

## Analyses des « résidus » : Gare aux sulfates !

---

Dans le méandre de la problématique actuelle autour des résidus phytopharmaceutiques, le focus sur les produits de synthèse aussi complexes soient-ils ne doit pas escamoter certains composés plus « simples » mais potentiellement tout aussi problématiques. C'est évidemment le cas des résidus de cuivre dont nous détaillerons certains aspects dans une prochaine note mais également des sulfates. Souvent confondus dans le langage courant avec les sulfites, les sulfates sont des composés présents dans les vins qu'il est important de suivre tant d'un point de vue technique, car ils peuvent sensiblement affecter la qualité organoleptique du produit, que réglementaire.

Sur le plan technique, les sulfates sont des produits des voies d'oxydation de nombreux composés soufrés ajoutés à la vigne ou au chai. Sous l'angle réglementaire, les sulfates présentent une limite maximale acceptable dans les vins selon les recommandations de l'OIV et le Brésil vient d'imposer leur dosage dans les analyses d'exportation. Le but de cette note technique est donc de donner quelques informations sur ces différents aspects.

### ● Un peu de chimie

Les sulfates regroupent l'ensemble des sels composés de l'anion  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ce sont des éléments présents dans d'innombrables domaines de la vie courante, dans l'eau en premier lieu où ils découlent principalement de la dissolution du gypse (roche cristalline de sulfate de calcium). Les sulfates sont aussi naturellement présents dans deux nombreux aliments : produits de la mer, certains légumes, les viandes, les œufs... Ce sont aussi des éléments essentiels dans des produits d'hygiène du quotidien (shampooing, savon...) et des nettoyages industriels où ils sont souvent utilisés pour neutraliser les tensio-actifs.

D'un point de vue chimique, il est important de ne pas confondre les sulfates avec les sulfites. Les seconds sont les sels de l'anion  $\text{SO}_3^{2-}$ . Aux pH des vins, l'espèce bisulfite  $\text{HSO}_3^-$  est nettement majoritaire. La relation entre les sulfites et les sulfates est une réaction d'oxydation : les sulfites s'oxydent en sulfates. Ce mécanisme se produit spontanément lors de l'exposition à l'air ou sous l'effet de certains catalyseurs enzymatiques ou élémentaires. Le cuivre par exemple catalyse l'oxydation des sulfites en sulfates.

### ● Un peu de réglementation

L'OIV affiche deux LMA (Limites Maximales Acceptables) pour les sulfates dans les vins : 1 g/L pour les vins et 1,5 g/L pour les vins ayant fait l'objet d'une période de vieillissement en fûts de 2 ans au moins, pour les vins édulcorés, pour les vins obtenus par adjonction à des moûts ou à des vins d'alcool ou d'eau-de-vie (valeurs issues du Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts). Les autorités brésiliennes ont récemment exigé un dosage des sulfates pour les vins destinés à être importés dans leur pays.

Le dosage des sulfates (et du méthanol) est donc aujourd'hui un paramètre systématiquement intégré au pack analytique « Export Brésil ».

## ● Les pistes d'investigation pour mieux comprendre la problématique

Pour expliquer certaines hausses des teneurs en sulfates dans les vins finis (cf. figure 1) deux hypothèses paraissent évidentes. Elles découlent toutes les deux de changements de pratiques mis en place pour faire face à d'autres problématiques mais qui ont finalement concourus à cette nouvelle donne autour des sulfates. La première, d'ordre viticole, découle d'un souhait de limitation de l'usage des produits de synthèse et donc à un recours plus notable des produits à base de soufre. La seconde découle d'actions au chai mises en place pour lutter contre les problématiques d'ordre microbiologique, *Brettanomyces* en premier lieu, face à certains changements : élévation des pH, traces de substrats résiduels qui favorisent inévitablement le développement de cette levure d'altération.

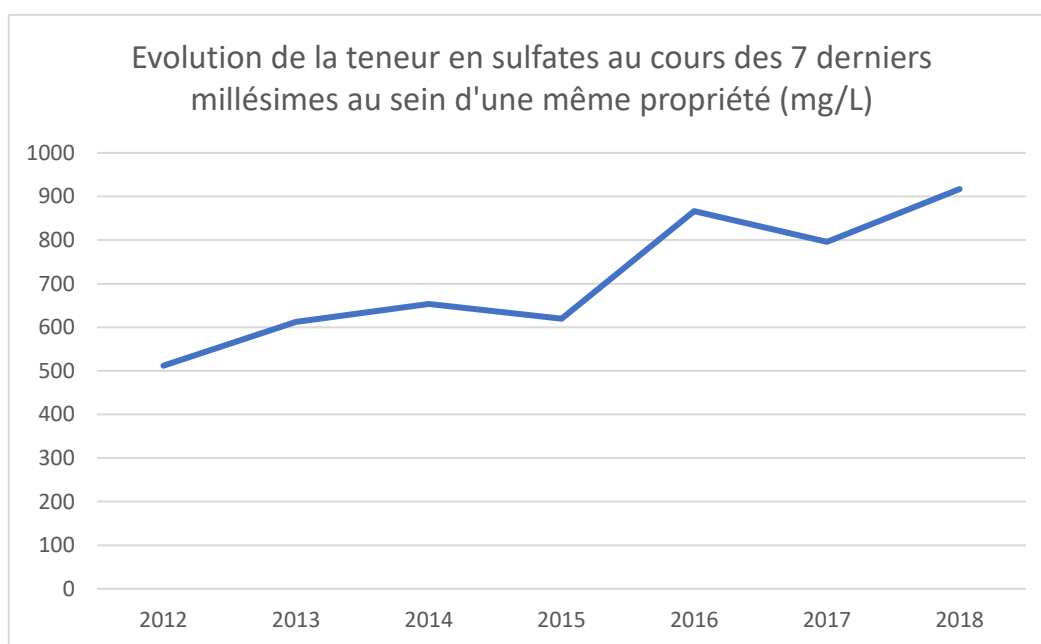


Figure 1 : Illustration de l'évolution à la hausse des teneurs en sulfates observées récemment dans les vins. Dans cet exemple, les dosages concernent 7 millésimes successifs au sein d'une même propriété.

### 1) L'usage de plus en plus important de produits à base de soufre à la vigne

La pression sociétale contre les produits phytopharmaceutiques de synthèse au vignoble amène inexorablement les praticiens à se tourner vers des produits à base de soufre, en premier lieu en viticulture biologique. Le soufre est effectivement la seule substance active autorisée au cahier des charge de la viticulture biologique efficace contre l'oïdium notamment. A 10 kg/ha de substance active lorsqu'il est utilisé sous forme mouillable, voire 30 kg/ha lorsqu'il est utilisé sous forme de poudrage, le soufre est la substance active dont la dose d'utilisation/ha est de loin la plus élevée.

Or que cela soit sur les raisins, le végétal, le sol, de nombreux microorganismes interviennent dans les phénomènes d'oxydoréduction qui concourent à produire des sulfates à partir des apports de soufre lors des périodes de traitement.

Ces processus de transformation interagissent aussi avec la température, le pH du sol, la teneur en matière organique du sol, la taille des particules de soufre, la capacité d'échanges anioniques du sol

(interactions avec les phosphates par exemple) et donc la vie biologique des sols (concernant la vie biologique des sols vous trouverez ici un lien vers un document d'information d'une nouvelle technique d'analyse disponible au laboratoire : [un test de vitalité biologique des sols](#)).

Le diagramme de la figure 2 illustre la teneur en sulfates d'une eau de forage d'une propriété viticole par rapport aux teneurs moyennes en sulfates de l'eau du réseau et d'eaux minérales. Bien évidemment en deçà des 250 mg/L réglementaires dans l'eau, la teneur en sulfates dans l'eau souterraine de ce vignoble est tout de même plus de 2 fois supérieure à la teneur moyenne des eaux de réseaux de distribution sur le secteur de cette propriété viticole et plus de 6 fois supérieure à la teneur moyenne des eaux minérales commerciales.

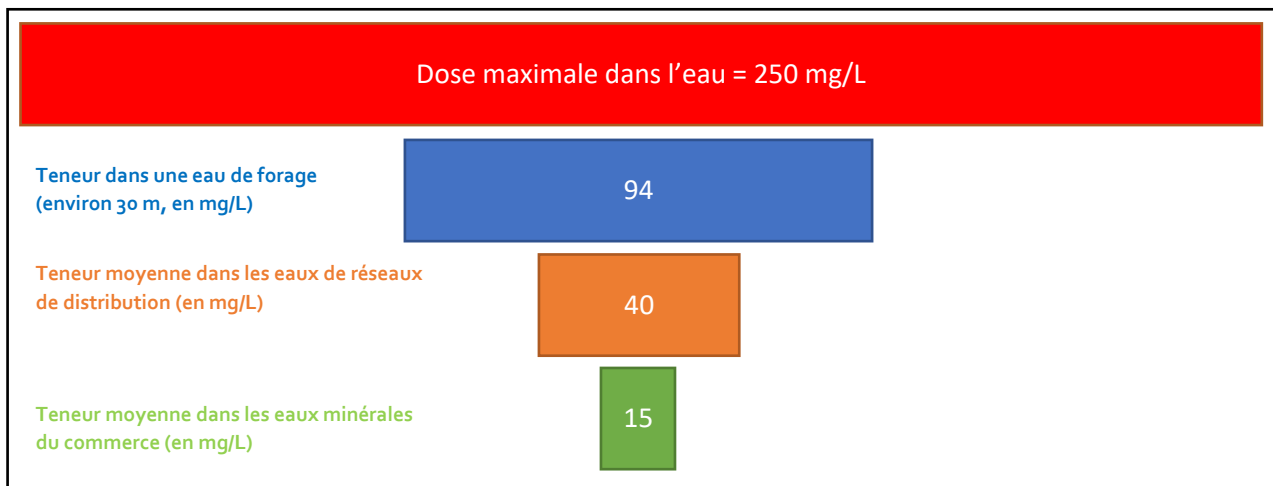


Figure 2 : Comparaison de la teneur en sulfates retrouvée dans une eau de forage (à 30 mètres environ) avec les teneurs en sulfates dans les eaux du réseau de distribution et des eaux minérales.

Compte-tenu de tous ces aspects, nous avons décidé d'ajouter les sulfates dans le pack «Spécifique Vin» des analyses des résidus phytopharmaceutiques réalisé au laboratoire. Cet ajout est sans surcoût. La liste des composés présents dans ce pack est disponible sur demande.

## 2) La pression microbologique au chai

Les vins présentant les teneurs en sulfates les plus élevées ont souvent comme caractéristiques communes d'être issus d'élevages longs en fûts, le plus souvent usagés. En amont, les vinifications dans des contenants bois (cuves, foudres...) sont aussi des éléments qui favorisent la présence de sulfates dans les vins.

L'origine de ces phénomènes réside très certainement dans le méchage répété de la futaille lorsque celle-ci est conservée vide entre deux usages mais aussi par l'arrêt d'une pratique ancestrale liée à l'usage des fûts, le dégorgement, qui est dorénavant, de moins en moins mis en œuvre.

Pour le méchage des contenants bois, le soufre se présente sous deux principales formes : les mèches ou pastilles. Les doses classiques les plus fréquemment utilisées sont de 5 g ou 10 g par barrique. Les mèches ou les pastilles sont allumées avant d'être insérées dans le fût où elles se consomment afin que le gaz sulfureux produit puisse jouer ses effets antiseptiques et préserver l'atmosphère du fût ainsi que la surface du bois de tout développement microbien.

La recommandation d'usage veut que cette opération soit réalisée sur des fûts secs afin d'éviter que la combustion ne produise de l'acide sulfurique en présence d'eau. Il est important de veiller à ne pas vouloir brûler une quantité trop importante de soufre d'un seul coup, cela peut notamment avoir lieu lors du méchage de contenants de plus grosse capacité (foudre ou cuve) pour lesquelles compte-tenu de leurs volumes, les doses de soufre à brûler seraient a priori plus importantes. Mais en cas d'excès de soufre, la baisse de la quantité d'oxygène impliqué dans la combustion et le SO<sub>2</sub> généré vont participer à étouffer la flamme amenant des dépôts de soufre au fond des contenants. Ces dépôts seront au fur et à mesure de l'exposition à l'air puis lors du contact avec le futur vin, des foyers d'apport de sulfates notables.

Avant leur nouvelle utilisation, les barriques usagées conservées par méchage doivent être dégorgées justement pour éliminer les sulfates produits par l'oxydation du soufre durant la conservation. Dans la pratique nous constatons que cela est de moins en moins mis en œuvre, ce qui participe très certainement aux hausses des teneurs en sulfates observées. Des analyses réalisées sur des eaux de dégorgement montrent que ces dernières peuvent contenir d'importantes quantités de sulfates. Par exemple lorsque 25L d'eau à pH = 8,5 (par ajout de bicarbonate de potassium) sont utilisés pendant 48h dans des barriques conservées vides 6 mois et méchées tous les mois à 5 grammes, la teneur finale en sulfates dans l'eau dépasse fréquemment les 500 mg/L ; nul doute que sans dégorgement cette quantité de sulfates aurait été relarguée dans le futur vin entonné dans ces barriques. Les recommandations de la pratique de dégorgement peuvent varier : volume d'eau, temps de contact, pH de l'eau (avoir un pH légèrement basique permet en outre de solubiliser les sels d'acide acétique) mais globalement la pratique est toujours bénéfique à la réduction des teneurs en sulfates dans le bois et donc plus tard dans les vins élevés au contact de ces barriques.

D'autres techniques alternatives au méchage des barriques peuvent éventuellement être mises en œuvre et notamment l'usage de cannes UV. Le graphique ci-dessous illustre les teneurs moyennes en sulfates dans un même vin élevé 14 mois dans des barriques d'un vin qui ont été conservées vides durant 8 mois avec un méchage mensuel à 5 grammes par barriques (modalité 1), par traitement UV mensuel (modalité 2) et par alternance de méchage et de traitement UV (4 de chaque, modalité 3). La modalité 2 est bien celle qui présente les taux de sulfates les plus bas et la modalité 3 est celle qui présente le meilleur compromis (faible niveau d'acidité volatile, de phénols volatils et teneur en sulfates relativement maîtrisée).

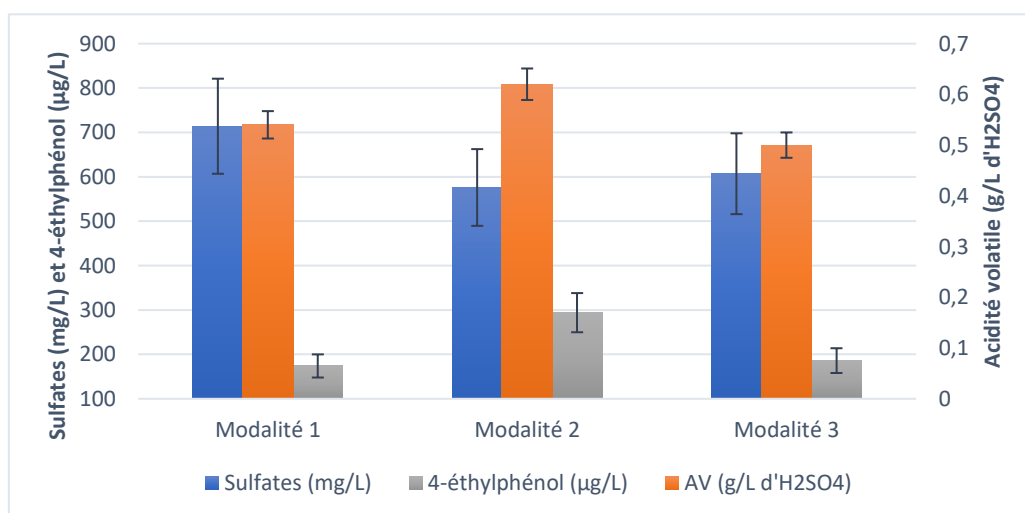


Figure 3 : Essai de comparaison de méchage, de traitement UV et d'alternance méchage et UV durant la conservation de fûts vides avant leur réutilisation pour l'élevage d'un vin rouge durant 14 mois. Les analyses sont faites sur les vins à la fin de l'élevage. 7 barriques (au début de l'essai puis 6 à la fin lors des analyses finales) étaient concernées par chaque modalité.

Concernant la conservation des barriques usagées vides, rappelons également un principe mainte fois évoqué dans les écrits des différents experts de l'œnologie du bois (Pascal Ribéreau Gayon, Emile Peynaud, Pascal Chatonnet, Nicolas Vivas...) : la meilleure méthode de conservation des barriques usagées est de les maintenir pleines de vins. Face à cela, il est donc important de bien raisonner les périodes d'entonnage et les durées d'élevage pour bien appréhender tous les tenants et les aboutissants de ces pratiques : les aspects positifs de l'apport de boisé mais également les autres aspects de contraintes d'hygiène et de microbiologie...et donc aussi la teneur résiduelle en sulfates.

Notons également que le recours massif au  $\text{SO}_2$  n'est certainement pas la panacée concernant la lutte préventive contre *Brettanomyces*. Les travaux récemment menés par l'équipe du professeur Isabelle Masneuf Pomarède à l'ISVV de Bordeaux ont démontré que certaines souches de *Brettanomyces* étaient particulièrement résistantes au  $\text{SO}_2$  (dans les vins certains souches peuvent résister jusqu'à 1,2 mg/L de  $\text{SO}_2$  actif). L'excès de soufre pourrait donc aussi avoir comme pour conséquence de sélectionner les souches de *Brettanomyces* (en plus de contribuer à l'accumulation de sulfates). Pour déterminer si les souches de *Brettanomyces* sont sensibles (inhibées par un  $\text{SO}_2$  actif de 0,4 mg/L) ou résistantes au  $\text{SO}_2$ , le laboratoire EXCELL a développé le test TYP\Brett, une analyse fournissant la population totale de *Brettanomyces* présente dans un échantillon et le pourcentage de souches résistantes au sein de cette population.

Au chai, le soufre est également utilisé pour le traitement du petit matériel (bondes, esquivés, vannes... sont fréquemment nettoyées dans des bains d'eau sulfitée). Là aussi pour essayer de contribuer à limiter les résidus de sulfates mais aussi prévenir la prédominance des souches de *Brettanomyces* résistantes au  $\text{SO}_2$  au chai, notons que des nouvelles techniques prometteuses peuvent être utilisées comme les générateurs d'eau ozonée.

Enfin indiquons que le recours à la chaux encore fréquemment pratiqué sur les sols, les cuves peut également intervenir dans le phénomène de production des sulfates, une partie du calcium ajouté présent sous la forme  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pouvant réagir avec le  $\text{SO}_2$  pour former du sulfogypse celui-ci pouvant rapidement se dissocier en libérant des sulfates dans un milieu acide tel que le vin.

Un dernier phénomène œnologique est également à considérer. Cela concerne le lien avec les composés soufrés produits lors de la fermentation alcoolique par les levures *Saccharomyces cerevisiae*. En conditions de stress (teneurs en sucres élevées, carence en azote...) ces levures produisent des composés soufrés légers tels que le sulfure d'hydrogène,  $\text{H}_2\text{S}$ . Ces composés peuvent avoir un impact notable sur les qualités aromatiques des vins avec la perception d'un caractère réduit plus ou moins prononcé.

Actuellement, avec la tendance de protéger à tout prix les vins de l'oxydation, il est probable que ces composés restent présents dans les vins même si leur perception devient progressivement moins importante du fait de l'apparition d'autres tendances aromatiques liées à l'élevage. Mais en fin d'itinéraire, notamment lors des opérations de filtration voire de mise en bouteilles, lorsque l'apport d'oxygène, même à des doses modérées, est inévitable (par exemple la filtration tangentielle aujourd'hui pratiquée apporte systématiquement quelques milligrammes d'oxygène par litre de vin),  $\text{H}_2\text{S}$  pourrait s'oxyder avec une production notable de sulfates (ce phénomène est un problème bien connu dans le traitement des boues de station d'épuration très fortement concentrées en  $\text{H}_2\text{S}$ ). En amont de l'élevage, il est donc envisageable de pouvoir contribuer à réduire les teneurs en sulfates en veillant aux bonnes recommandations de la conduite des fermentations et notamment une bonne protection et une bonne nutrition des levures (sur ce point, concernant les sulfates il est évident que le sulfate de potassium est à déconseiller au profit du phosphate de potassium ou mieux encore de la nutrition organique).

## ● Conclusion

Dans le livre « Le SO<sub>2</sub> en œnologie », Jacques Blouin faisait référence aux premiers dosages de sulfates dans les vins réalisés par Ulysse Gayon et son équipe en 1887. Les teneurs en sulfates étaient alors comprises entre 120 et 470 mg/L avec des teneurs moyennes d'environ 250 mg/L. Désormais les valeurs moyennes sont près de 2 fois plus importantes et de nombreux vins flirtent souvent avec la limite maximale acceptable recommandée par l'OIV de 1 000 mg/L.

Les sulfates sont à considérer comme des résidus à part entière. Ils présentent une teneur maximale réglementée et ils ont un impact organoleptique notable (ils participent des perceptions de sécheresse et d'austérité notamment par des réactions avec certains tanins ; les sulfates renforcent aussi la perception de chaleur lorsque l'acidité volatile est relativement présente). Puisque la tendance est aujourd'hui légitimement de contrôler et de réduire les teneurs en résidus dans les vins, il est donc essentiel de ne pas seulement se concentrer sur les produits de synthèse appliqués au vignoble mais prendre en compte les voies qui participent à l'accumulation possible de sulfates dans les vins. Parmi ces voies, le recours de plus en plus notable aux composés à base de soufre à la vigne et le méchage de la fûtaille sont très certainement les deux plus essentielles. Concernant la seconde, d'autres alternatives modernes existent (UV, eau ozonée, chitosane...) mais un retour aux pratiques de dégorgement des fûts conservés sous SO<sub>2</sub> présenterait également un intérêt évident pour réduire les teneurs dans les vins.

Au laboratoire EXCELL nous dosons les sulfates avec un dispositif de chromatographie ionique de dernière génération. L'analyse est rapide et très précise. Elle est intégrée au pack Export Brésil depuis le changement de directives début 2020, également dans le pack d'analyses des résidus que nous appelons « pack résidus spécifique vins » et bien évidemment comme paramètre possible seul. Notre équipe d'experts analytiques et techniques sont à votre disposition pour répondre à toutes vos interrogations à ce sujet.



---

Pour toute question au sujet des sulfates :

Tommaso Nicolato, Responsable secteur Œnologie Laboratoire EXCELL, [tnicolato@labexcell.com](mailto:tnicolato@labexcell.com)  
Vincent Renouf, Directeur Général Laboratoire EXCELL, [vrenouf@labexcell.com](mailto:vrenouf@labexcell.com)