

LE SO₂ EN ŒNOLOGIE

Tout le catalogue sur
www.dunod.com



ÉDITEUR DE SAVOIRS

Jacques Blouin

LE SO₂ EN ŒNOLOGIE

LA VIGNE
LA VIGNE

DUNOD

Illustrations de couverture :

© cynoclub – Fotolia.com

© Silverego – Fotolia.com

© Markus Mainka – Fotolia.com

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2014

5 rue Laromiguière, 75005 Paris
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-071049-2

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

Avant-propos	IX
Chapitre 1 : Le SO₂, une histoire ancienne	1
Chapitre 2 : Soufre et composés soufrés	5
2.1 Le soufre	5
2.2 Les différents groupes de composés soufrés	7
2.3 Les composés soufrés œnologiques non SO ₂	8
Chapitre 3 : Chimie pratique du SO₂	17
3.1 Propriétés générales du SO ₂ en œnologie	17
3.2 Dosages du SO ₂	22
3.3 Chimie du SO ₂ en solutions aqueuses	30
3.4 Le SO ₂ en solutions organiques – Combinaisons du SO ₂	39
3.5 Expressions de la combinaison du SO ₂ dans les vins – « Carbonyle équivalent »	42
3.6 Composés combinant le SO ₂	47
3.7 Évolutions et bilans du SO ₂ dans les moûts et vins	79
Chapitre 4 : Effets du SO₂	97
4.1 Effets antiseptiques	98
4.2 Effets antioxydants	114
4.3 Effets antioxydasiques	120
4.4 Effets organoleptiques	123
4.5 Effets physiologiques	135
4.6 SO ₂ endogène	138

Chapitre 5 : Utilisation du SO₂	141
5.1 Petite histoire de la pratique du sulfitage	141
5.2 Teneurs des vins en SO ₂	142
5.3 Les réglementations du SO ₂ (dénominations UE : E220, E224, E228)	150
5.4 Rappel des facteurs influant sur l'action du SO ₂	151
5.5 Généralités sur les doses de sulfitage	152
5.6 OPTI-SO ₂	173
Chapitre 6 : Produits et techniques de sulfitage	177
6.1 Quelques principes	177
6.2 Les sources de SO ₂	177
6.3 Matériels et techniques de sulfitage	183
6.4 Sulfitage et sécurité	199
Chapitre 7 : Techniques de remplacement du SO₂	201
7.1 Principes	201
7.2 Produits de remplacement du SO ₂	210
7.3 Procédés physiques	227
7.4 Élimination du SO ₂ excédentaire	240
7.5 Les vins « sans SO ₂ »	245
Conclusion	251
Bibliographie	253

ANNEXES

Annexe 1 : Mécanismes des combinaisons du SO₂	259
A1.1 Bref historique de la réaction carbonyle-SO ₂	259
A1.2 Étude des mécanismes de la combinaison carbonyle-SO ₂	260
A1.3 Applications numériques	263
A1.4 Conclusion	269

Annexe 2 : Calcul des combinaisons du SO₂	270
A2.1 Mécanisme général de la combinaison du SO ₂ dans les vins	270
A2.2 Calcul de la constante de dissociation K_d	271
A2.3 Applications pratiques	275
A2.4 La combinaison du SO ₂ dans les vins – « Carbonyle équivalent »	277
Annexe 3 : OPTI-SO₂	279
A3.1 Organisation générale du fonctionnement d'OPTI-SO ₂	279
A3.2 Choix du SO ₂ optimal	282
A3.3 Calcul du SO ₂ à ajouter	283
A3.4 Validation des calculs	284
A3.5 Exemples de mise en œuvre	284
Annexe 4 : Destruction thermique des enzymes et micro-organismes	288
A4.1 Calcul des températures au cours du traitement	288
A4.2 Calcul de la vitesse de destruction biologique	290
A4.3 Calculs des unités de pasteurisation	291
A4.4 Exemple de traitement par la chaleur	291
Index	293

Avant-propos

« J'aime bien ce vin, mais il est beaucoup moins bon après quelques minutes (ou heures) à l'air. »

« Ce vin ne me plaisait pas, mais il est devenu très bon le lendemain de l'ouverture de la bouteille ! »

« Je ne bois plus de vin parce qu'il contient du "soufre" qui me donne mal à la tête. »

Combien de fois a-t-on entendu ces remarques ? Sont-elles toujours justifiées ? Si oui, peut-on en limiter les désagréments ?

Ces remarques concrètes des consommateurs découlent largement d'une maîtrise imprécise de l'emploi du SO₂, du « soufre » dit-on parfois de façon maladroite et incorrecte. Le SO₂ est en effet présent dans tous les vins. Il est à la fois indispensable, très ancien, très polyvalent, très banal. Très bon marché, il n'impose pas à l'utilisateur une grande attention économique et il n'intéresse guère ses distributeurs.

Cet ouvrage se propose de faire le point sur le sujet, afin d'éviter les erreurs d'utilisation du SO₂ et, surtout, développer les qualités des vins qui procureront le plus de plaisir aux consommateurs. Il peut être considéré comme une réponse à la question posée par le Conseil Interprofessionnel du Vin de Bordeaux à la Station Agronomique et Œnologique de Bordeaux¹, fin 1960 : « *Comment empêcher les vins de cette récolte de "combiner le soufre" devenu ainsi inefficace ?* »

J'étais encore jeune ingénieur lorsqu'à cette occasion Jean Ribéreau-Gayon et Émile Peynaud me confièrent l'étude de ce problème. Elle sera suivie de plusieurs autres dont nous verrons les apports. Les circonstances m'ont ensuite permis d'appliquer, prolonger et adapter ces premiers résultats universitaires durant quelques décennies d'« œnologie de terrain ». Le problème de 1960 n'est pas encore parfaitement résolu,

1. Actuellement, Faculté d'œnologie de Bordeaux.

mais les innombrables progrès permettent de (presque) toujours proposer une solution efficace, pour l'ensemble des vins.

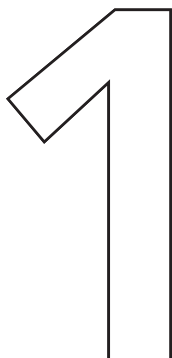
Restituer connaissances parfois anciennes mais oubliées, ignorances, bonnes questions et bonnes réponses sur le sujet, tel sera le « fil rouge » de ce livre. Les très nombreuses études ponctuelles seront, aussi souvent que possible, restituées dans le contexte général du SO₂ et de toute l'œnologie.

L'objectif de ce livre est de dégager des pratiques essentielles assez simples pour être applicables dans chaque cas particulier. Certaines questions feront l'objet d'un approfondissement théorique ou pratique selon le cas. Cela nous guidera vers les « bonnes pratiques » du SO₂ et des solutions de remplacement, dans l'unique optique du « plaisir dans le verre » du consommateur. Le cheminement général est simple : définir les problèmes, rassembler les connaissances et ignorances sur le sujet, choisir la meilleure méthode, valider ses résultats et en retirer de nouvelles connaissances pour l'avenir. L'objectif est d'éviter l'inventaire de recettes souvent imprécises, trop généralistes, anonymes et apatrides. Cet ouvrage veut être une méthode au service des « bons vins » dans leur extrême diversité : ceux que recherchent conseillers œnologiques et maîtres de chai et, surtout, ceux qui satisfont celui qui les consomme avec la modération qui convient au sage.

Quelques remarques de méthodologie :

- ▶ On examinera l'ensemble des actions du SO₂, leurs variantes en fonction du temps et du lieu, mais sans l'objectif impossible d'exhaustivité.
- ▶ Les travaux les plus importants seront cités, mais sans une bibliographie complète, aujourd'hui facile à trouver sur Internet.
- ▶ Dans la présentation, les mécanismes et explications scientifiques seront séparés des « bonnes pratiques », même si les deux aspects restent complètement imbriqués. C'est une forme d'application de l'expression de M. Loncin : « La théorie est le moyen le plus simple, le plus efficace et le moins coûteux d'aborder un problème pratique. »
- ▶ Les « bonnes pratiques » seront souvent présentées par l'intermédiaire d'« aides à la décision », pour être adaptables à l'ensemble des situations concrètes.

Ce travail doit beaucoup à de nombreux collègues du Service Vin de la Chambre d'Agriculture de la Gironde et à d'innombrables viticulteurs, maîtres de chai... qui n'ont cessé de nous faire bénéficier de leurs questions, leurs expériences, leur patience. Que tous soient ici très chaleureusement remerciés et plus particulièrement Jean-Marie Jacob, qui a bien voulu relire ce texte avec l'œil exercé du praticien.



Le SO₂, une histoire ancienne

Ce chapitre introductif présente l'histoire de l'emploi du soufre et de ses dérivés, une longue histoire qui, parfois, « sent le soufre ».

Les Égyptiens (environ 2000 av. J.-C.) l'utilisent pour blanchir les tissus. Homère¹ (environ 900 av. J.-C.) le cite comme désinfectant, pour purifier la maison ou la coupe à vin, pour éliminer la vermine ou effrayer les chevaux. La pluie de soufre ensevelit les habitants de Sodome et Gomorrhe². La Rome antique l'utilise pour des traitements dermatologiques et, peut-être, la conservation des vins. Plus près de nous, le *Dictionnaire général des sciences théoriques et appliquées* de Privat-Deschanel et Focillon (1877) indique :

« L'acide sulfureux est employé... pour le blanchiment des matières textiles d'origine animale, comme la laine et la soie. Il peut également servir à l'assainissement des lazarets et des bâtiments, à la désinfection des hardes, matelas et couvertures des malades, à la destruction des sporules de muscardine dans les magnaneries ; on en fait aussi usage en médecine contre certaines maladies de la peau. »

Ibn Al. Awwâm³, l'Andalou musulman, propose un premier usage agricole, vers 1200. Il fait brûler du soufre autour des arbres (et vignes ?) « pour mettre en fuite les scarabées, les chenilles et les blattes... et tuer la taupe », mais il préfère la moutarde pour conserver la douceur des vins.

L'usage viticole du soufre va se préciser, dit Foëx⁴, à partir de 1850 quand Duchartre montre sa grande efficacité pour lutter contre l'oïdium, la première en date des « maladies américaines de la vigne ». Il restera l'unique « traitement » employé

1. Homère, *Illiade*, XIV, XVI, *Odyssée* VIII, XII, XXII.

2. *Genèse*, 19-28.

3. Ibn Al Awwâm, *Le livre de l'Agriculture*, avant 1248, Actes Sud, 2000.

4. Foëx G., *Cours complet de viticulture*, C. Coulet, Montpellier, 1888.

jusqu'à l'arrivée de produits de synthèse, vers les années 1960-1970. La proposition de Foëx d'utiliser la combustion du soufre – et donc la production de SO₂ – pour lutter contre la pyrale de la vigne ne connaîtra pas le même succès.

Le premier usage œnologique certifié apparaît en 1487¹, dans un décret du roi de Prusse, sans doute à la suite d'us et coutumes déjà anciens. En 1497², à Prague, le roi Vladislav II Jagiello ordonne le contrôle et la destruction des vins contenant trop de soufre « *ou autres matières dangereuses qui menacent la santé de la population* ». Il institue probablement le premier « contrôle de qualité » au monde. G. Saint Bris dit (4 décembre 2008) que, du temps de François I^{er}, vers 1520 donc, on mélange vin et SO₂ pour conserver les vins voyageant en bateaux. En 1587, Von Hohberg³ recommande la fumigation des fûts par le soufre – donc l'usage du gaz SO₂ :

« *Le vin alors s'y conserve parfaitement et ne perd pas sa couleur, il deviendra limpide et ne sera pas attaqué par la graisse.* »

La pratique est confirmée par O. de Serres⁴ (1600) :

« *Les Alemans se servent du souffre [sic] à parfumer les tonneaux... le vin estant entonné se maintient longuement en bonté.* »

On utilise aussi une décoction d'« *alun de roche, de souffre et de sels pulvérisés* » pour « *préservier les vins de toute corruption* ».

Il explique aussi comment fabriquer une mèche avec des « *retailleures de bois de fousteau [charme]... entortillées comme anneaux, et enfilées avec un fil d'archal [laiton]... puis trempée dans le soufre fondu* ». Cette mèche devient usuelle au XVIII^e siècle, par exemple à Bordeaux⁵, sous le nom de « *dutch match* » (ou « *allumette hollandaise* »), l'ancêtre de nos très actuelles « mèches de soufre », également familières des Portugais dès 1712⁶ pour préparer les tonneaux. L'usage se précise ensuite. Bidet⁷ (1759) indique que cette pratique évite l'évent, fortifie la couleur et qu'il convient de « *faire attention de ne pas trop en mettre* ». Rozier⁸ (1772) explique qu'il

1. Goulaine (de) R., *Le livre des vins rares ou disparus*, Bartillat, 1995.

2. 26 mars 2009, WineAlley.

3. Coste-Floret P., *Procédés modernes de vinification*, Coulet et fils, 1907.

4. Serres (de) O., *Le Théâtre de l'Agriculture et Mesnage des champs*, 1600, Thésaurus Actes Sud, 1996.

5. Pijassou R., *Le Médoc*, Tallandier, 1980.

6. Alarte V., agriculteur, *Agricultura das vinhas & tudo o que pertence a ellas até perfeito recolhimento do vinho, & relação das suas virtudes, & da cepa, vides, folhas, & borras*, Oficina real Deslandesiana, 1712.

7. Bidet M., *Traité sur la nature et sur la culture de la vigne, sur le vin, la façon de le faire, et la manière de le bien gouverner*, 1759, Claude Tchou, 1999.

8. Abbé Rozier, *Mémoire sur la meilleure manière de faire et de gouverner les vins*, 1772, Claude Tchou, 1999.

1. Le SO₂, une histoire ancienne

mute « *depuis plus de dix ans des vins rouges et blancs et (qu'il n'a) jamais reconnu le "goût de soufre"* ». Le mot « *azufrado* » (sulfitage) apparaît en Espagne dès 1806¹. Chaptal² (1819) mèche pour prévenir la « *dégénérescence acéteuse* ». Le méchage fait partie des bonnes pratiques des sommeliers³ (1822). En 1849, Cazallis-Allut⁴ est clair :

« *Nous avons la certitude que le soufre n'a jamais gâté les vins.
Les Hollandais, si habiles dans l'art de les soigner, partagent cette opinion.* »

Pasteur⁴ (1866) indique que :

« *Le méchage des fûts est une des plus anciennes pratiques de l'art de faire le vin.* »

Bouffard (1889) apporte les premières connaissances scientifiques, notamment en montrant l'intérêt du SO₂ pour supprimer les effets de la laccase produite par la pourriture grise. Ces connaissances chimiques se précisent avec Schmidt (1893), qui établit la formation d'acide aldéhyde-sulfureux, un constituant essentiel de la combinaison du SO₂, définie par Rocques (1897), peu après la première réglementation sur les teneurs maximales en SO₂ total (1895, en Autriche). Nous verrons plus loin, plus en détail, l'évolution historique de nos connaissances importantes sur ce sujet, tout au long des xx^e et xxi^e siècles. On remarquera que la plupart des effets, des mécanismes, des limites... du SO₂ étaient déjà largement dessinés il y a plus d'un siècle.

Cette longue histoire multimillénaire montre à la fois la pérennité de l'usage du SO₂, symptôme d'un probable bilan favorable entre avantages et inconvénients, et les évolutions de son usage découlant de l'évolution des connaissances sur ses effets. Ce produit, plus que tout autre produit œnologique, allie une très longue tradition universelle et un modernisme sans cesse mis à jour, la voie commune à toutes les réussites vineuses.

-
1. Bajo Santiago F., *Las variantes morfológicas en los procesos enológicos del siglo XIX : de los textos al diccionario*, Universidad Rovira i Virgili, 2002.
 2. Comte Chaptal, *L'art de faire le vin*, 1819, Jeanne Laffitte, 1981.
 3. Julien A., *Manuel du sommelier*, 1822, Claude Tchou, 1999.
 4. Pasteur L., *Études sur le vin*, Imprimerie impériale, 1866.

2

Soufre et composés soufrés

Le SO_2 n'est que l'une des formes, la plus abondante, des composés soufrés dans les moûts et vins. Il convient de le situer dans un ensemble complexe de « composés soufrés » aux effets très divers, souvent importants.

Pour des raisons de simplicité, nous emploierons souvent l'écriture « SO_2 » pour désigner un ensemble de composés regroupant à la fois le SO_2 , au sens strict, et diverses formes plus complexes qui seront détaillées selon leurs effets. On utilise encore souvent des expressions, comme acide sulfureux, dioxyde de soufre (nom officiel du SO_2), anhydride sulfureux, soufre. Elles sont toutes aussi globales et parfois imprécises, voire complètement fausses tel « soufre » orthographié avec deux « f » [*sic* !].

2.1 Le soufre

Le **soufre S** représente 0,05 % de l'écorce terrestre, à l'état libre S ou sous forme de sulfures minéraux, d'hydrocarbures, de charbons. Il est un des neuf corps simples connus de l'Antiquité à l'état libre. Tout le monde a vu ce corps jaune, présent sous trois formes cristallines (α , β , γ), peu odorant par lui-même mais brûlant facilement à l'air en dégagant l'« odeur de soufre » caractéristique due au dioxyde de soufre SO_2 .

Le soufre est présent partout sur Terre, dans l'atmosphère, dans les océans mais aussi chez tous les êtres vivants, sous forme de molécules minérales et organiques formant le « **cycle du soufre** », le cycle biogéochimique des différentes formes du soufre. Le soufre est un élément essentiel à la vie par les acides aminés soufrés (méthionine et cystéine).

Dans le sol, le soufre est abondant dans les schistes bitumineux, le charbon et hydrocarbures sous forme de sulfures (H_2S , pyrite FeS_2 , galène, blende...) et de sulfates (gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; spath...) dans les minéraux.

Dans l'océan, le soufre se rencontre en majorité sous forme de sulfates dissous, transformés en molécules organiques qui sédimentent ou s'échappent dans l'atmosphère.

Dans l'atmosphère, on le rencontre sous forme de gaz : dioxyde de soufre (SO_2), hydrogène sulfuré (H_2S) ; diméthylsulfure (DMS = CH_3SCH_3), carbonyle de soufre (COS) ainsi que dans les sulfates (SO_4^{2-}) en suspension dans des gouttelettes. Ce soufre provient de l'activité humaine (combustion des charbons, hydrocarbures...) et des énormes quantités de sulfates libérées par les éruptions volcaniques.

L'ensemble du cycle du soufre est une cascade d'oxydoréductions entre les différentes formes minérales et organiques découlant de l'activité de la microflore. Cela influe sur le climat de la planète par les gouttelettes qui à la fois sont riches en sulfates se retrouvant dans les « pluies acides » et reflètent directement une fraction du rayonnement solaire. Paul Crutzen (Prix Nobel chimie 1995) propose d'injecter d'énormes quantités de soufre dans l'atmosphère pour amplifier cette réflexion du rayonnement solaire et réduire l'« effet de serre ».

Au xxi^{e} siècle, l'homme, de par ses activités, produit la majorité des flux de soufre sur la planète, notamment en brûlant les combustibles fossiles tels que le pétrole et le charbon (figures 2.1 et 2.2). À court terme, ce cycle n'est pas vraiment fermé, si on considère l'enfoncement des roches sédimentaires contenant du soufre dans le manteau magmatique lors d'une subduction. Ces roches pourront être réutilisées par le volcanisme à long terme.

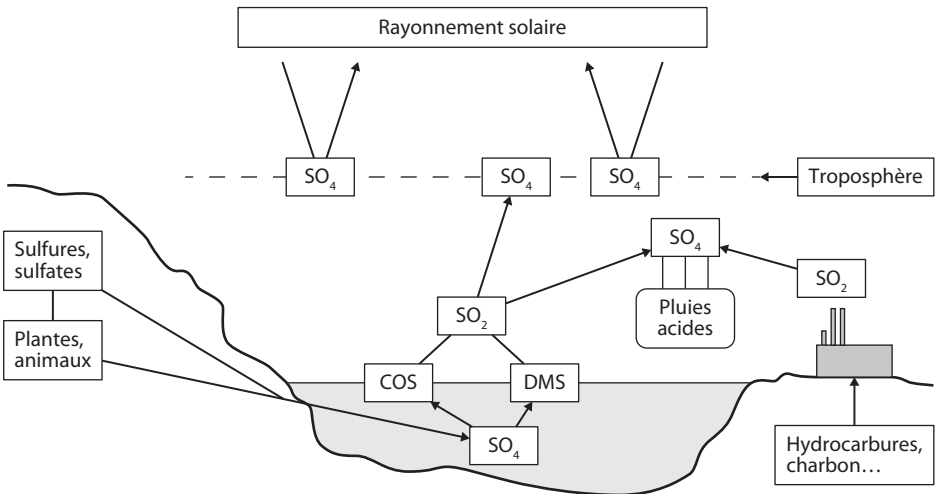


Figure 2.1 Cycle schématique du soufre
(DMS : diméthylsulfure ; COS = sulfure de carbonyle)

Tableau 2.1 Principaux composés soufrés minéraux

Source : Maujean, 2002

Nom	Formule	Nombre d'oxydation	Présence Moûts/Vins
Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	-2	t
Soufre	S	0	(t)
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ²⁻	+2	
Dithionite	S ₂ O ₄ ²⁻	+3	
Tétrathionate	S ₄ O ₈ ²⁻	+3,5	
Sulfite	SO ₃ ⁻	+4	+++
Dioxyde de soufre	SO₂	+4	+
Métabisulfite	S ₂ O ₅ ⁻	+4	
Hydrogénosulfite	HSO ₃ ⁻	+4	
Sulfate	SO ₄ ²⁻	+6	++
Persulfate	SO ₅ ²⁻	+6	

t : traces ; (t) : traces éventuelles

Tableau 2.2 Principaux composés soufrés organiques

Source : Maujean, 2002

Nom	Formule
Thiol	R – S – H
Acide sulfénique	R – SOH
Acide sulfinique	R – SO ₂ H
Acide sulfonique	R – SO₃ H
Sulfamide	NH ₂ – SO ₂ – NH ₂
Thio éther	R – S – R'
Sulfoxide	R – SO – R'
Sulfone	R – SOO – R'
Thio ester	R – CO – S – R'

2.3 Les composés soufrés œnologiques non SO₂

À l'exception des sulfates, les composés soufrés non SO₂ dans les vins sont des composés organiques présents à doses très faibles, de quelques nanogrammes à quelques microgrammes par litre, souvent très odorants. Ils peuvent être regroupés en arômes « variétaux », « fermentaires » ou d'« élevage ».

2.3.1 Les arômes variétaux soufrés

Des études récentes (depuis 1980-1990, Faculté d'œnologie de Bordeaux...) ont montré le rôle très important de nombreux composés soufrés, ayant une **fonction thiol**, dans l'arôme de divers fruits (pamplemousse, cassis, fruit de la passion, goyave...) et dans le raisin, notamment le sauvignon.

Ils participent fortement à l'arôme caractéristique de cépage exprimé, par exemple, par des descripteurs tels que « buis, genêt, asperge, voire matou, pipi de chat... », plus ou moins agréables, mais aussi « agrume, citron, pamplemousse, fruit exotique... », plus plaisants, correspondant précisément aux composés identifiés.

Ces composés variétaux se trouvent dans le raisin et le moût surtout sous forme de **précurseurs non odorants** (complexe cystéine-thiol, glutathion-thiol, S-hexénal). Le raisin et le moût de sauvignon sont gustativement peu typés, sauf après quelques secondes en bouche, probablement par libération des composés odorants sous l'action des enzymes salivaires. Cette technique d'observation simple est recommandée pour suivre la « maturité aromatique » du sauvignon, et des autres cépages. La libération des arômes est générale au cours de la fermentation alcoolique, par les enzymes levuriennes d'activités très variables selon les souches. On a aussi sélectionné des souches de levures sèches actives (LSA) plus efficaces pour développer la « typicité sauvignon », ou la « typicité thiols » de façon plus générale. Les teneurs finales peuvent présenter des écarts de 1 à 3 ou 4, par exemple sur du moût de colombar (Roland et coll., 2011). On trouvera des informations mises à jour sur le site www.vignerons.com (tableau 2.3).

Tableau 2.3 Exemple d'« activité aromatique », dont la révélation des thiols, par quelques LSA

Source : www.vignerons.com, décembre 2012

Levure	Thiols	Fruité	Floral	Terpènes
LSA-1	x	x		
LSA-2	x	x		
LSA-3	x	x		
LSA-4	x	x		
LSA-5	x	x	x	x
LSA-6		x	x	
LSA-7		x	x	x
LSA-8	x	x		
LSA-9	x	x		

La teneur en précurseur a tendance à décroître lors de la maturation ; elle peut devenir trop faible en cas de surmaturation, en zones très précoces et/ou très chaudes. Le caractère aromatique du sauvignon est très sensible au rendement, aux clones, au climat, à la carence en fertilisation azotée, au degré global de maturité¹. Cette libération est favorisée par la présence d'azote ammoniacal mais un excès de ce dernier a une activité freinatrice.

On trouve aussi certains de ces thiols dans divers cépages blancs (colombard, petit manseng, gros manseng, pinot gris, riesling, gewurztraminer, muscats...) et des cépages rouges (merlot, cabernet sauvignon, syrah...) en quantités habituellement (beaucoup) moins importantes.

On trouve d'autres composés soufrés variétaux, différents dans les raisins avec « pourriture noble ». Le benzyl mercaptan ($C_6H_5-CH_2-SH$), très présent dans le buis, à l'odeur « empyreumatique » de fumée, de café, a été signalé dans les vins de sémillon, sauvignon, chardonnay, à des doses pouvant largement dépasser le seuil de perception (Tominaga, Guimbeteau et Dubourdiou, 2003). Son rôle dans le caractère « minéral » n'a pas été confirmé et l'expression est très inadaptée pour décrire l'éventuel effet d'une molécule organique. L'usage de ce descripteur, de mode très récente, reste mystérieux car sans aucune explication.

De par leur structure chimique, les arômes variétaux sont fragiles. Ils sont très sensibles à la présence de cuivre (réactif classique des thiols) présent sur la vigne, les raisins et dans les vins. Les traitements phytosanitaires cupriques tardifs sont à prohiber pour ces cépages riches en thiols, au moins après la nouaison du raisin. Ces arômes sont également très sensibles aux oxydations excessives, sans protection par le SO_2 , et tout particulièrement par mélange avec des composés phénoliques très oxydés, riches en quinones issues de l'oxydation des composés phénoliques (cf. chapitre 3) plus abondants dans les fins de pressurage des raisins blancs. Pour cette raison, le traitement des moûts par hyperoxygénation (saturation rapide par l'oxygène dès l'extraction, avant tout sulfitage) est fortement déconseillé concernant les moûts de sauvignon. On protège ces thiols, très sensibles aux oxydations, par des aérations contrôlées et par un **sulfitage raisonné**, pouvant être complété par des apports d'acide ascorbique, d'extraits de levures riches en glutathion (cf. chapitre 7).

1. On observe des différences d'appréciation pour les types d'arômes selon les pays, les époques. La France, l'Europe ont globalement cherché à éviter les arômes trop violents issus de maturations faibles, de type « buis, genêt... », qui semblent actuellement plus recherchés dans l'hémisphère Sud (Nouvelle-Zélande, Afrique du Sud, Chili...).

Un peu de chimie des arômes variétaux soufrés

Les thiols volatils

Les thiols sont des composés soufrés, dérivés des alcools, possédant une **fonction thiol** de formule générale R-SH, où R représente un alcool plus ou moins substitué. Ces composés sont généralement volatils, très oxydables, très réactifs avec divers métaux (mercure, argent, cuivre...). Beaucoup sont d'odeur nauséabonde de type « mercaptan », œuf pourri, choux... mais certains sont d'odeur très agréable. La figure 2.3 schématise les origines possibles de ces thiols.

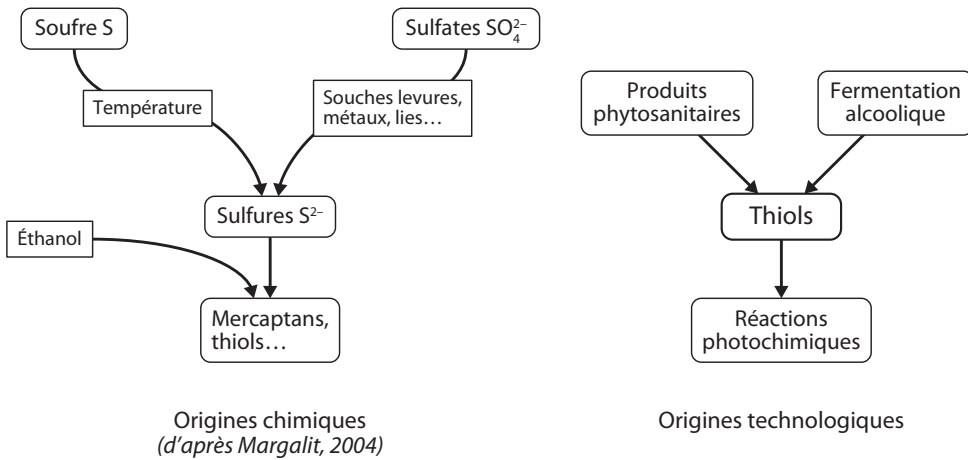


Figure 2.3 Origines possibles des thiols

Le cépage sauvignon contient, au moins, cinq composés volatils à fonction thiol (tableau 2.4) à doses très faibles mais très odorants, comme exprimé par l'indice aromatique (teneur/seuil de perception donné à titre indicatif). La « pourriture noble » en produit quelques autres. Les cépages « non-sauvignon » sont en général beaucoup plus pauvres en ces composés, mais leur ensemble, y compris avec d'autres composés non-thiols, peut développer des profils aromatiques puissants de style proche. Ils jouent aussi un rôle dans l'arôme de nombreux vins rouges (ex. : Guérin, Schneider, 2014). Ces composés fragiles diminuent lors de l'élevage des vins. On observe des pertes de la somme A3MH + 3MH de 23 % à 68 % (moyenne 45 %) entre des mises en bouteilles de janvier ou mai suivant la récolte (Roland, 2010). Elles sont plus importantes à températures plus élevées.

Tableau 2.4 Principaux composés soufrés des arômes variétaux

Sources : Traité d'œnologie, Ribéreau-Gayon P. et coll. ; Darriet Ph., 2006 ; Deysieux C., 2004

Nom chimique	Abré- viation	Descripteurs	Seuil de perception (ng/L)	Teneurs (ng/L)		Intensité aromatique
				Sauvignon	Non- sauvignon	
4-mercapto-4-méthylpentan-2-one	4MMP	Buis, genêt	0,8	4-44	0-73	0,1-100
Acétate de 3-mercaptohexan-1-ol	A3MH	Buis, fruit de la passion	4	0-800	0-50	0,01-200
3-mercaptohexan-1-ol	3MH	Pample-mousse, fruit de la passion	60	600-12 000	40-3 000	1-50
4-mercapto-4-méthylpentan-2-ol	4MMPOH	Zeste agrume	55	10-100	0-45	0,1-2
3-mercapto-3-méthylbutan-1-ol	3MMB	Poireau cuit	1 300	80-130	1-1 300	0,01-1
3-mercaptoheptanol*		Agrume	35		50*	
3-mercaptopentanol*		Agrume	630		124*	
2-méthyl-3-sulfanylbutanol*		Oignon			118*	

* Après « pourriture noble ».

2.3.2 Les composés fermentaires soufrés

Le développement des levures s'accompagne d'une importante formation de composés soufrés plus ou moins volatils, à partir des acides aminés soufrés du raisin ainsi que des additifs soufrés tels que pesticides (soufre et beaucoup de composés contenant du soufre) et dioxyde de soufre. Il s'agit de composés généralement très odorants (seuils de perception très faibles, de quelques microgrammes à quelques nanogrammes par litre), souvent d'odeurs peu agréables (œuf pourri, choux, ail...) provoquant le caractère général d'« **odeur de réduit** », de « bock ». Cette production de composés soufrés très odorants varie beaucoup selon les souches de levures. En cas de production excessive et désagréable, il convient de choisir des levurages avec des levures sèches actives (LSA) sélectionnées sans ce caractère gênant.

Une partie importante de ces composés est entraînée par le gaz carbonique de fermentation et se perçoit dans les cuiviers. Une fraction reste dans le vin : elle participe à l'arôme général et contribue à rendre l'odeur globale plus agréable¹. Le tableau 2.5 présente une liste de ces composés ayant un indice aromatique (teneur dans le vin par rapport au seuil de perception) supérieur à 1, établie à partir de

1. M. Ruiz-Hernandez (station œnologique de Haro-Rioja) défend la thèse selon laquelle les grands vins de garde ont souvent de fortes « odeurs de réduit » dans leur jeunesse.

2.3 Les composés soufrés œnologiques non SO₂

travaux divers pouvant faire apparaître des différences importantes (descripteurs, seuils de perception selon le milieu...).

Tableau 2.5 Quelques composés fermentaires soufrés

Source : Anocibar, Bertrand, Flanzky, Lavigne, de Revel

Nom chimique	Descripteurs	Indice aromatique
Acétate de thio éthyle	Brûlé, sulfureux	t-6
Acétate de thio méthyle	Fromage, végétaux pourris	t-4
Acétyl-2 thiazoline-2	Riz, pop-corn	t-1 000
Acide méthyl-3-propionique	Grillé, rancio	t-3
Benzothiazole	Caoutchouc	t-6
Disulfure de diméthyle	Coing, asperge	t-2
Éthane thiol	Oignon	t-25
Furane méthane thiol-2	Café	t-1 000
Hydrogène sulfuré (H ₂ S)	Œuf pourri	t-20
Mercapto-2-éthanol	Caoutchouc brûlé, basse-cour	t-1 000
Méthane thiol	Croupi	t-15
Méthyl thio-2-éthanol	Chou fleur	t-1
Méthyl-2-tétra hydro thiophène	« Gaz »	t-2
Sulfure de diméthyle (DMS)	Coing, asparagine, truffe	t-2

t : traces

Ces composés sont plus abondants en conditions réductrices, en l'absence d'oxygène, en présence des lies (qui consomment l'oxygène). Ils sont oxydés, en perdant leurs caractères « de réduit », en présence d'air (ex. : soutirages à l'air, injection d'oxygène...). Dans les cas plus difficiles, il peut être nécessaire d'apporter des traces de cuivre. On utilisait autrefois le passage sur la tournure de cuivre, il est plus aisé d'ajouter de très faibles quantités contrôlées de sulfate de cuivre, environ 1 mg/L (soit 0,25 mg/L de cuivre), soit dix fois moins que la quantité maximale autorisée, ou du citrate de cuivre à la dose maximale de 1 g/hL (soit 1,7 mg/L de cuivre). Le vin traité doit contenir moins de 1 mg/L de cuivre (règlement CE 606/2009). Certains tanins donnent des résultats intéressants mais peuvent avoir un impact indésirable sur d'autres caractères gustatifs du vin. On a obtenu des résultats comparables avec l'argent, le palladium (non autorisés).

Dans tous les cas, la dégustation attentive et fréquente, surtout pour les vins jeunes, dès la fermentation, est nécessaire pour intervenir le plus tôt possible, avant apparition d'odeurs tenaces dues à des composés peu volatils. À l'inverse, des aérations trop poussées sont défavorables au maintien et au bon développement des arômes

de type fruité. On signale aussi (Margalit, 1997) que la formation de H₂S (figure 2.4) pendant la fermentation alcoolique était fortement réduite par addition de phosphate d'ammoniaque. Par ailleurs, le taux de DMS évolue lors de la conservation des vins (ex. : 27 µg à 2 ans, 117 µg au bout de 12 ans).

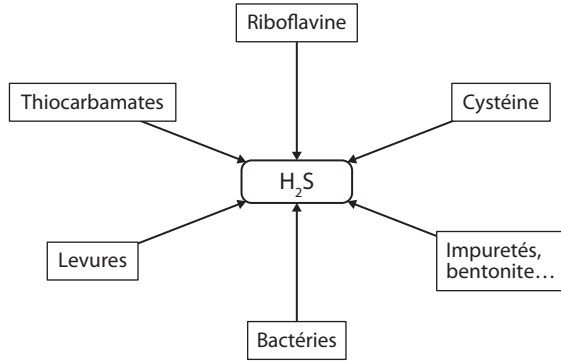


Figure 2.4 Origines possibles de H₂S dans les vins

2.3.3 Les composés soufrés d'« élevage »

Discrets, et mal identifiés, dans les vins blancs bus jeunes et les vins rouges élevés en cuves, les arômes d'élevage sont plus intenses, et mieux connus, sur les vins « spéciaux » tels que les VDN-VDL (vins doux naturels et vins de liqueur). On y trouve quelques composés « soufrés » participant aux « odeurs de grillé », empyreumatiques, généralement appréciées (tableau 2.6), tel le furfuryl thiol, composé soufré à odeur de café torréfié se développant en barrique sans provenir directement du bois. Il peut atteindre un indice aromatique (concentration/seuil de perception) de 50 à 100, 5 ou 10 fois plus intense en barrique neuve qui masque le caractère « réduit ».

Tableau 2.6 Composés soufrés de l'arôme d'élevage

Source : Ribéreau-Gayon, Flanzy, Chatonnet, Vivas

Nom	Descripteur
Acétate de 2-mercapto éthanol	Grillé
Acétate de 3-mercapto propanol	Grillé
Acétate de 3-méthyl thio propionique	Grillé
Allyl-4-syringol	
Furfuryl thiol	Café torréfié

2.3 Les composés soufrés œnologiques non SO₂

Les composés soufrés du tableau 2.6, même à très faibles concentrations, réagissent avec les composés phénoliques (Vivas¹, 2007). Les tanins bien choisis, par essais préalables, peuvent atténuer les « odeurs de réduit ». De façon symétrique, les tanins participent à la diminution d'« odeurs fruitées » issues de composés soufrés. Cet effet est l'explication majeure de l'antagonisme rencontré dans la recherche de vins très (trop ?) tanniques et/ou boisés et que l'on souhaite « garder sur le fruit ». Le choix d'une orientation cohérente, claire car équilibrée, est nécessaire. Il est impossible de concilier les inconciliables.

Au cours de l'élevage, il y a aussi transformation (partielle) du diméthylsulfure (DMS) en méthane-thiol ayant une odeur de « réduit » beaucoup plus intense.

Redisons enfin que l'ensemble de ces composés soufrés aromatiques sont sensibles aux oxydations. L'oxygène est à la fois l'outil de choix pour atténuer ou supprimer les « odeurs de réduit » et, au contraire, dangereux car risquant de détruire les arômes agréables liés à ces composés soufrés. Son usage doit donc être maîtrisé, en fonction de l'objectif final (ex. : adoucissement des tanins trop rugueux par oxydation...) et de l'état aromatique de chaque vin. Sa maîtrise régulière, en cuve, en barrique ou en bouteille est devenue simple d'exécution et doit être généralisée.

2.3.4 Les sulfates

L'oxydation des composés soufrés, dont le SO₂ très majoritaire, aboutit à la formation d'ions sulfate SO₄²⁻, traditionnellement exprimés sous la forme de sulfate de potassium K₂SO₄, et connu depuis très longtemps.

Quelques exemples

- Sur 378 vins rouges de Bordeaux de la récolte 1887, U. Gayon, Ch. Blarez et E. Dubourg trouvent des teneurs extrêmes allant de 0,12 à 0,47 g/L, avec des teneurs moyennes de 0,228 à 0,247 g/L selon les régions.
- L'analyse de 37 vins blancs de « bord de mer » (île de Ré, île d'Oléron, La Rochelle, Capbreton) fournit des valeurs plus élevées avec des moyennes de 0,36 à 0,5 g/L et des extrêmes de 0,15 à 0,52 g/L.
- Lors d'élevage en fûts méchés, U. Gayon (1886) trouve 0,37 g/L sur vins jeunes et 0,87 g/L au bout de 27 mois. Ces teneurs en sulfates directement issus des vins sont plus importantes dans le cas d'élevage prolongé avec méchages répétés.

1. Vivas N., *Les composés phénoliques et l'élaboration des vins rouges*, éditions Féret, 2007.

La réglementation actuelle fixe la **teneur maximale en sulfates à 1 g/L**, exprimée en sulfate de potassium. Elle est portée à 1,5 g/L pour les vins ayant au moins 2 ans d'élevage en fûts, ou édulcorés, ou additionnés d'alcool ou moûts concentrés.

Elles sont encore beaucoup plus fortes en cas de « **plâtrage** », qui est l'addition de sulfate de calcium sous forme de plâtre ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) ou, plus souvent, de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) pour acidifier les vins. Il y a précipitation de tartrate neutre de calcium et libération d'ions H^+ selon la formule globale :



où H_2T est l'acide tartrique et CaT le tartrate neutre de calcium.

Pratiquement 1 g de « plâtrage » diminue le pH de 0,1, ce qui correspond à une augmentation de 20 % d'ions H^+ . Cette pratique très ancienne a été observée en 1835 par Ch. Darwin (au Chili se trouve la « *Valle del Yeso* », signifiant « vallée du plâtre », à 50 km à l'est de Santiago du Chili) bien avant que l'on en connaisse le mécanisme chimique. Généralement interdit, le plâtrage demeure autorisé pour certains vins d'Andalousie « D.O. Jerez-Xeres-Sherry » (Gomez Benitez, 1993 ; Casas Lucas, 2008) à des doses usuelles d'environ 1-2 g/L. Le taux maximal de sulfate de potassium est de 2,5 g/L pour ces vins obtenus « sous voile ».

L'acidification directe par l'acide sulfurique à la dose de 10 g de H_2SO_4 par hectolitre relève l'acidité totale de 0,1 g/L et baisse le pH d'environ 0,1. Cette pratique est interdite et contrôlée depuis longtemps.