CENTENARY OF THE OIV
45th WORLD CONGRESS OF VINE AND WINE
14-18 OCTOBER 2024 FRANCE-DIJON
OIV

Available on | IVES Conference Series vine & wine

DOI : https://doi.org/10.58233/aC8ZV1TV

Étude de la cinétique de transfert du 2,4,6-trichloroanisole (TCA) entre des bouchons en liège naturel et le vin - premiers résultats

Study of the transfer kinetics of 2,4,6-trichloroanisole (TCA) between natural cork stoppers and wine - first results

Jean-Michel Riboulet[1] et Luiz Armando Reis Alves[2]

[1] CEVAQOE EXPERT ; 12, rue Clément Ader ; Tournefeuille ; France
[2] CEVAQOE – Laboratório, Investigação e Desenvolvimento, Lda.; Rua dos Eucaliptos nº 9; Paços de Brandão; Portugal

Abstract. 2,4,6-trichloroanisole (TCA) is recognized as a random accidental contaminant of cork whose migration into wine would be one of the causes of "cork taint". The kinetics and conditions of transfer of this TCA from the cork placed on a bottle to the wine are partial. The kinetics of fixation of the TCA of the wine on the cork of the stopper is not known. This work study the migration of TCA from cork stopper to wine and of the fixation of haloanisoles of the wine by the cork under different conditions of contamination levels, contacts and time. The results partly confirm current knowledge. They provide new information on the irregular migration of TCA from the cork to the wine, on the irregular fixation of haloanisoles from wine on the cork and on the low impact on wines of a lightly contaminated cork during a short storage time. They provide innovative data on the effect of the volume of the bottle and on the influence of the level of initial contamination of corks or wines, as well as on the influence of bottling conditions on migrations. The results make it possible to propose an analytical methodology in the event of an expert debate.

1. La problématique

La dernière étape de l'élaboration du vin est le conditionnement pour sa mise en marché ; la qualité obtenue lors de la vinification doit être préservée. Dans le conditionnement des vins en bouteilles, les bouchons en liège naturel ou à base de liège sont les plus souvent utilisés parmi l'ensemble des obturateurs disponibles sur le marché, principalement pour les grands vins.

Le « goût de bouchon » est un sujet récurrent depuis les années 1950. Le terme est souvent une conclusion incertaine dans la mesure où les consommateurs ne sont pas capables de faire la distinction avec d'autres perceptions, le réduit, le terreux, l'animal ou l'oxydé. Lorsqu'il s'agit d'un caractère moisi, il faut parler d'odeur de moisi, ce qui est le descripteur sensoriel correct. Le terme de « goût de bouchon » est une conclusion a priori sans analyse. Quant au terme « liégeux » il est totalement erroné.

Depuis les années 1980 le 2,4,6-trichloroanisole (TCA) est reconnu comme un contaminant accidentel aléatoire du liège dont la migration dans le vin serait une des causes du « goût de bouchon » [1]. Aucune toxicité n'est attachée à sa présence. Cette molécule n'est pas un constituant du liège et son mode de formation sur les arbres est peu connu. Sa formation à partir du chlore de lavage des bouchons, longtemps suspectée, a été écartée par l'arrêt du lavage au chlore, comme le demande le Code Internationale des Pratiques Bouchonnières, CIPB, depuis plusieurs années [2].

Nos précédents travaux ont montré que la localisation sur les arbres est principalement dans le creux des branches, où l'eau stagne, et aux pieds des arbres en fonction du sol et du type de végétation sous futaie. C'est pourquoi le CIPB demande d'éliminer les pieds des planches de liège.

Il n'est que rarement mis en évidence de déviation de type « moisi » avec les bouchons agglomérés techniques de nouvelle génération à base de granulés désaromatisés.

La distribution du TCA dans les bouchons naturels lorsqu'il est présent est aléatoire. Par « bouchon naturel » il faut entendre « bouchon obtenu par découpe à partir

d'une bande de liège naturel ». La teneur en TCA présent peut être différente d'une extrémité du bouchon à l'autre ou d'un diamètre à l'autre. Le plus souvent il est situé côté « croûte », ce qui tendrait à montrer une formation par l'extérieur de l'arbre.

Lorsque la molécule ne se trouve qu'à une extrémité d'un bouchon, nos précédents travaux ont montré que c'est lorsque la bande dans laquelle il est tubé est en limite de la partie de liège de pieds écarté.

La formation en forêt est en rapport avec un apport de chlore, probablement atmosphérique, sous l'action de moisissures et d'actinomycètes [3] avec un processus de biométhylation du 2,4,6-TCP. Mais souvent l'analyse de liège de forêt ne montre pas la présence de 2,4,6-TCP ou d'autres chlorophénols, ce qui tend à montrer qu'il existe d'autres voies de formation. La synthèse à partir de produit de traitement des arbres a également été suspectée mais a été écartée. La présence de chlorophénols sur les lièges en forêt n'est presque jamais signalée.

Le 2,4,6-TCP peut provenir de plusieurs sources autres que du liège. Le chlore présent dans l'eau peut réagir spontanément avec les phénols pour produire du 2,4 et du 2,6 dichlorophénol ainsi que du 2,4,6-TCP.

Ainsi du 2,4,6-trichloroanisole peut se former dans les chais lors de l'emploi de chlore pour le nettoyage et la désinfection, puis contaminer les vins [4]. Il existe des cas de contamination de caves entières par cette voie après la mise en place d'un plan de nettoyage.

La formation de TCA bouchon en place sur les bouteilles sous l'action des enzymes résiduels des moisissures ou du fait de la croissance de moisissures à l'interface liège/verre en cas de fuite et/ou de pénétration de moisissures dans le liège par l'extérieur est également suspectée.

La crainte des moisissures et des insectes parasites des bois a été pendant des décennies concomitantes avec l'emploi de produits de traitement à base de PCP ou d'un mélange PCP/TeCP techniques, comme antifongique ou « anti bleu », plus un insecticide [5].

Un produit « de qualité technique » renferme des impuretés. Ainsi le PCP contient du 2,3,4,6-TeCP et du 2,4,6-TCP.

Les matières actives sont incluses dans des résines. Les composants chlorophénols et insecticides sont lâchés au fur et à mesure du vieillissement des résines et se répandent dans l'atmosphère des chais.

Le lindane, insecticide organochloré (γ-HCH) peut être transformé en 2,4,6-TCP.

Il arrive que d'autres molécules soient impliquées dans le cas de déviations de type « moisi » des vins et tout particulièrement le 2,3,4,6-tetrachloroanisole et le PCA.

Ils sont formés à partir des chlorophénols du traitement des bois et diffusent dans les espaces de travail des vins pour finir par les contaminer [6]. Les bois traités sont des charpentes ou des palettes. Il existe de nombreux cas de contamination de caves entières par cette voie.

Le 2,4,6-TBP y est parfois associé comme retardateur de flamme et peut conduire par la même voie de méthylation à l'apparition de 2,4,6-TBA (2,4,6-tribromoanisole) à odeur de moisi.

Ces contaminants présents dans l'atmosphère, et qui ont contaminé les vins, peuvent aussi durant leur stockage contaminer les matières sèches, notamment les bouchons, mais aussi les produits œnologiques et les matières filtrantes, comme les éléments poreux des constructions, isolants, briques, tuiles et béton.

Tous les évènements cités conduisent donc parfois à la présence d'haloanisoles et notamment de TCA dans les vins avant la mise en bouteilles, ou apportés lors de la mise en bouteilles, sans implication d'une contamination initiale des bouchons.

La cinétique de l'équilibre en macération de bouchons entiers lors des contrôles est connue [7, 8]. En 24 h l'équilibre est atteint. C'est cette durée qui est retenue dans la méthode d'analyse OIV [9].

Le caractère prédictif réel des tests en macération sur la potentialité de transfert du TCA du bouchon au vin est reconnu et des tests sont pratiqués au quotidien.

Mais la cinétique et les conditions de transfert de ce TCA du bouchon de liège placé sur une bouteille au vin sont peu connues. Elles sont fonction de la position de la molécule sur le bouchon, en surface ou plus profondément, et des caractéristiques du liège [10, 11].

L'effet dépolluant du liège est connu, il fixe des molécules volatiles [12], ce phénomène est identique à celui de la contamination de la partie haute des bouchons en cave [6, 13].

Inversement, lorsque le vin contient des haloanisoles et notamment du TCA, quelle qu'en soit l'origine, il peut se fixer sur la base du bouchon. Cette situation introduit des doutes sur le sens de migration et l'existence ou non de la molécule sur le bouchon en l'état où il a été livré. La cinétique de fixation de ce TCA du vin sur le liège du bouchon n'est pas connue.

Les conditions de bouchage exercent évidemment une influence au regard de la modification de la surface de contact liège/vin, et ce dans les deux sens, migration ou fixation.

Qu'elle qu'en soit la cause s'il existe des remontées de vin entre verre et liège la surface de contact est plus élevée.

2. Structure du liège et rôle sur les transferts et migrations

Le liège est un tissu constitué de cellules mortes avec un empilement de parois cellulaires ne laissant entre-elles que des méats de taille nanométrique.

Après subérification et interruption de la communication avec les tissus vivants de la plante, la cellule se remplit de gaz, d'une composition proche de celle de l'air.

Les cellules ont une dimension moyenne de 40µm et une épaisseur de paroi de l'ordre de 1µm. Chacune des parois

qui sépare deux cellules contigües présente des feuillets, dits lamelle moyenne, lamelle primaire, lamelle secondaire et lamelle tertiaire.

Les parois sont perforées de canaux très fins de l'ordre de 60nm de diamètre, les plasmodesmes, qui permettent la circulation entre les cellules voisines [3], Figure 1.

Donc il existe des discontinuités ou plus exactement des espaces de circulation entre les cellules et des voies de passage d'une cellule à l'autre qui peuvent expliquer la circulation des molécules dans le liège.

Le liège possède une structure poreuse. Mais les pores, les lenticelles, sont orientées de manière radiale et non pas longitudinale.

La constitution chimique du liège est complexe et est étudiée depuis longtemps [14]. Elle varie en fonction de l'origine des lièges, du climat et du type de sol des forêts. Les constituants majeurs sont la lignine, la cellulose et l'hémicellulose, ainsi que la subérine.

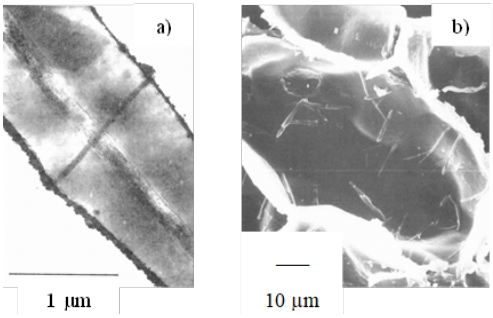

Figure 1. a) coupe transversale de la paroi d'une cellule de liège avec un plasmodesme qui traverse. b) coupe dans une pièce de liège. Une cellule avec des moisissures et une perforation de la paroi.

Sa masse volumique est distribuée dans une large gamme de densité apparente de 0,13 à 0,25 en fonction de différents facteurs, la composition chimique, l'épaisseur et la régularité des couches de croissance et d'arrêt de croissance comme le degré de lignification.

Le transfert du gaz et le transport des molécules dans le liège sont donc la résultante de la structure du tissu et des discontinuités comme de la composition chimique et de sa masse volumique.

Les haloanisoles sont des composés non polaires et il existe donc des phénomènes d'absorption du TCA ce qui influe sur les transferts, comme l'encombrement de la molécule et sa masse molaire de 211g/mol.

On sait que l'application de chaleur déplace le TCA [15] ce qui s'explique par sa tension de vapeur, sa température de fusion 60 à 62 ºC et sa température d'ébullition 132 ºC (28 mm Hg).

De nombreux travaux se sont intéressés au transfert de l'oxygène dans le liège, l'OTR, et on sait que tant la vitesse que la quantité sont fonction notamment de la température et de l'humidité du liège, comme de sa compression [16-18].

Les mécanismes de transfert du TCA dans le liège sont donc complexes, sachant qu'il doit avoir plusieurs formes « libre » avec un équilibre dans l'air du contenu cellulaire ou « liée » avec une forme de réactivité. Une partie du TCA est sous forme « libérable et détectable » alors qu'une autre partie du TCA interne peut être « fixée ». Ce dernier peut être déplacé par la préparation des bouchons et migre ensuite vers la surface du bouchon par épuisement vers l'extérieur du bouchon.

C'est ce phénomène que l'on retrouve après l'application d'une technique de « nettoyage » qu'elle soit à la vapeur ou en phase solvantée. Immédiatement après l'opération les résultats sur la migration sont négatifs et après 15 jours ont détecte quelques positifs.

Tant les résultats sur les contaminations des bouchons par l'extérieur de la bouteille que l'utilisation du liège comme dépolluant ou même sur des bouchons stockés dans des atmosphères contaminés montrent que le matériau peut capter de nombreuses molécules.

On sait que la molécule se déplace dans le liège massif mais avec un gradient de concentration. Dans le cas de fixation par voie atmosphérique à l'extérieur du bouchon en place sur bouteille, la partie basse du bouchon n'est que pas ou peu affectée [6].

On sait également que l'extraction du TCA est liée à la teneur en alcool du vin, à sa teneur en CO2 et à la pression, comme à sa teneur en sucre. Un facteur à prendre en compte est aussi la température de stockage des vins.

Les travaux sur les seuils de perception et les seuils de reconnaissance de la molécule dans un vin sont nombreux et les résultats varient notamment selon le vin, son âge, sa teneur en éthanol et les populations étudiées, dégustateurs confirmés ou consommateurs de différents pays, de 1,5 à 8 ng/L pour le seuil de perception selon les individus [3, 19, 20].

La comparaison entre tests sensoriels et contrôles des bouchons en liège par macération et analyses chromatographiques a montré une bonne corrélation [7].

3. Principe de l'étude

Le travail présenté étudie les cinétiques de transfert du TCA du bouchon vers le vin et des haloanisoles du vin au liège par la réalisation d'essais de migration.

Il est logique de penser que la migration est influencée par le niveau initial de contamination des bouchons, le type de liège, la préparation et la finition des bouchons ainsi que les conditions de bouchage, dont la pression interne, la qualité de l'obturation et le volume de la bouteille. De même, la fixation des contaminants du vin par le bouchon doit être influencée par ces paramètres.

Aussi les bouchons d'essais sont parfaitement connus et décrits et les conditions de bouchage et d'obturation définis et contrôlés.

Les essais de migration et de cinétique ont été conduits avec différentes conditions expérimentales, soit la mise en œuvre de l'embouteillage sans utilisation de vide soit avec une valeur de vide recommandée par le Guide de l'embouteillage CETIE nº 1 [21]. L'embouteillage est effectué également en suivant les préconisations du Guide

CETIE sur le niveau de remplissage, le positionnement et l'enfoncement des bouchons.

Ces études sont effectuées sur trois volumes de bouteilles.

3.1. Migration du TCA du bouchon vers le vin

Le vin employé est exempt de TCA.

L'analyse du vin et des bouchons est suivie dans le temps après la mise en bouteille.

L'influence des paramètres suivants a été étudiée :
- Différentes concentrations en TCA des bouchons (Tableaux 1 à 3) / vin non contaminé.
- Différents temps de contact vin-bouchon (Tableaux 1 à 3).

3.2. Fixation des haloanisoles du vin par le bouchon

Le vin d'essai est exempt d'haloanisoles avant les ajouts dosés.

L'analyse du vin et des bouchons est suivie dans le temps après la mise en bouteille du vin dopé.

L'influence des paramètres suivants a été étudiée :
- Deux niveaux de concentration en haloanisoles du vin, 3 ng/L et 10 ng/L / bouchons non contaminés.
- Influence du temps avec un suivi du temps de contact vin-bouchon (Tableaux 4 à 9).

4. Matériel et méthode

4.1. Réactifs et standards analytiques

Les haloanisoles (2,4,6-trichloroanisole (2,4,6-TCA) ; 2,3,4,6-tetrachloroanisole (2,3,4,6-TeCA) ; pentachloroanisole (PCA) et 2,4,6-tribromoanisole (2,4,6-TBA) sont fournies par DR EHRENSTORFER GmbH, Germany).

4.2. Bouteilles

Les bouteilles sont des bordelaises vertes de 37,5 cL, de 75 cL et de 150 cL avec des niveaux de remplissage respectifs de 50 mm, 63 mm et 75 mm. Elles ont été contrôlées au préalable et seules les bouteilles dont le profil du col est conforme à la norme EN 12726 [22] ont été utilisées de manière à écarter un biais sur la surface de contact liège/vin.

4.3. Bouchons

Les bouchons en liège naturel, 45 x 24 mm sont d'un choix visuel 2 en milieu de gamme. Un traitement de surface classique du commerce, paraffine-silicone, est appliqué sur les bouchons, de manière à les introduire normalement dans les cols des bouteilles et éviter ainsi un biais sur le positionnement.

4.3.1. Migration du TCA du bouchon vers le vin

Un vin rouge 12% est sélectionné pour la mise en bouteille et est analysé pour confirmation de sa neutralité par rapport au TCA.

Les bouchons sont analysés par une méthode non destructive en ce qui concerne leur teneur en TCA [15].

Des bouchons avec des concentrations connues en TCA sont sélectionnés et identifiés. Il s'agit de bouchons naturellement contaminés.

La mise en bouteilles et le bouchage sont faits selon les modalités décrites précédemment.

4.3.2. Fixation des haloanisoles du vin par le bouchon

Le vin sélectionné est analysé et dopé avec des concentrations connues en haloanisoles (TCA, TeCA, PCA et TBA). Deux niveaux de contamination du vin ont été étudiés, 3 ng/L et 10 ng/L pour chacune des 4 molécules.

Les bouchons sont analysés individuellement vis-à-vis de leur teneur en TCA et seuls les bouchons indemnes de contamination par le TCA sont sélectionnés [15].

La mise en bouteilles et le bouchage sont faits selon les modalités décrites précédemment.

La mise en bouteilles est effectuée avec précautions afin d'éviter des contaminations du col de la bouteille avec le vin contaminé.

4.4. Stockage des bouteilles

Les bouteilles sont stockées couchées dans un local non contaminé et à une température de 23 ± 2 ºC et une hygrométrie de 70%.

4.5. Prélèvements et préparations

À chaque étape le vin et le bouchon de plusieurs bouteilles sont analysés.

4.6. 4.6 Macération des bouchons

Chaque bouchon est extrait de la bouteille et coupé en deux parties, haute et basse. Chaque partie du bouchon est mise à macérer dans un volume de 50 mL de solution hydroalcoolique à 12% dans un flacon d'un volume nominal de 50 mL équipé d'un bouchon à vis assurant une fermeture étanche et constitué d'un matériau qui ne fixe pas les haloanisoles. Chaque bouchon est recouvert de solution éthanolique de telle façon que l'espace de tête entre le liquide et l'ouverture du flacon soit minimal. La macération est conduite durant 24 heures à température ambiante.

Pour l'analyse du vin après l'extraction du bouchon, une prise d'essai du vin est prélevée à l'intérieur de la bouteille

pour être directement introduite dans le vial préparé pour l'analyse.

Les concentrations des molécules des vins et des bouchons sont suivies analytiquement dans le temps. A des intervalles de temps de 1 jour, 30 jours et 60 jours des bouteilles sont prélevées et préparées pour l'analyse du TCA pour la modalité « migration dans le sens du bouchon vers le vin ».

A des intervalles de temps de 7 jours, 30 jours, 60 jours et 90 jours des bouteilles sont prélevées et préparées pour analyse des haloanisoles pour la modalité « fixation des haloanisoles du vin par le bouchon ».

Du fait de la contamination du vin et des bouchons, il est nécessaire de prendre des précautions de prélèvement et de préparation des échantillons pour analyse afin d'éviter des contaminations croisées lors des manipulations.

Après débouchage l'état du roule des bouchons a été observé et il n'a pas été mis en évidence de remontés de vin sur roule qui puisse influer sur les résultats.

4.7. Analyses

Les analyses sont effectuées par SPME-GC, norme OIV-MA-AS315-16 (Rés. OIV-OENO 623-2018) [9].

Les résultats obtenus sont exprimés en ng/L de vin ou de macération pour le bouchon.

Les analyses concernent le dosage du TCA dans le vin et dans la partie haute et basse du bouchon pour la modalité de « migration du bouchon vers le vin » et le dosage des haloanisoles pour la modalité de « fixation des haloanisoles du vin par le bouchon ».

À la suite du traitement des résultats, la cinétique de migration est déterminée pour chacune des modalités.

Les premiers résultats sont obtenus deux mois après la mise en bouteille mais l'étude se poursuit dans le temps.

Le travail présenté apportera des réponses sur la vitesse et le pourcentage de migration du TCA du bouchon vers le vin ainsi que du vin vers le bouchon.

Les tests de contrôles qualité des lots de bouchons vis à-vis du risque d'altération des vins sont conduits selon les normes ISO 20752 [23] pour le dosage et ISO 22308-1 [24] pour le sensoriel. La présente étude permettra de valider les conditions de temps de contact préconisées dans ces normes.

5. Résultats

Les résultats obtenus pour les deux modalités de l'étude ainsi que les graphiques sont présentés dans les Tableaux 1 à 9 et sur les Figures 2 à 7.

5.1. Migration du TCA du bouchon vers le vin

Les résultats de la lixiviation du TCA du bouchon par le vin sont présentés dans les Tableaux 1 à 3 et sur les Figures 2 à 7.

Pour la migration du TCA du bouchon vers le vin, seule la contamination de la partie basse du bouchon est considérée.

Pour un volume de vin de 75 cL et de 150 cL :

- La contamination du vin n'est pas mise en évidence pour des temps de contact jusqu'à 60 jours avec un bouchon avec une teneur en TCA relargable jusqu'à 10 ng/L.
- Pour des teneurs des bouchons supérieures à 10 ng/L, la contamination du vin apparaît à partir d'un temps de contact de 30 jours.
- La migration vers le vin est plus importante pour les bouteilles de 75 cL que pour les bouteilles de 150 cL.

Tableau 1. Migration du TCA du bouchon vers le vin ; bouchon contaminé, bouteille de 37,5 cL.

Bouteille de 37,5 cL								
Temps (jours)	Avec vide				Sans vide			
	TCA (ng/L)			Bas/vin	TCA (ng/L)			Bas/vin
	Haut	Bas	Vin		Haut	Bas	Vin	
30	0,6	1,0	0,6	1,7	0,7	0,7	0,9	0,8
30	0,7	1,1	1,4	0,8	1,0	0,9	< 0,5	
30	0,8	1,2	< 0,5		0,6	1,5	1,6	0,9
30	0,7	1,6	0,5	3,1	2,2	2,3	< 0,5	
30	2,0	2,5	< 0,5		4,8	6,4	3,3	1,9
30	2,4	2,6	2,0	1,3	1,2	7,5	2,8	2,7
30	4,7	5,9	< 0,5		7,2	12,3	7,5	1,6
30	14,7	22,7	6,2	3,7				
30	13,9	38,5	29,4	1,3				
60	0,5	0,8	< 0,5		0,6	0,7	< 0,5	
60	0,7	0,9	< 0,5		0,7	0,9	< 0,5	
60	0,8	1,4	< 0,5		1,5	3,5	1,9	1,8
60	15,8	16,1	6,3	2,6	3,3●	17,7●	10,4	1,7
60	14,3	15,2	7,0	2,2	3,9●	16,6●	8,6	1,9
Moyenne				2,1				1,7

Tableau 2. Migration du TCA du bouchon vers le vin ; bouchon contaminé, bouteille de 75 cL.

Bouteille de 75 cL								
Temps (jours)	Avec vide				Sans vide			
	TCA (ng/L)			Bas/vin	TCA (ng/L)			Bas/vin
	Haut	Bas	Vin		Haut	Bas	Vin	
1	1,2	1,0	< 0,5		4,7	1,1	< 0,5	
1	2,8	2,9	< 0,5		1,7	1,5	< 0,5	
1	3,1	3,8	< 0,5		2,4	2,2	< 0,5	
1	10,2	9,4	< 0,5		10,4	9,1	< 0,5	
30	0,6	0,8	< 0,5		0,6	0,8	< 0,5	
30	0,6	0,9	< 0,5		0,6	1,1	< 0,5	
30	2,4	2,5	< 0,5		12,6	2,4	< 0,5	
30	2,4	2,9	< 0,5		2,5	2,8	< 0,5	
30	2,4	2,9	1,0	3,0	2,4	2,9	< 0,5	
30	3,4	3,0	< 0,5		2,4	2,9	0,5	5,8
30	3,1	3,2	< 0,5		2,4	3,0	< 0,5	
30	6,8	4,0	< 0,5		4,6	3,3	< 0,5	
30	72,4♦	4,6♦	< 0,5		5,0	4,0	< 0,5	
30	2,9	7,6	< 0,5		2,4	5,7	0,9	6,3
30	4,1	8,3	< 0,5		5,4	6,4	0,8	8,0
30	4,2	10,0	1,6	6,3	3,9	7,3	< 0,5	
30	66,6♦	37,2♦	< 0,5		6,4	10,8	5,7	1,9
30	152,0♦	80,2♦	< 0,5		7,5	10,8	< 0,5	
30	25,5●	82,1●	17,1	4,8	14,1	12,5	< 0,5	
30	2,8●	100,0●	32,0	3,1	6,7	13,6	1,4	9,7
30					9,7●	21,5●	3,9	5,5
30					5,0●	77,9●	44,9	1,7
60	2,4	2,5	< 0,5		2,4	2,7	< 0,5	
60	2,4	2,7	< 0,5		2,5	2,8	< 0,5	
60	2,4	2,8	< 0,5		4,3●	39,3●	4,3	9,1
60	3,1	9,8	0,8	12,3	46,4●	87,2●	49,5	1,8
60	37,4●	64,1●	11,6	5,5				
Moyenne				5,8				5,5

Tableau 3. Migration du TCA du bouchon vers le vin ; bouchon contaminé, bouteille de 150 cL.

Bouteille de 150 cL								
Temps (jours)	Avec vide			Bas/vin	Sans vide			Bas/vin
	TCA (ng/L)				TCA (ng/L)			
	Haut	Bas	Vin		Haut	Bas	Vin	
30	0,9	0,8	< 0,5		0,9	1,1	< 0,5	
30	0,8	1,2	< 0,5		3,0	2,7	< 0,5	
30	3,4	3,3	< 0,5		4,3	3,0	< 0,5	
30	4,6	4,4	< 0,5		5,9	6,5	< 0,5	
30	2,2	5,1	0,6	8,5	4,2	8,2	0,8	10,3
30	3,0	5,7	0,6	9,5	28,4♦	9,5♦	< 0,5	
30	3,3	12,4	0,9	13,8	1,6	12,2	1,6	7,6
30	21,7	20,1	1,3	15,7	4,1	17,5	1,4	12,5
30	2,5●	20,8●	2,8	7,4	11,0	18,9	2,5	7,6
30	11,5●	33,2●	4,9	6,8	63,2	43,2	5,3	8,2
30	7,4●	40,0●	9,0	4,5				
60	2,6	2,4	< 0,5		0,7	0,9	< 0,5	
60	2,8	3,5	< 0,5		4,2	4,4	< 0,5	
60	47,0	31,5	4,8	6,6	11,2	33,8	4,7	7,2
60	45,2	25,0	5,0	5,0	12,0	37,0	4,0	9,3
Moyenne				8,6				8,9

La différence rencontrée sur les valeurs de migration obtenus pour les volumes de 75 cL et 150 cL ne serait pas en rapport avec une lixiviation différente des molécules du bouchon par le vin, car la surface de contact vin-bouchon est la même, mais par une dilution des composés par un plus grand volume de vin.

Pour un volume de vin de 37,5 cL, le vin commence à être contaminé par un bouchon à 1,1 ng/L et pour un temps de contact de 30 jours.

Pour les bouteilles de 37,5 cL et 75 cL, la migration du bouchon au vin est plus importante dans le cas de l'embouteillage sans vide et équivalent pour les bouteilles de 150 cL.

La surface de contact vin-bouchon est la même pour les trois volumes de bouteilles. La pression à l'intérieur de la bouteille favorise la lixiviation des molécules du bouchon par le vin. Dans le cas de bouteille de 150 cL, la pression interne semble avoir moins d'influence car elle serait absorbée par le plus grand volume de la bouteille et le niveau de remplissage, c'est-à-dire le plus grand volume de l'espace de tête.

Les teneurs des parties haute et basse du bouchon après débouchage, donc après contact vin-bouchon, ont été analysées.

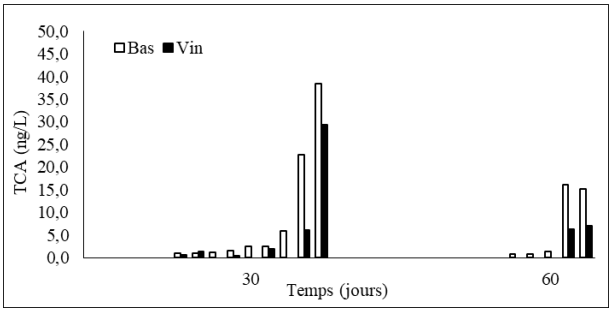

Figure 2. Migration du TCA du bouchon vers le vin ; bouchon contaminé, bouteille de 37,5 cL, avec vide.

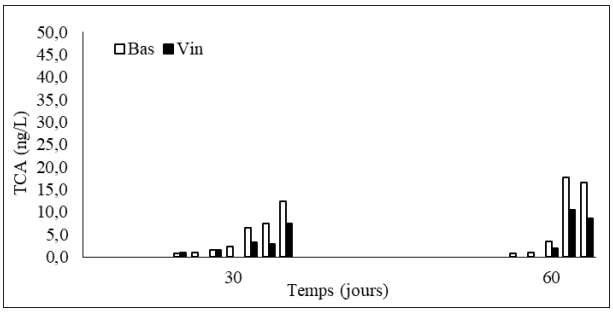

Figure 3. Migration du TCA du bouchon vers le vin ; bouchon contaminé, bouteille de 37,5 cL, sans vide.

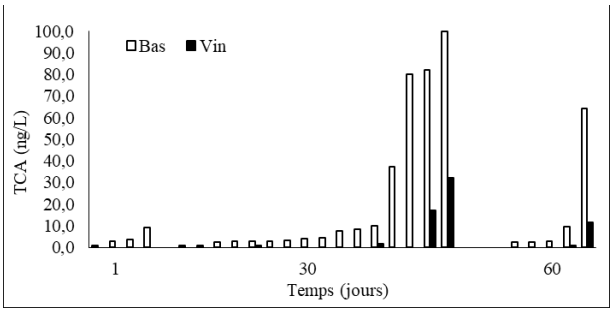

Figure 4. Migration du TCA du bouchon vers le vin ; bouchon contaminé, bouteille de 75 cL, avec vide.

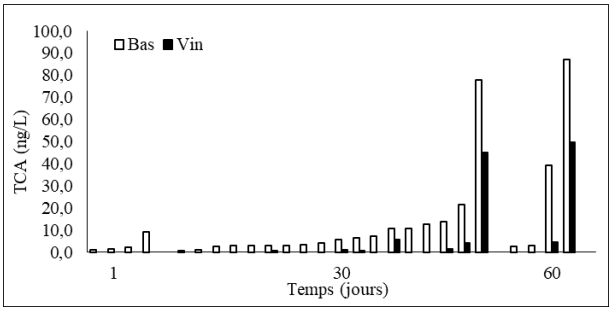

Figure 5. Migration du TCA du bouchon vers le vin ; bouchon contaminé, bouteille de 75 cL, sans vide.

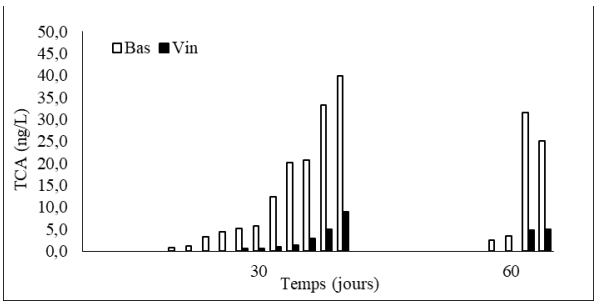

Figure 6. Migration du TCA du bouchon vers le vin ; bouchon contaminé, bouteille de 150 cL, avec vide.

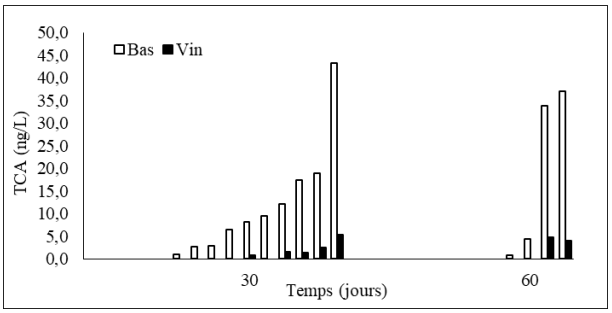

Figure 7. Migration du TCA du bouchon vers le vin ; bouchon contaminé, bouteille de 150 cL, sans vide.

Sur les Tableaux 1 à 3, quelques phénomènes particuliers ont été observés sur certains bouchons. Il s'agit de bouchons très contaminés de manière très inhomogène entre la partie haute et la partie basse du bouchon. Sur ces tableaux, les résultats décrivant ces phénomènes sont marqués avec la symbologie ♦ et ●.

Symbole ♦ : le bouchon est très contaminé, mais la partie haute du bouchon est beaucoup plus contaminée que la partie basse. Dans ce cas le vin n'est pas contaminé.

Symbole ● : le bouchon est très contaminé, mais la partie basse du bouchon est beaucoup plus contaminée que la partie haute. Dans ce cas le vin est contaminé.

Des hypothèses peuvent être avancées à partir de nos résultats :

5.1.1. Partie haute du bouchon beaucoup plus contaminée que la partie basse – le vin n'est pas contaminé

Dans ce cas, la partie basse du bouchon n'est pas réellement contaminée à l'extrémité en contact avec le vin, donc le vin n'est pas en contact avec le TCA, au moins sur la durée de contact des essais. La molécule ne s'est pas déplacée dans le bouchon d'une extrémité à l'autre, et ce même avec la mise en équilibre de la partie basse avec le vin donc une extraction.

5.1.2. Partie basse du bouchon est beaucoup plus contaminée que la partie haute – le vin est contaminé

Dans ce cas, c'est la partie basse du bouchon qui est contaminée donc le vin se contamine par contact direct avec le bouchon.

5.1.3. Proposition de méthodologie de travail pour le prélèvement et l'analyse des bouchons et du vin

Dans le cas de débat lors de la détection d'un vin contaminé, pour essayer de connaitre l'origine et le sens de transfert, le vin lui-même ou un lien de causalité avec le bouchon, la proposition de méthodologie pourrait être la suivante :

- Analyse du vin.
- Analyse en macération sur 1 cm de la partie basse du bouchon, (ou en le plaçant dans une cellule).
- Après séchage à l'air du bouchon, macération sur 1 cm de la partie haute du bouchon (ou en le plaçant dans une cellule).
- puis ensuite couper les trois parties (1 cm haut, milieu, 1 cm bas) et analyser chacune des parties en macération.

Avec une hauteur de seulement 1 cm de liège de l'extrémité, l'influence de l'autre partie du bouchon est minimisée.

Le fait de couper le bouchon pour la macération expose la partie interne du bouchon qui n'a pas éventuellement influé sur l'état du vin. Une simple macération sans couper le bouchon est donc plus appropriée.

De même, l'analyse de la partie externe du bouchon sans le couper, permet de déceler une contamination aérienne sans influence de la partie interne du bouchon.

L'idée d'analyser, au moins dans un premier temps, le bouchon sans le couper est étayée par le fait qu'en coupant le bouchon, les parties internes du bouchon, qui ne sont pas en contact avec le vin ni avec l'atmosphère, pourraient, à tort, influer sur les résultats si le bouchon était coupé.

L'analyse de bouchons caractéristiques de cette étude, ceux qui ont été signalés précédemment avec la symbolique ♦ et ●, vient en soutient de cette proposition de méthodologie.

5.1.4. Notes et hypothèses sur les phénomènes observés sur certains bouchons

Des hypothèses peuvent être formulées pour expliquer les phénomènes évoqués ci-dessus sur la dispersion de la distribution du TCA des bouchons contaminés.

- Des bouchons fabriqués avec du liège en provenance de la partie basse, proche du pied de l'arbre, qui est plus propice à une synthèse. Ceci est étayé par les valeurs élevées en TCA de ces bouchons, qui sont probablement issus de cette partie de l'arbre.
- Des bouchons fabriqués avec du liège des creux des branches des arbres, où l'eau stagne.
- Des bouchons qui ont subi une ou plusieurs décontaminations, de n'importe quel type, et dans lesquels le TCA s'est déplacé vers une autre partie du bouchon, soit par un phénomène d'affinité soit par l'effet du traitement subi par le bouchon.
- Des bouchons qui ont subi une ou plusieurs décontaminations, de n'importe quel type, et dans lesquels le TCA du bouchon est réduit ou éliminé dans une partie du bouchon seulement et pas dans l'autre, soit par une différence d'exposition au traitement ou d'un effet différentiel.

5.2. Fixation des haloanisoles du vin par le bouchon

Les résultats de la fixation des haloanisoles du vin par le bouchon sont présentés dans les Tableaux 4 à 9.

Tableau 4. Fixation des haloanisoles du vin par le bouchon ; vin contaminé à 3 ng/L, bouteille de 37,5 cL.

Bouteille de 37,5 cL								
Temps	Vin contaminé à 3 ng/L - avec vide				Vin contaminé à 3 ng/L - sans vide			
(jours)	TCA	TeCA	TBA	PCA	TCA	TeCA	TBA	PCA
30	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
30	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
30	0,8	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
30	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5
30	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	0,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,9	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
90	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
90	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5
90	0,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5				

Tableau 5. Fixation des haloanisoles du vin par le bouchon ; vin contaminé à 10 ng/L, bouteille de 37,5 cL.

Bouteille de 37,5 cL								
Temps	Vin contaminé à 10 ng/L - avec vide				Vin contaminé à 10 ng/L - sans vide			
(jours)	TCA	TeCA	TBA	PCA	TCA	TeCA	TBA	PCA
30	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,9	0,5	< 0,5	< 0,5
30	1,3	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,0	0,5	< 0,5	< 0,5
30	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
30	1,0	1,1	0,8	< 0,5	1,3	< 0,5	0,9	0,7
30	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,0	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	0,8	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	0,9	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5				
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5				
90	< 0,5	< 0,5	0,7	< 0,5	1,9	1,8	2,1	2,0
90	1,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,1	0,9	0,6	< 0,5

Tableau 6. Fixation des haloanisoles du vin par le bouchon ; vin contaminé à 3 ng/L, bouteille de 75 cL.

Bouteille de 75 cL								
Temps	Vin contaminé à 3 ng/L - avec vide				Vin contaminé à 3 ng/L - sans vide			
(jours)	TCA	TeCA	TBA	PCA	TCA	TeCA	TBA	PCA
7	< 0,5	0,6	< 0,5	< 0,5	0,7	< 0,5	< 0,5	0,5
7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5
7	< 0,5	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
7	1,3	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,5	< 0,5
30	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
30	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
30	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
30	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
30	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,6	< 0,5	0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
90	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
90	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
90	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

Dans tous les essais, la contamination en haloanisoles du vin n'a pas progressé jusqu'à la partie haute des bouchons. La fixation des haloanisoles du vin par les bouchons a été constatée seulement en partie basse des bouchons.

Pour aucune des molécules il n'y a de fixation significative sur la partie basse des bouchons avec une contamination du vin en haloanisoles à une teneur de 3 ng/L dans le vin.

Pour une contamination du vin en haloanisoles de 10 ng/L :

- Pour les volumes de bouteilles de 37,5 cL et 75 cL la fixation des haloanisoles est vérifiée à partir de 30 jours de contact. Elle est plus importante à partir de 60 jours pour l'embouteillage sans vide.
- Pour un volume de vin de 150 cL, la fixation des haloanisoles est mise en évidence uniquement dans le cas de l'embouteillage sans vide et avec un temps de contact de 90 jours.

La surface de contact vin-bouchon est la même pour les trois volumes de bouteilles. La pression à l'intérieur de la bouteille favorise la fixation des molécules sur le bouchon. Dans le cas de bouteille de 150 cL, la pression interne semble avoir moins d'influence car elle serait absorbée par le plus grand volume de la bouteille et les niveaux de remplissage, c'est-à-dire le plus grand volume de l'espace de tête.

Sur l'ensemble des haloanisoles, le TCA est celui qui se fixe le plus, en termes de quantité, et le plus rapidement sur la base des bouchons en termes de temps. Le comportement des autres haloanisoles testés est identique.

Il pourrait s'agir de l'effet des caractéristiques physico chimiques différentes des molécules.

La fixation des haloanisoles n'est pas constatée sur tous les bouchons.

Tableau 7. Fixation des haloanisoles du vin par le bouchon ; vin contaminé à 10 ng/L, bouteille de 75 cL.

Bouteille de 75 cL								
Temps	Vin contaminé à 10 ng/L - avec vide				Vin contaminé à 10 ng/L - sans vide			
(jours)	TCA	TeCA	TBA	PCA	TCA	TeCA	TBA	PCA
7	0,5	0,5	< 0,5	< 0,5	1,0	< 0,5	< 0,5	0,6
7	< 0,5	0,5	< 0,5	< 0,5	1,4	< 0,5	< 0,5	< 0,5
7	< 0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	< 0,5	< 0,5	0,6
7	0,5	< 0,5	< 0,5	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
7	0,5	< 0,5	< 0,5	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
30	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
30	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
30	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
30	1,0	1,0	0,7	1,0	0,7	0,7	0,7	0,8
30	0,8	0,7	0,8	0,8	1,1	1,1	1,0	0,8
30	1,4	1,0	1,2	1,0	1,2	1,3	1,2	0,9
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	2,9	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,6	0,7	0,6	0,7
60	1,3	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,0	1,0	1,0	1,0
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,9	1,3	1,0	1,2
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
90	0,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,9	1,0	1,0	< 0,5
90	0,9	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,9	1,1	1,0	0,6
90	0,8	0,6	< 0,5	< 0,5	0,6	0,6	< 0,5	< 0,5

Tableau 8. Fixation des haloanisoles du vin par le bouchon ; vin contaminé à 3 ng/L, bouteille de 150 cL.

Bouteille de 150 cL								
Temps	Vin contaminé à 3 ng/L - avec vide				Vin contaminé à 3 ng/L - sans vide			
(jours)	TCA	TeCA	TBA	PCA	TCA	TeCA	TBA	PCA
30	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
30	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
90	0,9	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
90	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

Tableau 9. Fixation des haloanisoles du vin par le bouchon ; vin contaminé à 10 ng/L, bouteille de 150 cL.

Bouteille de 150 cL								
Temps	Vin contaminé à 10 ng/L - avec vide				Vin contaminé à 10 ng/L - sans vide			
(jours)	TCA	TeCA	TBA	PCA	TCA	TeCA	TBA	PCA
30	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,8	< 0,5	< 0,5	< 0,5
30	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
60	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
90	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,5	1,0	0,7	< 0,5
90	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,3	0,8	0,9	< 0,5

Les caractéristiques de la matière liège du bouchon, tels que leur porosité ou leur densité, leur structure interne, sont des hypothèses à considérer pour cette fixation irrégulière.

La contamination des bouchons par une fixation des haloanisoles du vin contaminé à une concentration de 10 ng/L n'est pas très significative pour un temps de contact de 90 jours dans le cas de l'embouteillage sans vide, mais elle plus importante avec l'embouteillage sous vide.

Une explication sur une plus grande fixation des haloanisoles du vin aux bouchons avec l'embouteillage sans vide pourrait être l'existence d'une pression du vin sur le bouchon.

6. Discussion

Les présents résultats sur la migration du TCA dans le sens liège/vin viennent s'ajouter aux données connues et les compléter notamment avec les différents volumes de bouteilles.

Les essais de migration dans le sens vin/liège sont innovants et permettent d'apporter des réponses à des hypothèses.

Les conclusions de ce travail pourront également être utiles dans la détermination des causes dans des problématiques de déviations organoleptiques attribuées au TCA et la résolution des conflits.

La présente étude valide les conditions des tests de contrôles qualité des lots de bouchons vis à-vis du risque d'altération des vins des normes ISO 20752 [23] pour le dosage et ISO 22308-1 [24] pour le sensoriel.

Mais il apparait que l'équilibre des concentrations en TCA liège/vin est plus lent à s'établir en bouteilles avec des bouchons contaminés que les 24h lors des tests de macération. Cependant, il faut noter que les conditions d'extraction ne sont pas les mêmes. Pour les bouchons mises en place sur des bouteilles, la surface exposée est moins importante et le bouchon est comprimé.

7. Conclusions

Les présents résultats ont un impact certain sur les connaissances professionnelles et l'adoption de mesures préventives vis-à-vis de la présence de TCA dans les vins.

Ils contribuent à l'amélioration des connaissances pour l'interprofession vin/liège et nous apportons ici, des données et des idées importantes pour des évolutions et des travaux futurs.

Avec l'embouteillage sans vide, c'est-à-dire avec une pression interne résiduelle dans la bouteille, il est mis en évidence une fixation des haloanisoles du vin sur le bouchon plus importante qu'avec un bouchage sous vide. De même il est mis en évidence une migration plus importante du TCA du bouchon vers le vin.

Il semble donc, ce qui n'avait jamais été évoqué, que les conditions de mise en bouteilles influent sur les transferts de TCA.

Il est difficile d'établir une relation entre TCA total (ng/g), valeur obtenue par un extrait sur broyat, et TCA relargable (ng/L) car elle dépend de nombreux facteurs, par exemple la densité du liège, le contact liège/vin et la localisation du TCA dans le bouchon.

7.1. Bouchon contaminé / vin non contaminé

Les conclusions de cette étude sont nombreuses et sont les suivantes :

- Le TCA lorsqu'il est présent est parfois irrégulièrement répartis dans les bouchons.
- La migration du TCA du liège au vin est irrégulière.
- Avec un temps de contact de 60 jours, la teneur relargable en ng/L est toujours plus élevée dans le bouchon que dans le vin. C'est-à-dire que la migration n'est que partielle.
- Le TCA présent dans un bouchon ne peut migrer totalement dans le vin du fait de l'équilibre qui s'installe.
- La migration du liège au vin n'est pas statique mais se poursuit dans le temps.
- Le rapport des teneurs en TCA, (bas du bouchon)/(vin) pour les bouteilles de 37,5 cL, montre que du fait du petit volume, la concentration dans le vin est plus élevée que pour les bouteilles d'un volume plus grand alors que la lixiviation est identique. Donc la contamination du vin par le bouchon contaminé est plus importante pour des bouteilles de plus petits volumes. Cependant, cela ne veut pas dire que le taux de lixiviation des bouchons par le vin est différent, mais l'effet de dilution des composés extraits par un plus grand volume de vin est à considérer.
- -Il existe un effet du volume de la bouteille sur la concentration du TCA dans le vin ; ainsi la contamination est déjà significative sur l'état sensoriel du vin des bouteilles de 37,5 cL avec des

bouchons contenant une faible teneur en TCA. Donc les spécifications des bouchons devraient être différentes selon le volume des bouteilles.
- Il existe une influence du niveau de contamination initiale des bouchons sur la migration. La contamination du vin est d'autant plus rapide que la teneur dans le bouchon est élevée.
- Un bouchon faiblement contaminé a peu d'impact sur le vin lors d'un court temps de bouchage.
- Il existe une influence de la position du TCA dans le bouchon sur la migration vers le vin.
- Il existe une mobilité du TCA à l'intérieur même du bouchon.
- Il existe une influence des conditions de bouchage, pression interne, enfoncement du bouchon, remontées de vin sur roule par exemple, sur la migration.

7.2. Bouchon non contaminé / vin contaminé

Les conclusions de cette étude sont nombreuses et sont les suivantes :
- Le TCA contenu dans le vin peut se fixer lentement sur les bouchons en place sur les bouteilles.
- La fixation des quatre haloanisoles du vin par les bouchons a été constatée seulement en partie basse des bouchons.
- Il n'y a de fixation significative sur la partie basse des bouchons avec une contamination du vin en haloanisoles à une teneur de 3 ng/L.
- Pour une contamination du vin en haloanisoles de 10 ng/L, la fixation des haloanisoles est plus importante pour les bouteilles de 37,5 et 75 cL que pour les bouteilles de 150 cL.
- La fixation des haloanisoles du vin sur les bouchons est toujours plus importante avec un embouteillage sans vide dans l'espace de tête.
- La fixation des haloanisoles sur le liège n'est pas systématique. Elle n'est pas constatée sur tous les bouchons.
- La fixation du TCA du vin vers le bouchon est irrégulière selon les bouchons.
- La fixation sur le bouchon est plus importante pour le TCA que pour les autres haloanisoles pour lesquels elle est équivalente. La fixation est aussi influencée par les conditions de mise en bouteille.
- Dans cette étude, et ce même avec un temps de contact de 90 jours, il reste toujours plus d'haloanisoles dans le vin qu'il n'en est fixé sur le bouchon.
- Il existe une influence du niveau de contamination initiale du vin sur la fixation sur le bouchon. La fixation est plus importante si la contamination initiale du vin est plus élevée.

Si la teneur en ng/L est plus élevée dans le vin que dans le bouchon nous pouvons parler d'une contamination initiale du vin.

Si un vin qui contient déjà du TCA est en contact avec un bouchon contaminé, la conclusion est plus difficile puisque le TCA susceptible d'être dans le vin et celui extrait du bouchon peuvent se cumuler et ce en fonction de :
- La teneur du TCA initiale dans le bouchon.
- La teneur du TCA initiale dans le vin.

Dans le cas où le vin contient une faible teneur initiale de TCA, et où le bouchon contient également une faible teneur, chacune considérée séparément n'aurait pas d'effet sur le vin. Mais la somme des deux après migration du TCA du bouchon dans le vin abouti à une teneur perceptible. Mais comment conclure sur un lien de causalité avec un désordre sensoriel ? La teneur initiale du bouchon n'étant pas seule en mesure de conduire à une déviation sensorielle du vin et la seule teneur initiale du vin non plus.

Si à la mise en bouteille, le col des bouteilles est mouillé ou s'il y a des remontés de vin sur roule, les conclusions apportées peuvent être plus difficiles puisque les surfaces de contact augmentent et affectent les différentes parties du bouchon. Ceci est vrai qu'il s'agisse de la fixation des molécules sur le bouchon ou de leur lixiviation par le vin.

Une proposition de méthodologie analytique en cas de débat d'experts a donc été formulée. Les taux de migration et de fixation des molécules seraient plus correctement évalués avec l'utilisation de la méthodologie de travail proposée pour le prélèvement et l'analyse des bouchons et du vin, car elle limiterait le biais induit par les teneurs des composés situés soit à l'intérieur soit sur une extrémité du bouchon.

7.3. Suite des travaux

Ces premiers essais se poursuivent dans le temps pour obtenir des données plus complètes de la migration et de la fixation des molécules entre les deux milieux, le vin liquide et le bouchon solide.

Leur impact sur les pratiques professionnelles sera renforcé.

L'apport sur les pratiques expertales de gestion des conflits en sera encore amélioré.

La découpe finale des bouchons en 3 parties selon la méthodologie proposée ici sera nécessaire pour une meilleure appréciation des niveaux de contamination et donc une conclusion plus précise.

Dans ce travail et dans celui à venir nous essayons d'apporter des réponses à des questions qui se posent souvent, tels que :

Est-il possible que la teneur de TCA dans le vin soit plus importante que dans le bouchon ? Si oui après quelle durée ? Dans ce cas, il s'agit d'une contamination initiale du vin ou du bouchon ou d'un cumul des deux ?

Lorsque l'on trouve plus de TCA dans le vin que dans le bouchon, est-ce que tout le TCA du bouchon aurait été extrait vers le vin ?

Est-ce que l'équilibre des concentrations est atteint ? À partir de combien de temps de contact l'équilibre serait-il

atteint ? Quelle différence de temps d'équilibre y-a-t-il en fonction du sens de la migration (migration vin-bouchon ou migration bouchon-vin) ?

8. Références

1. H. R. Buser, C. Zanier, H. Tanner, J. Agric. Food Chem., 30 (2), 359-362 (1982).
2. CIPB – Code International des Pratiques Bouchonnières, version-7.1 (2020).
3. J.-M. Riboulet, Thèse de Doctorat de 3ième cycle en Œnologie-Ampélologie, Université de Bordeaux II (1982).
4. A. Maujean, P. Millery, H. Lemaresquier, Rev. Fr. Œnolog., 99, 55-59 (1985).
5. J.-M. Riboulet, C. Alegoët, Aspect Pratique du Bouchage des vins, Avenir Œnologie, 243 (1986).
6. J.-M. Riboulet, A. Bobé, Congrès Mondial du Liège, Lisbonne (2000).
7. M. Dumoulin, J.-M. Riboulet, Revue des Œnologues, 117 (2005).
8. M. Dumoulin, J-M. Riboulet, S. Barthas, L. Alves, XXXth OIV World Congress, Budapest (2007).
9. Method OIV-MA-AS315-16 Dosage du 2,4,6-trichloroanisole relargable dans le vin par les bouchons de liège « modifiée par la résolution OIV-OENO 623 (2018) qui corrige la résolution OIV-OENO 296 (2009) ».
10. M. A Sefton, R. F. Simpson, Aust. J. of Grape and Wine Res., 11, 226-240 (2005).
11. P. Lopes, J. Marques, T. Lopes, J. Lino, J. Coelho, C. Alves, I. Roseira, A. Mendes, M. Cabral, Am. J. Enol. Vitic., 62, 245–249 (2011).
12. A. M. A. Pintor, C. I. A. Ferreira, J. C. Pereira, P. Correia, S. P. Silva, V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho, R. A. R. Boaventura, Water Research 46(10), 3152-3166 (2012).
13. D. A. Barker, D. L. Capone, A. P. Pollnitz, H. J. McLean, I. L. Francis, H. Oakey, M. A. Sefton, Aust. J. of Grape and Wine Res. 7(1), 40-46 (2001).
14. M. Triaca, Thèse Docteur-Ingénieur, Université de Provence (1970).
15. J.-M. Riboulet, L. A. R. Alves, Method for analyzing a cork stopper for the presence of 2,4,6-trichloroanisole and device for performing the same, US Patent, US20150047414 A1.
16. J. Sanchez, J.-M Aracil, Bull. OIV, 71, 279-283 (1998).
17. A. Lagorce-Tachon, T. Karbowiak, D. Champion, R.D Gougeon, J.P. Bellat, Mat. & Design, 82, 148-154 (2015).
18. A. Lagorce-Tachon, S. Lequin, T. Karbowiak, J. M. Simon, R. D. Gougeon, J. P. Bellat, Revue des Œnologues, 154, 46-50 (2015).
19. J. Prescott, L. Norris, M. Kunst, S. Kim, Elsevier, 16, 345–349 (2004).
20. M. McKay, F. F. Bauer, V. Panzeri, A. Buica, Foods, 7, 176 (2018).
21. Guide n° 1 - Bouchage pour vins tranquilles sur bague plate unique, CE.T.I.E. Rev. I (2008).
22. EN 12726 : 2018 Emballage - Bague plate ayant un diamètre d'entrée de 18,5 mm pour bouchage liège et capsule témoin d'effraction.
23. ISO 20752 :2023 Bouchons en liège - Dosage du 2,4,6-trichloroanisole (TCA) relargable.
24. ISO 22308-1 :2021 Liège destiné aux produits de bouchage. Partie 1: Évaluation sensorielle - Méthodologie pour l'évaluation sensorielle par macération.