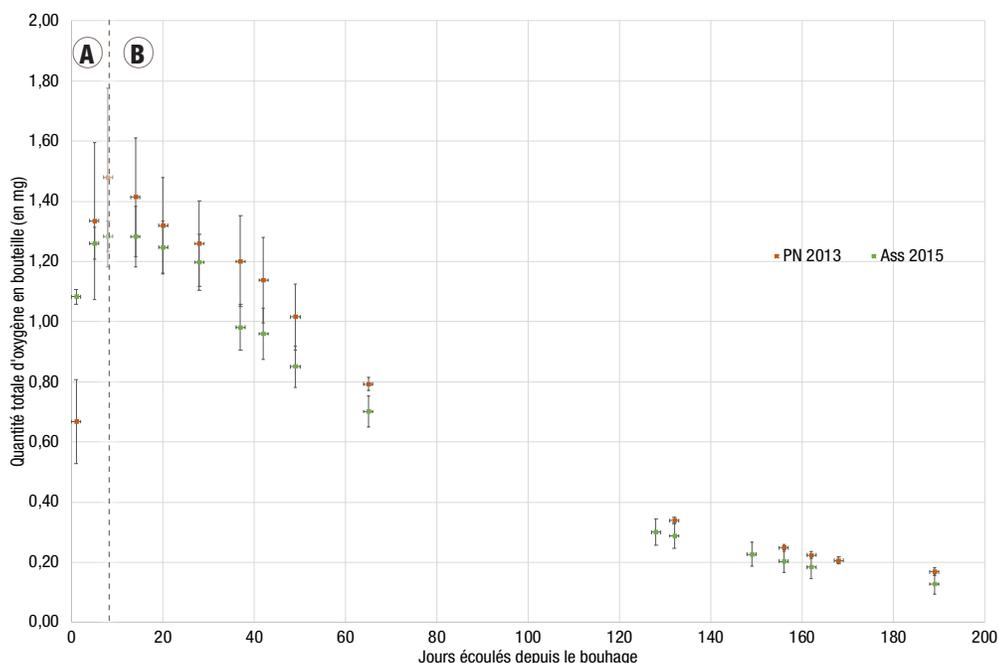


Figure 8. Evolution de la quantité d'oxygène en bouteille après dégorgement-bouchage d'un vin à 15 °C - valeur résiduelle initiale déduite (environ 0,19 mg d'O₂). Exemple d'un bouchon micro-aggloméré. A : désorption > consommation B : consommation > désorption

Vitesse de consommation de l'oxygène par le vin

L'ampleur du choc oxydatif dépend bien entendu de la prédisposition du vin à consommer cette quantité d'oxygène dans le temps. Elle peut être définie par une vitesse de consommation de l'oxygène. En réalité, cette vitesse n'est pas constante. Elle suit une courbe exponentielle décroissante. La figure 9 présente, pour les deux vins étudiés, les profils de consommation de l'oxygène à 15 °C, à partir d'une saturation en oxygène dans la bouteille. Sur 188 jours et à partir de la quantité initiale introduite, on remarque que les vins ont

consommé environ 4,7 et 5,6 mg d'O₂. La vitesse de consommation de l'oxygène par le vin varie ainsi de 60 à 10 µg d'O₂ par jour et par bouteille.

Ces ordres de grandeurs varient selon la composition du vin, la durée de vieillissement et l'historique des oxygénations apportées au cours de l'élaboration, mais restent relativement faibles au regard des quantités d'O₂ apportées.

Influence des sulfites dans la liqueur

Vraisemblablement, la présence ou l'absence de sulfitage au dégorgement

ne modifie pas significativement la vitesse de consommation ni la présence d'oxygène dissous, comme décrit précédemment dans notre revue⁽⁷⁾. **L'addition de sulfites au dégorgement limite l'oxydation mais n'empêche pas l'exposition du vin à l'oxygène.** Les sulfites ont un rôle d'antioxydant, c'est-à-dire qu'ils réduisent les quinones formées par la réaction d'oxydation chimique et limitent les réactions en chaîne qui s'en suivent, ce qui explique les différences dans les profils sensoriels des vins ayant reçu une liqueur avec ou sans SO₂.

Dans la pratique, **l'utilisation du jetting limite de 40 à 50 % la**

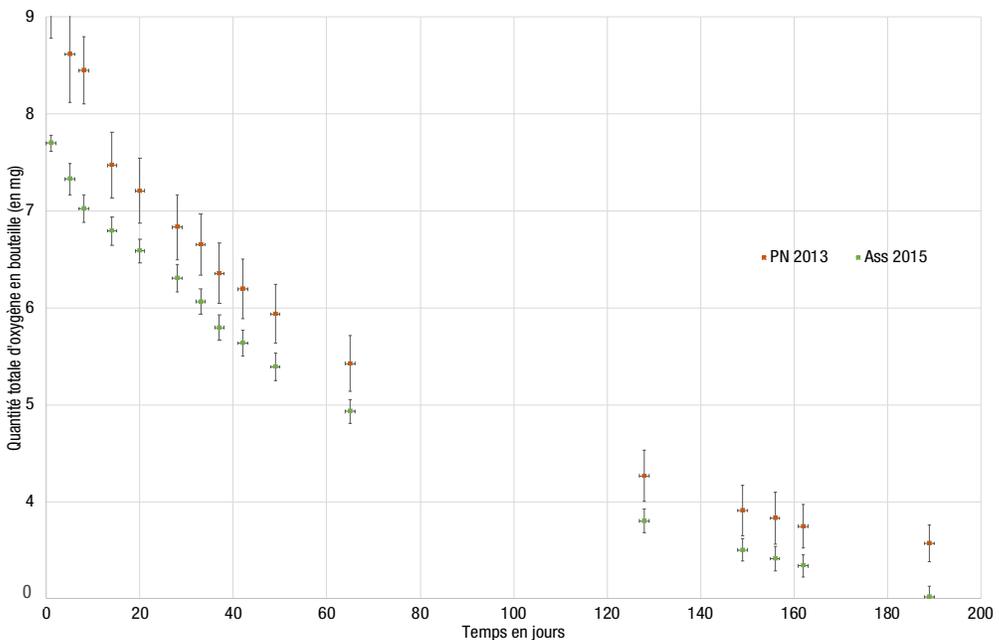


Figure 9. Suivi de la consommation de l'oxygène par 2 vins après saturation en oxygène (stockage à 15 °C).

dose de SO₂ initialement ajoutée, pour un profil sensoriel équivalent⁽⁹⁾. Malgré l'utilisation de cette technique, le recours au SO₂ semble inévitable pour conserver un profil sensoriel identique avant et après dégorgement dans la majorité des cas. L'apport d'oxygène par le bouchon en est probablement la cause. **Réduire encore les sulfites au dégorgement pourrait alors s'envisager dans la mesure où la désorption des bouchons est réduite, supprimée ou ajustée aux besoins du vin.**

Des bouchons sans oxygène

Principe d'inertage des bouchons

Supprimer l'oxygène des bouchons, en association avec la

technique du jetting, présenterait alors une solution complète de maîtrise des oxydations post-dégorgement : l'utilisation de sulfites dans la liqueur d'expédition pourrait alors être réduite voire supprimée. Les expérimentations menées ces dernières années ont permis de modifier le contenu gazeux du bouchon et d'en supprimer l'oxygène. **L'inertage a été obtenu en stockant les bouchons trois mois dans une cuve isobare, dans laquelle est maintenue une surpression d'azote** avec renouvellement hebdomadaire du volume gazeux de la cuve. Cet échange suit un mécanisme similaire à celui du transfert des gaz et s'appuie sur les gradients de pression partielles de l'azote et de l'oxygène entre l'intérieur des bouchons et l'atmosphère de la cuve.

L'absence d'oxygène et l'intégrité dimensionnelle des bouchons ont été mesurées après inertage, avant de procéder au bouchage.

Pas de désorption pour les bouchons inertés

La figure 10 présentent les résultats obtenus avec un exemple de LA2R et un exemple de micro-aggloméré. Une modalité sertie avec une capsule de tirage est ajoutée à titre comparatif.

Les quantités d'oxygène mesurées dans les flacons après 100 jours sont très faibles dans le cas des bouchons inertés et plus homogènes qu'avec les bouchons témoins. Aucun pic n'est observé et la quantité d'oxygène accumulée peut être attribuée à la perméabilité des bouchages (OTR). L'apport massif d'oxygène par la désorption est ainsi évité et les entrées d'oxygène à travers le bouchage suivent celles rencontrées par le même vin sur lattes (figure 11).



Jetting.

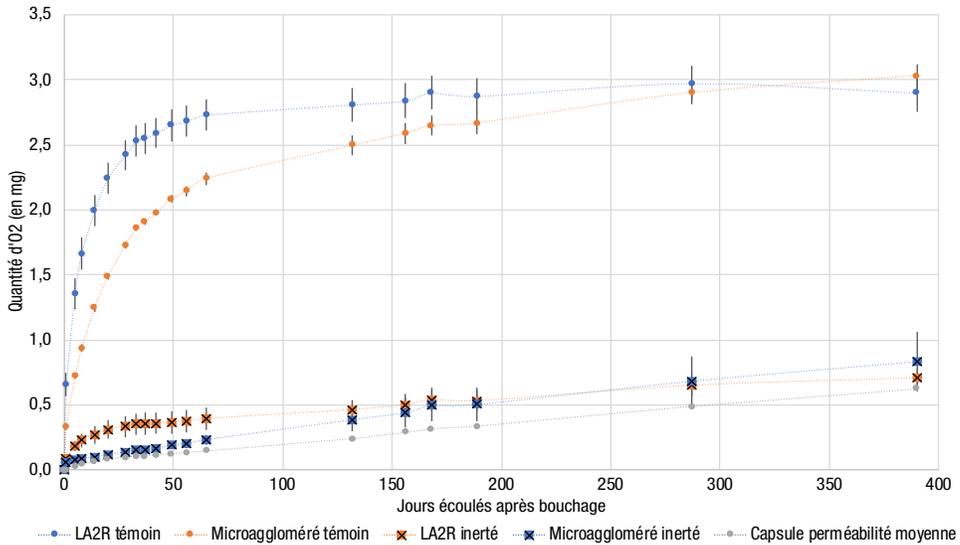


Figure 10. Désorption en oxygène de bouchons inertés comparés à des bouchons témoins non traités - bouteilles vides sous pression de CO₂ - moyennes de 3 valeurs et l'écart-type.

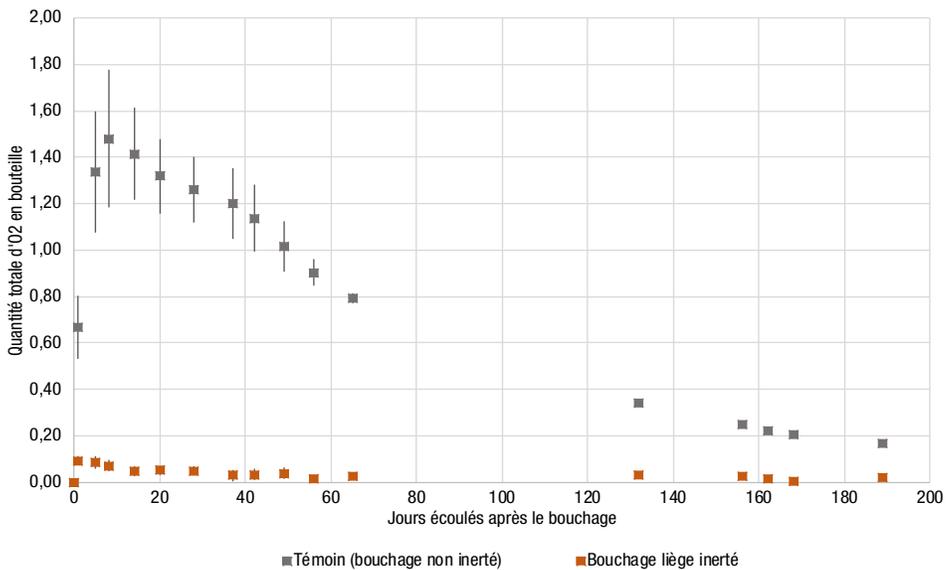


Figure 11. Evolution de la quantité d'oxygène en bouteille après dégorgement-bouchage d'un vin à 15 °C - valeur résiduelle initiale déduite (environ 0,19 mg d'O₂).

Quels bénéfices sensoriels en attendre ?

Les premières évaluations sensorielles à 6 et 12 mois mettent en évidence des différences entre les vins ayant bénéficié d'un bouchage liège inerté et les témoins. Ces modalités sont croisées avec les modalités "avec ou sans sulfites", afin d'évaluer la capacité des "bouchons sans oxygène" à suppléer les sulfites de la liqueur.

Plusieurs constats sont perçus et nécessitent d'être confirmés :

- l'emploi du bouchage inerté modifie la perception red-ox du vin : les vins sont perçus moins oxydés que les témoins,

- avec un bouchage non modifié et sans ajout de sulfites au dégorgement, les vins tendent vers une oxydation marquée : une solution de lutte contre l'oxygène est nécessaire,

- à l'inverse, l'utilisation conjointe des sulfites (+ 15 mg SO₂/L) et du bouchage inerté donne un profil de vin fortement réduit,

- finalement, le témoin se rapproche du bouchage inerté sans sulfites, mais demeure significativement différent et conserve une tendance à l'oxydation supérieure.

Les premières observations montrent avant tout la prépondérance de "l'effet matrice" sur la réponse sensorielle obtenue et la nécessité de l'associer à un style de vin souhaité.

Néanmoins, dans un contexte de réduction de sulfites, d'augmentation du délai de vieillissement et de valorisation des cuvées, cette expérimentation laisse entrevoir un bénéfice œnologique et sensoriel à travers l'utilisation de bouchage liège inerté.

Perspectives pour nos vins

Ces résultats démontrent la possibilité de supprimer l'oxygène des bouchons quelle qu'en soit leur constitution, en liège aggloméré ou micro-aggloméré,

avec ou sans rondelles, etc... Sur le plan analytique, l'inertage produit l'effet escompté : il supprime la désorption et le choc oxydatif. Il semble mieux préserver le vin d'une évolution oxydative non désirée en l'absence de sulfites. Il complète l'action du jetting pour offrir une solution d'élimination totale de l'oxygène lors de l'ultime opération d'élaboration de nos vins de Champagne.

Conclusion

Réduire ou supprimer la désorption semble offrir une perspec-

A retenir

La désorption est l'apport principal d'oxygène au vin après bouchage. Son mécanisme est inhérent à la constitution et à la mise en œuvre de nos bouchons liège d'expédition. Qu'ils soient en liège aggloméré ou micro-aggloméré, nos bouchons contiennent près de 80 % d'air d'une composition semblable à celle de l'atmosphère. Ces gaz se retrouvent piégés et comprimés au sein des cavités du bouchon, lors de l'insertion dans le col de la bouteille. Près de 4 mg d'oxygène est ainsi amené à s'échapper vers les extrémités du bouchon, dont les $\frac{3}{4}$ semblent orientés vers l'intérieur de la bouteille.

Le vin est alors soumis à un véritable choc oxydatif et présente de l'oxygène dissous dans les jours qui suivent le bouchage. En effet, sa propension à consommer l'oxygène est relativement lente à cette étape. On peut considérer que cette contribution du bouchon à l'oxygénation des vins post-dégorgement demeure la raison principale du sulfitage au dégorgement pour la majorité des cuvées, malgré l'emploi du jetting. L'emploi de bouchons inertés pourrait permettre de réduire encore le recours aux sulfites.

tive efficace pour améliorer la capacité de vieillissement de nos vins de Champagne, en limitant le recours aux sulfites et aux anti-oxydants alternatifs. **Cette perspective semble plus avantageuse qu'une modification de la perméabilité même des bouchons, car la désorption reste l'origine principale des reprises d'oxygène en bouteille au cours des deux premières années de bouchage.**



Bibliographie

- 1. The structure and mechanics of cork.** Gibson L.J., Easterling K.E., Ashby M.F., F.R.S. Proceedings of the Royal Society of London A 377, 1981, p. 99-117.
- 2. Propriétés mécaniques, structure interne et mécanismes de transfert de l'oxygène dans le liège.** Lagorce-Tachon A. Thèse, 2015.
- 3. Cork : properties, capabilities and applications.** Silva S.P., Sabino M.A., Fernandes E.M., Correlo V.M., Boesel L.F., Reis R.L. International Materials Reviews 50, 2005, p. 345-365.
- 4. Guide qualité bouchon liège manche liège aggloméré avec 2 rondelles en liège naturel, pour cols normalisés bague 29.** Comité Champagne. Septembre 2009. extranet.comitechampagne.fr
- 5. Nouvelles connaissances sur le bouchon d'expédition - Partie 1.** Villedéy B., Collas S., Descôtes A. Le Vigneron Champenois, avril 2021, p. 46-59.
- 6. Transferts d'oxygène par les capsules de tirage.** Villedéy B., Becker-Tonnellier A., Collas S., Descôtes A. Le Vigneron Champenois, mai 2019, p. 42-55.
- 7. Les apports d'oxygène en vinification et leurs impacts sur les vins (2^e partie).** Valade M., Tribaut-Sohier I., Bunner D., Laurent M., Moncomble D., Tusseau D. et le laboratoire d'analyses. Le Vigneron Champenois, Octobre, 2006, p. 60-95.
- 8. Le jetting, intégration et utilisation au dégorgement.** Berthoumieux F., Villedéy B., Le Gallou S., Valade M., Moncomble D. Le Vigneron Champenois, juin 2016, p. 32-44.