



Caractérisation de l'oxydabilité des vins, la voltammétrie impulsionnelle différentielle (ou voltammétrie pulsée) : un net progrès dans la compréhension des phénomènes.

*Vincent RENOUF & Ludovic PALAYRET,
Laboratoire EXCELL, 25 rue Aristide Berges, 33270 Floirac*

Avec les changements des paramètres physico-chimiques des vins (le pH notamment) découlant en grande partie de l'évolution du climat et la réduction des intrants, le SO_2 en tête, la sensibilité à l'oxydation des vins est de plus en plus chaotique, le tout dans un contexte concurrentiel très fortement attisé par les décalages entre les volumes de production et la consommation de clients de plus en plus exigeants.

Concernant l'oxydabilité des vins, les études sont généralement concentrées sur des suivis d'oxygène dissous. Mais l'oxygène n'est que la « face émergée » de l'iceberg. A un instant t ou dans la durée, un vin peut s'oxyder et se détériorer sans nécessairement avoir présenté d'importantes quantités d'oxygène dissous. D'ailleurs de nombreuses réactions d'oxydations entre des composés présents dans le vin ne mettent pas directement en œuvre l'oxygène comme substrat. L'oxygène concentre l'attention car il se dose relativement facilement et surtout qu'il présente une très forte électronégativité. L'électronégativité d'un élément découle du rapport entre la taille de son noyau et la position de ses électrons notamment de l'éloignement de la dernière sous-couche électronique. Dans la classification périodique, l'oxygène se situe en haut à droite,

tout près des autres éléments très électronégatifs (chlore, fluor, brome...) qui oxydent car ils attirent fortement les électrons. Dans un vin, l'oxygène peut donc être considéré comme un « aimant » à électrons qui va enclencher des réactions d'oxydation mais ce n'est pas le seul composé. Des métaux, des composés phénoliques, des acides ou des aldéhydes, des cofacteurs ou des coenzymes peuvent jouer également ce rôle. Pour analyser les phénomènes sans se restreindre uniquement au suivi de l'oxygène dissous, deux approches sont donc possibles. Soit il faut doser tous les composés potentiellement impliqués et pas uniquement l'oxygène, soit il faut mesurer le paramètre qui relie ces composés, à savoir le flux d'électrons. Dans un milieu aussi riche et complexe que le vin, envisager la première option comme exhaustive est illusoire. Doser tous les composés présents dans un vin ne sera jamais possible et ce d'autant plus qu'outre la quantification il faudrait rattacher une qualification de la réactivité de chaque composé. En revanche la seconde est parfaitement réalisable. Elle est d'ailleurs généralement retenue dans d'autres domaines s'intéressant aux oxydations (médecine, sciences des matériaux...). Cette voie analytique est l'électrochimie.

L'électrochimie est la science qui étudie le transfert d'électrons entre des espèces chimiques en se basant sur la réaction entre des surfaces métalliques (anode, cathode) et une solution ionique qualifiée d'électrolytes. Deux grandeurs existent : l'intensité de courant (transfert d'électrons de l'anode vers la cathode), I exprimée en A et la différence de potentiel de chaque électrode par rapport à une électrode de référence, U exprimée en V. Nous nous rappelons tous de la loi d'Ohm que nous avons appris en cours de physique au collège : $U = R \times I$ dans laquelle R est la résistance au transfert d'électrons et donc d'une certaine façon à l'oxydation, donc arriver à disposer d'un système analytique permettant d'accéder à I et à U devrait permettre de qualifier la résistance d'un vin à s'oxyder.

Deux approches analytiques sont alors possibles : faire varier le courant électrique et on mesure la différence de potentiel, (méthode dite à courant imposé) ou créer une différence de potentiel et on mesure le courant électrique, (méthode à potentiel imposé). L'oxydation étant associée à une élévation de potentiel, la méthode à potentiel imposé est plus cohérente pour estimer la résistance d'un vin à l'oxydation. Il s'agit des techniques de voltammétrie.

En voltammétrie, deux types d'équipement sont possibles : la voltammétrie linéaire avec électrode tournante. Le système comporte alors une cellule électrochimique à trois électrodes. La rotation de ces dernières permet de renouveler le liquide en contact avec l'électrode et de rompre les phénomènes de diffusion (diffusion de Nerst) qui peuvent affecter la mesure. Cette technologie permet, en outre, d'étudier de longues cinétiques. L'autre technologie est la voltammétrie linéaire avec électrodes imprimées à usage unique. Le système est alors très simple d'emploi. Une goutte de vin est apposée sur une languette présentant les électrodes à sa surface. Il n'y a alors pas de maintenance de l'appareil (pas de régénération des électrodes) et la lecture du résultat est quasi-immédiate. L'avantage de cette technologie est de pouvoir réaliser des mesures rapides dans les caves. En contrepartie, le phénomène de diffusion des espèces chimiques du vin au contact des électrodes métalliques de la languette qui peut opérer dès le positionnement de la goutte de vin sur la languette affecte substantiellement l'analyse. La technologie des électrodes tournantes est donc plus performante. Elle est à réserver aux analyses à réaliser dans un laboratoire pour des caractérisations et des compréhensions très fines des phénomènes et la

technologie des électrodes imprimées est à réserver aux usages en caves pour des prises de décisions immédiates. Dans les deux cas, le signal obtenu est l'enregistrement du courant électrique généré lors de la montée de potentiel. La courbe ainsi obtenue est un voltammogramme.

Au laboratoire EXCELL, l'analyse de voltammétrie est réalisée depuis de nombreuses années dans différentes circonstances (essais sur la maturité des raisins, essais de pressurages, de macérations, de collages, d'inertage, de bouchage...). Les différents éléments d'interprétation sont le potentiel auquel un groupe de molécules s'oxyde (pic de courant électrique), la présence d'un ou plusieurs paliers de courant électrique renvoyant au nombre de familles de composés électroactifs (ceux s'oxydant à des potentiels bas étant plus sensibles à l'oxydation que ceux s'oxydant à des potentiels plus élevés) et la quantité du courant généré, calculée par l'aire sous le voltammogramme qui représente la quantité totale d'électrons générés par le balayage de potentiels, grandeur directement proportionnelle à la quantité totale de composés électroactifs présents dans l'échantillon. Pour illustrer cela prenons l'exemple du suivi de pressurage de la [figure 1](#).

Sur ces voltammogrammes nous constatons :

- que le vin de début d'égouttage est relativement riche d'espèces chimiques présentant un potentiel autour de 0,8 V ;
- que sur le vin de fin d'égouttage, les espèces chimiques dominantes ont un potentiel légèrement inférieur ;
- que les premières fractions de presse (P1 et P2) sont très riches de composés à 0,6 V de potentiel ;
- les fins de presses semblent alors moins pourvues de ces composés. Le pic à 0,6 V est moins intense pour P4 que pour P3 mais il semble remonter pour P5.

P4 est donc la fraction de presse la plus sensible à l'oxydation, suivent P3 et P5 qui se valent alors que P1 et surtout P2 sont beaucoup plus résistantes. Dans certains cas ces approches sont associées à des dosages de MND (méthylnonanedione) (ce qui permet, en rouges, d'isoler et d'assembler les fractions de presses les plus sensibles et de procéder à des traitements adaptés (généralement des collages) afin que lors de l'assemblage final aucun risque oxydatif ne soit engendré).

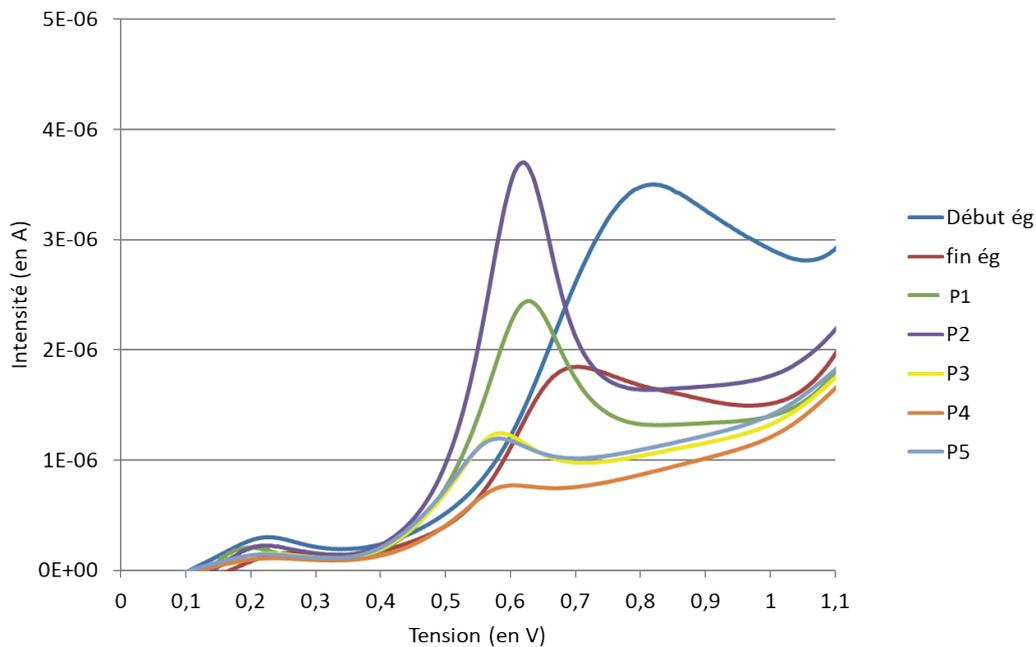


Figure 1 : Exemples de voltammogrammes obtenus par voltammétrie linéaire à électrodes tournantes au laboratoire EXCELL pour des échantillons de vins rouges prélevés au fur et à mesure d'un pressurage.

Au laboratoire EXCELL, nous pratiquons aussi très fréquemment la mesure de potentiel RedOx. Le potentiel RedOx est la mesure qui indique la capacité d'un système à accepter ou céder des électrons (état oxydant ou réducteur) à un instant t donné. D'une certaine façon, cette grandeur précise la tension qui serait celle à

appliquer initialement lors d'une mesure de voltammétrie pour reproduire sensu-stricto l'état initial du vin étudié. Le traitement de la base de données de l'ensemble des potentiels RedOx du laboratoire permet de cibler les valeurs moyennes de potentiel RedOX retrouvées dans les vins (Figure 2).

Potentiel RedOx des vins (en V)

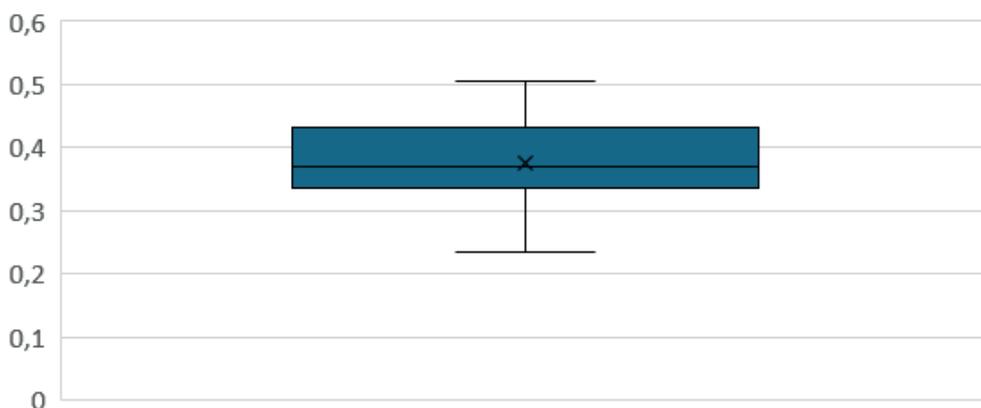


Figure 2 : Représentation en « boîte à moustaches » de l'ensemble des valeurs de potentiels RedOx mesuré au laboratoire EXCELL (+ de 1 000 valeurs ont ainsi été traitées).

La plage de valeurs des potentiels RedOx des vins s'étend de 0,25 à 0,5 V. Or force est de constater que ce n'est pas dans cette gamme de valeurs que la sensibilité des analyses de voltammétrie linéaire semble la plus discriminante (les voltammogrammes de la figure 1 ne montraient que de très faibles épaulements sur cette partie). Il est probable que dans cette zone, les courants de base (courant capacitif et courant résiduel) altèrent la détermination du courant faradique et donc la détection des espèces en solutions. La voltammétrie linéaire est donc certainement bien adaptée à qualifier la capacité antioxydante de systèmes très pourvus en composés électroactifs et/ou pour comparer des vins sur des gammes de potentiels relativement élevées mais pour gagner en finesse dans l'analyse de l'oxydabilité à des gammes de potentiel RedOX rencontrées classiquement durant l'itinéraire de production,

il nous a semblé nécessaire de retravailler la technique. Cet objectif visait particulièrement les études sur vins blancs et rosés (moins riches en composés électroactifs à de forts potentiels) mais également les itinéraires sans SO_2 ou à faibles teneurs en SO_2 . Durant ce travail, les travaux de Brad et Faulkner (1944) et l'article de Vilas-Boas et al. (2018) et la thèse de doctorat de Mazerie (2016) nous ont conduit à nous intéresser à la technique de voltammétrie pulsée. Dans cette technique chaque impulsion de potentiel est fixe et de faible amplitude. De plus, la sélectivité et la sensibilité sont deux des avantages majeurs de la technique. En effet, la voltammétrie pulsée nous permet de détecter des espèces encore plus faiblement concentrées mais surtout une meilleure sélectivité et définition des pics à fois qu'une espèce chimique s'oxyde.

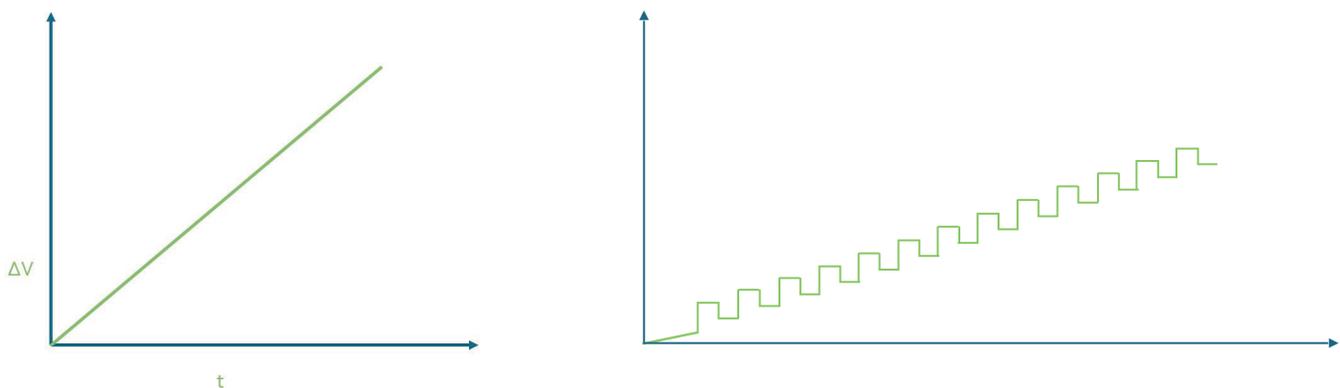


Figure 3 : Représentation des deux modes de voltammétrie linéaire (schéma de gauche) et pulsée (schéma de droite) : évolution du potentiel en fonction du temps.

Nous avons donc adapté nos techniques de voltammétrie pour réaliser des analyses de voltammétrie pulsée. De nombreuses séries d'échantillons ainsi analysées en comparant les données. Les exemples de la figure 4 illustrent les progrès permis grâce à la technique de voltammétrie pulsée. Autour du potentiel RedOX moyen des vins, les signaux sont mieux définis et plus discriminants entre ces échantillons de vins blancs sans SO_2 . Dans cet exemple le vin avec le voltammogramme en rouge est certainement le plus sensible à l'oxydation (voltammogramme

plus bas donc moins d'électrons relargués donc moins d'espèces électroactives). Sur cette même figure, nous présentons le dosage du méthional sur ces mêmes vins. Le méthional est un composé très représentatif de la sensibilité oxydative d'un vin blanc sans SO_2 . Même si la valeur reste faible, le vin en rouge est le seul à présenter une teneur en méthional détectable ce qui corrobore le diagnostic apporté par la voltammétrie pulsée : ce vin est plus sensible à l'oxydation que les autres.

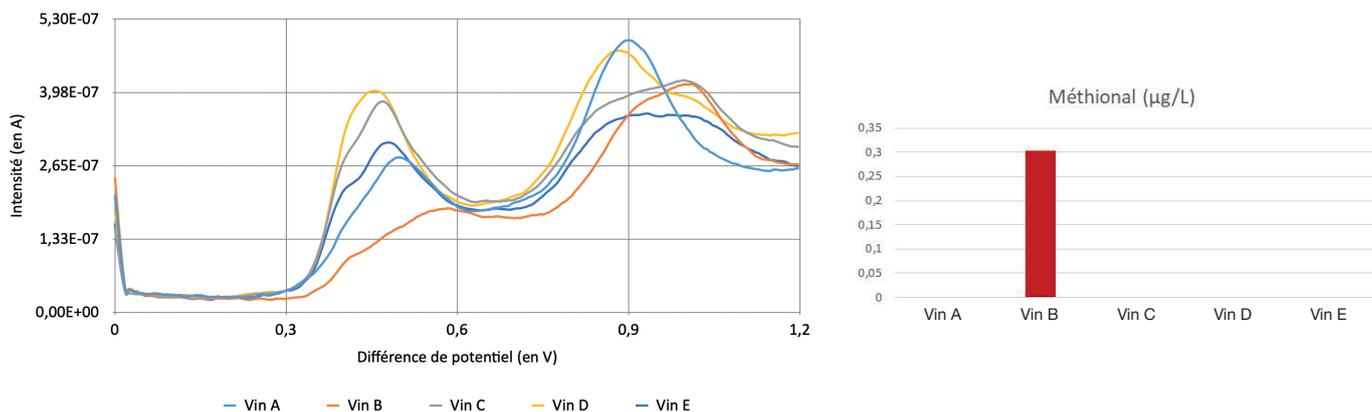


Figure 4 : Voltammétrie pulsée appliquée à 5 vins blancs sans SO_2 avec dosage du méthional (GC-MS/MS).

Conclusion

L'étude de l'oxydabilité des vins est un sujet majeur qu'il ne faut pas restreindre uniquement aux suivis d'oxygène dissous. Dans un contexte d'évolution de la composition des raisins (changements climatiques) et des vins (changements des pratiques œnologiques) s'intéresser à la réactivité électrochimique apporte une vision globale du fondement même des réactions d'oxydations (le transfert d'électrons entre composés).

La voltammétrie linéaire, jusqu'à présent proposé, permet de confronter les échantillons entre eux et de les classer selon leur résistance à une oxydation très forte. Cette technique fournit ainsi des informations probantes pour qualifier des produits très riches en composés électroactifs (antioxydants) comme certains vins, certains spiritueux, des produits de type tanins ou bois de tonnellerie. Mais dans de nombreux cas, les résultats de voltammétrie linéaire n'étaient pas toujours simples à interpréter pour évaluer l'oxydabilité de matrices présumées sensibles à l'oxydation. En conceptualisant ces propos, nous pouvons dire que la voltammétrie

linéaire permet de qualifier de fortes résistances à l'oxydation (d'un système qui serait poussé à l'extrême) mais n'a pas la sensibilité pour diagnostiquer la sensibilité à l'oxydation à des gammes de potentiels qui sont celles rencontrées lors de la production d'un vin.

La voltammétrie pulsée récemment développée au laboratoire EXCELL est une technique innovante plus performante pour travailler à des potentiels qui sont rencontrés en vinification, en élevage et durant la conservation en bouteilles. Nous la recommandons dans le cas d'itinéraire sensibles comme notamment les itinéraires sans ou avec peu de SO_2 . En cas de signal faible, nous pouvons plus concrètement orienter l'itinéraire de production. Dans certains cas, nous couplons cette approche avec le dosage de la MND pour les vins rouges et du méthional pour les vins blancs et rosés. Lorsque ces composés peuvent être dosés très finement (cela demande des approches analytiques très sensibles en GC-MS/MS) ce sont également de très bons marqueurs d'une fragilité oxydative.