

Expertises en Œnologie:

Par Pascal Chatonnet - Chargé de recherche à l'Institut d'œnologie de Bordeaux
Délégué de la Tonnelerie Seguin Norau

et Jean-Noël Boidron - Professeur à l'Institut d'œnologie de Bordeaux

Introduction

Dans la majorité des cas, l'expertise en œnologie est motivée par la présence d'un défaut de présentation (trouble, dépôts, casse...) ou d'un désordre organoleptique (mauvais goût ou odeur). Parmi ces derniers, le goût ou l'odeur de "moisi" est un des défauts les plus désagréables et nous l'utiliserons à titre d'exemple. Toutes les catégories de vins sont affectées par ce problème dont la fréquence semble avoir sensiblement augmentée au cours des dix dernières années.

Le coupable désigné est le plus souvent le bouchon de liège mais il ne peut être mis seul en cause. En effet, dans de nombreux cas ce défaut apparaît avant le conditionnement des vins en bouteilles, c'est-à-dire pendant leur conservation en cuve ou en barrique. Le classique défaut "de logement" est alors invoqué pour expliquer l'altération. Mais là encore, l'interprétation est peu convaincante lorsqu'il s'agit de chais neufs, à la cuverie parfaitement entretenue et à l'hygiène irréprochable. L'expert doit alors déterminer précisément la nature et l'origine de l'altération car de nombreux composés, chimiquement très différents, peuvent être à l'origine d'odeurs qualifiées de "moisies".

Les chloroanisoles sont connus depuis longtemps pour être responsables d'odeurs "moisies" intenses dans les vins, le liège, le Cognac et dans beaucoup d'autres produits. Il existe une très grande variété de dérivés selon la substitution chlorée du noyau benzénique. Le 2,3,6 trichloroanisole est sûrement un des chloroanisoles les plus odorants (seuil de perception = 0,1 pg/l dans l'eau), mais parmi les composés signalés dans les vins, ce sont le 2,4,6-trichloroanisole et le 2,3,4,6-tétrachloroanisole qui possèdent l'odeur la plus intense et les seuils de perception les plus faibles (respectivement 0,03 et 4 ng/l dans l'eau). Le pentachloroanisole est beaucoup moins aromatique que les autres chloroanisoles (seuil de perception = 4 µg/l dans l'eau).

Les chloroanisoles proviennent de la méthylation des chlorophénols correspondants. Cette réaction est effectuée biochimiquement par un très grand nombre de micro-organismes et notamment de moisissures. A l'inverse des chloroanisoles, les chlorophénols sont des molécules peu odorantes et ce d'autant plus qu'elles sont généralement protonées aux pH des vins. Les chlorophénols peuvent avoir plusieurs provenances. Ils ont été largement utilisés par le passé comme insecticides pour le traitement des bois mais ils peuvent également avoir d'autres origines.

Le chlore entre dans la composition de nombreux agents de nettoyage préconisés en œnologie. Cet élément sous forme de Cl₂, HClO ou ClO selon le pH, peut réagir avec les phénols pour former des polychlorophénols par une réaction de substitution électrophile; le chlore réduit sous forme d'ion chlorure Cl⁻ est en revanche inactif. Certaines moisissures du genre *Penicillium* sp, sont capables de synthétiser du 2,4,6- trichlorophénol par la voie de l'acide shikimique en présence de chlore libre ou incorporé dans un acide aminé; la réaction est impossible en présence de simples chlorures. Ce chlorophénol peut à son tour être transformé en 2,4,6-trichloroanisole par le même micro-organisme.

La présence des chlorophénols a parfois été interprétée comme provenant d'une dégradation des pesticides organo-chlorés. Les problèmes d'accumulation rencontrés avec les insecticides organo-chlorés font que la plupart des molécules de cette famille sont désormais interdites et remplacées par des organo-phosphorés. Cependant, les isomères de l'hexachlorocyclohexane (HCH) et en particulier le Lindane (γ-hexachlorocyclohexane), sont encore utilisés pour certains traitements insecticides. Plusieurs polychlorophénols ont été identifiés comme produits du métabolisme de cette substance chez les mammifères, mais on ne connaît pas les produits de dégradation de cette substance par la microflore des caves. Certains fongicides comme le Chloranil (tétrachloro-para-benzo-quinone), retiré de la commercialisation en France, pourraient dans certaines conditions donner naissance à des chlorophénols. Le Prochloraz ou 1-[N-propyl-N-2(2,4,6-trichlorophénoxy)-éthyl carbamoyle] imidazole, matière active du fongicide Spotak utilisée en grande culture, peut être dégradée en 2,4,6-trichlorophénol puis en 2,4,6-trichloroanisole par méthylation microbienne et altérer irrémédiablement la qualité des produits traités. Cette

molécule n'a jamais été autorisée sur vigne et il n'existe pas à notre connaissance de structure voisine répertoriée dans l'index phytosanitaire. Parmi les herbicides, des molécules non commercialisées en France, les dérivés de l'acide trichloro-2,3,6-benzoïque (TCBA) notamment peuvent également se dégrader en substances susceptibles d'être métabolisées par la microflore en chloroanisoles mais ils n'ont jamais été autorisés sur vigne. Plusieurs dérivés dithio ou trithio-phosphates des chlorophénols et notamment du 2,4,6-trichlorophénol auraient été autorisés au Japon comme insecticides en grande culture. A notre connaissance, aucune des matières actives entrant dans la composition des produits phytosanitaires autorisés en viticulture n'est susceptible de libérer des chloroanisoles ou des chlorophénols.

Le défaut peut apparaître avant ou après la conditionnement du vin en bouteille mais sa détection intervient le plus souvent après son embouteillage. L'expert doit alors remonter à l'origine de la contamination. L'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse à haute résolution couplée à la spectrométrie de masse à haute sensibilité permet à la fois d'identifier et de quantifier des contaminants présents le plus souvent à des faibles concentrations (ppb), mais l'expertise œnologique commence toujours par un examen sensoriel.

Rôle et utilisation de l'analyse sensorielle

La dégustation est toujours une méthode d'expertise essentielle en œnologie. En effet, le défaut organoleptique invoqué est à la base même de la contestation. Dans un premier temps, l'expert doit établir l'existence réelle du défaut; il n'est pas rare que certains invoquent un défaut imaginaire pour prétendre à une indemnisation. Une fois l'existence du défaut confirmée, il convient d'en rechercher les causes. L'expert compétent peut à partir des résultats de la dégustation orienter efficacement les recherches de certains types de composés par l'analyse instrumentale. Malgré la puissance des systèmes d'analyse modernes, il n'est pas toujours évident (ou parfois trop coûteux) d'établir une relation incontestable entre la présence de tel ou tel composé et les résultats de la dégustation. Dans ce cas, c'est l'analyse sensorielle et l'avis de l'expert qui primeront toujours.

Lorsque la substance responsable a priori du défaut est identifiée et quantifiée, il est indispensable avant de conclure de comparer les concentrations déterminées par l'analyse à la valeur du seuil de perception de la substance afin de s'assurer que les teneurs déterminées peuvent bel et bien être responsables du défaut analysé.

Les goûts de moisi liés à la contamination des caves

Les chloroanisoles ne sont pas des constituants normaux des vins, leur présence constitue donc une contamination. A partir de plusieurs cas concrets de pollution au cours d'un stockage en cave, nous avons recherché l'origine exacte de la contamination des vins.

a) Contamination des vins en cuve par l'atmosphère

L'analyse des vins contaminés au cours de leur stockage en récipients inertes permet de détecter des teneurs importantes en 2,3,4,6-tétrachloroanisole, pentachloroanisole et en chlorophénols correspondants dans les échantillons jugés "moisis" à la dégustation. Le contrôle de la qualité de l'atmosphère des installations, par piégeage sur un adsorbant, met alors en évidence une contamination variable des locaux par des chlorophénols (pentachlorophénol, 2,3,4,6-tétrachlorophénol et parfois des traces de 2,4,6-trichlorophénol) et les chloroanisoles correspondants, molécules qui sont responsables du goût "moisi" dans le vin.

Les chloroanisoles sont des composés à haut point d'ébullition mais possédant une faible tension de vapeur. Cette propriété explique pourquoi il est facile de retrouver des quantités élevées de ces contaminants lors du piégeage statique ou dynamique de l'atmosphère des caves sur un adsorbant inerte (polymère poreux du type di-vinyl benzène substitué, argile du type bentonite ou charbon actif). Une fois que ces composés se retrouvent en phase gazeuse, ils peuvent facilement envahir toute l'atmosphère de local où est entreposée la source de contamination, mais également diffuser dans d'autres parties distantes de la cave au gré des courants d'air et polluer des locaux a priori sains.

Les contaminants en phase gazeuse peuvent très facilement se dissoudre dans les vins lors de leur pompage, grâce à l'émulsion gazeuse inévitable qui accompagne cette opération. Les fluctuations de volume des vins stockés, en relation avec les écarts de températures de la cave, peuvent également être responsables d'une dissolution d'air vicié dans les cuves ou les barriques et par là de la contamination des vins. L'altération d'un vin est très significative pour des concentrations atteignant 10 ng/l pour le 2,4,6-trichloroanisole et environ 100 ng/l pour le 2,3,4,6-tétrachloroanisole. Le pentachloroanisole est beaucoup moins odorant mais nous ne connaissons pas les éventuels effets additifs, voire synergiques, avec les autres anisoles.

Une des principales difficultés rencontrées lors de l'identification du défaut dans les caves réside dans la quasi-impossibilité de percevoir l'odeur "moisie" lorsqu'on se trouve dans l'atmosphère contaminée. En effet, les teneurs en chlorophénols et en chloroanisoles sont parfois si élevées que les organes sensoriels olfactifs sont rapidement et durablement saturés. Ce phénomène est particulièrement intense lorsqu'il s'agit du 2,4,6-trichloroanisole et du 2,3,4,6-tétrachloroanisole. En conséquence, l'odeur "moisie" des vins ne devient réellement perceptible que lorsque les échantillons sont dégustés en dehors de l'ambiance contaminée.

L'analyse de différents matériaux en bois prélevés dans plusieurs caves vinicoles révèle qu'un grand nombre d'entre eux ont été traités par des produits à base de chlorophénols. La matière active employée est généralement le pentachlorophénol (ou un de ses sels), contenant comme impureté du 2,3,4,6-tétrachlorophénol et parfois du 2,4,6-trichlorophénol, souvent associé à des dérivés de l'hexachlorocyclohexane (Lindane, Diéldrine, μ -HCH, β -HCH). Les caisses-palettes en bois, largement utilisées pour le stockage des vins en bouteilles, ou les lambris employés pour la finition des plafonds, font partie des éléments les plus fortement et fréquemment contaminés. Les caisses en carton fabriquées à partir de pâte à papier blanchie au chlore ou de bois de récupération éventuellement traités aux chlorophénols peuvent à leur tour contenir ces composés et générer des chloroanisoles, mais les quantités restent généralement trop faibles pour représenter une source de contamination de la cave. En revanche, le carton fixe facilement les odeurs de l'atmosphère et exhale intensément une odeur "moisie" désagréable s'il a été stocké dans un local contaminé. Des caves naturelles (carières) peuvent être contaminées de la même manière car la pierre fixe efficacement les substances odorantes. Nous avons aussi mis en évidence des contaminations de la roche par application de peintures ou de fixateurs utilisés lors du chaulage des parois et qui contenaient des chlorophénols qui se sont rapidement dégradés dans l'ambiance toujours humide de ces caves.

b) Contamination de l'atmosphère et des récipients de stockage

Des chais d'élevage des vins rouges en barriques dont le plafond est isolé par de la laine de verre supportée par un faux plafond en lambris ou en panneaux de particules agglomérées présentent parfois des atmosphères polluées et des vins plus ou moins marqués par le caractère "moisi".

L'analyse des vins conservés en barriques dans ces locaux met effectivement en évidence des teneurs élevées en chloroanisoles dans les lots jugés "moisis". L'analyse des lambris et des panneaux de particules en bois révèle la présence de chlorophénols et de chloroanisoles en quantités élevées. Les chais d'élevage dont l'atmosphère est nécessairement humide facilitent le développement des moisissures qui transforment lentement les chlorophénols du bois en chloroanisoles malodorants. Ces composés diffusent du plafond vers l'atmosphère, de l'atmosphère dans le bois des barriques et du bois dans le vin. L'analyse des douelles de fûts usagés révèle la présence des mêmes contaminants dans toute la masse du bois avec un gradient croissant de l'extérieur vers l'intérieur de la barrique.

L'analyse de parois de cuve en béton et de murs de cave maçonnés révèle quelquefois des contaminations mais elles restent généralement faibles. Selon le niveau de pollution et le volume des contenants, les parois de ces cuves peuvent éventuellement contaminer les vins qui y sont stockés.

c) Contamination des vins par des matières sèches stockées en conditions contaminantes

Le stockage de produits destinés au traitement ou au conditionnement des vins dans des atmosphères contaminées peut avoir une influence directe sur la pollution des vins. La bentonite, utilisée pour la stabilisation protéique des vins blancs, possède une structure microscopique lamellaire extrêmement favorable au piégeage des molécules

organiques entre ses feuillets élémentaires. Ces mêmes molécules pourront être libérées dans le vin lors de son traitement. Les terres de filtration à base de diatomées présentent des aptitudes à la fixation des chlorophénols et des chloroanisoles variables mais toujours plus faibles que celles des bentonites. En cas de conservation prolongée, il semble évident que ces matières pourraient également contaminer les vins à l'occasion des opérations de filtration. Les plaques de filtration, mélange de fibres de cellulose et de kieseghur, sont également sensibles à la fixation des mauvaises odeurs. Les lavages abondants recommandés avant leur utilisation devraient normalement éliminer la majeure partie des contaminants.

La structure cellulaire des bouchons et l'abondance des lipides entrant dans la composition du liège, les rendent particulièrement sensibles aux contaminants par les chlorophénols et les chloroanisoles polluants l'atmosphère du local où ils sont stockés. En cas de conservation prolongée en emballage non étanche, ces bouchons peuvent ultérieurement céder des quantités suffisantes de chloroanisoles pour communiquer au vin un défaut du type "goût de bouchon".

Les goûts de bouchon

Le goût de bouchon existe depuis qu'on utilise le liège pour le bouchage. Cependant, dans les années 30 à 50 les taux d'altération rapportés sur des vins de Champagne oscillaient entre 0,15 et 0,45 pour mille. De nos jours, ce taux a globalement augmenté, il atteint parfois quelques pourcent voire quelques dizaines de pourcent dans les cas gravissimes.

En faisant abstraction du goût du liège, matériau qui n'est jamais vraiment inerte mais qui ne constitue un défaut que lorsqu'il devient trop intense (caractère "liégeux" plus ou moins balsamique), différents mauvais goûts et odeurs peuvent être libérés par le bouchon. Si l'on ne s'attache pas à la distinction purement philosophique, voire sophiste, entre "vrai" et "faux" goût de bouchon, on se rend compte rapidement que la majeure partie des mauvais goûts (90 à 95 % des goûts de bouchons expertisés) sont en fait des goûts de "moisi". En effet, l'altération des vins par les bouchons est due à la même famille de composés que dans les cas précédents: les chloroanisoles.

Une contamination mixte, à la fois par l'atmosphère de la cave et par le bouchon, doit toujours être envisagée. On doit tout d'abord procéder à une analyse sensorielle sur un prélèvement de bouteilles suffisamment important afin d'être jugé représentatif. Cependant, compte tenu de l'importance des lots, il n'est pas toujours possible de travailler en respectant les normes d'échantillonnage (NF X 06-22) en raison du grand nombre d'échantillons à examiner (plusieurs centaines voire milliers).

La dégustation est un outil d'investigation puissant lorsqu'il est utilisé avec un panel de personnes compétentes, spécialement formé à l'analyse sensorielle. L'expert doit toujours déguster à l'aveugle, sans a priori sur la présence ou la nature d'un défaut. En outre, il ne doit jamais déguster seul ni sur les lieux du litige, afin d'éliminer l'autosuggestion ou l'inhibition par une éventuelle contamination de l'atmosphère.

La mise en évidence d'une fréquence d'altération élevée (> 30%) est souvent l'indice d'une contamination extérieure au bouchon, mais seule l'analyse précise du liège et du vin permet d'identifier certainement l'origine de la pollution. En effet, à la différence du "goût de cave moisie", essentiellement causé par le 2,3,4,6-tétrachloroanisole et le pentachloroanisole, le "goût de bouchon typique" est le plus souvent lié à la présence de 2,4,6-trichloroanisole molécule extrêmement minoritaire, voire le plus souvent absente, dans le premier cas. Cependant, on retrouve également des "goûts de bouchons" imputables au 2,3,4,6-tétrachloroanisole. Seul l'établissement d'un bilan des quantités de contaminants présents à la fois dans le vin et dans le bouchon permet néanmoins d'établir une conclusion objective.

Conclusions

L'expertise des défauts organoleptiques comme les goûts de "moisi" dans les vins exigent de l'expert des compétences multiples notamment en analyse sensorielle. La dégustation est longtemps restée le seul outil utilisable.

Il est devenu aujourd'hui indispensable de confirmer la présence d'un défaut détecté sensoriellement par une analyse instrumentale apportant des valeurs objectives incontestables.

L'approche instrumentale isolée est souvent vouée à l'échec. Par ailleurs, il faut bien se garder de conclure sur de simples résultats analytiques. Seule la comparaison des résultats de dosages avec les valeurs de seuils de perception permet de conclure à la responsabilité réelle des contaminants dosés dans le défaut donné.