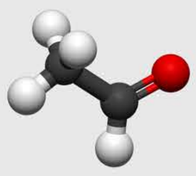
L'éthanal ou acétaldéhyde, molécule clef de la stabilité des vins

Adrien DEBAUD, Nicolas MARCHET, Caroline BONNEFOND, Daniel GRANÈS
adebaud@icv.fr - www.icv.fr
Groupe ICV, La Jasse de Maurin, 34970 Lattes, France

L'acétaldéhyde ou éthanal est une molécule présente dans les vins à des niveaux variables et qui joue un rôle clef dans la combinaison du SO_2. Or, ce qui importe avant tout en œnologie, c'est la fraction libre du SO_2 total, puisqu'elle seule joue un rôle anti-oxydant, ainsi que sa fraction moléculaire pour son rôle anti-microbien (dépendant du pH principalement, mais aussi de l'alcool et de la température). Par ailleurs la règlementation évolue vers une diminution des doses de sulfites dans les vins. On mesure alors que la maîtrise de l'éthanal devient un point essentiel en vinification, puis dans le pilotage de la protection des vins en élevage, lors des transferts, pendant et après le conditionnement.
Nos travaux portent sur l'amélioration des techniques de dosage, la validation d'un modèle prédictif de la combinaison avec le SO_2 et la compréhension des phénomènes de production et de consommation de l'éthanal.



ANALYSE DE L'ACETALDEHYDE ET EXPLOITATION D'UN MODELE PREDICTIF

Amélioration du protocole d'analyse

L'éthanal total (libre et complexé au SO_2) est oxydé quantitativement par le Nicotinamide Adénine Dinucléotide (NAD) en présence d'Aldéhyde Déshydrogénase (ALDH).
La quantité de NADH formée est proportionnelle à l'augmentation d'absorbance à 340 nm.

$$\underset{\text{Acétaldéhyde}}{CH_3COH} + NAD^+ + H_2O \xrightarrow{ALDH} \underset{\text{Acide acétique}}{CH_3COOH} + NADH + H^+$$

L'ICV a mis au point des méthodes originales de préparation et stabilisation des solutions d'étalonnage :

- Les étalons sont préparés à partir d'acétaldéhyde ammonia trimer trihydrate (N° CAS [58052-80-5]), une **poudre non volatile et non toxique**, contrairement à l'acétaldéhyde pur (sous forme liquide).
- La solution mère à 10 g/L d'acétaldéhyde est **stabilisée** par un ajout à 15g/L de SO_2. Elle est stable 1 mois à 2-8°C et utilisée pour la préparation hebdomadaire d'étalons sur une gamme de concentrations entre 25 et 150 mg/L.

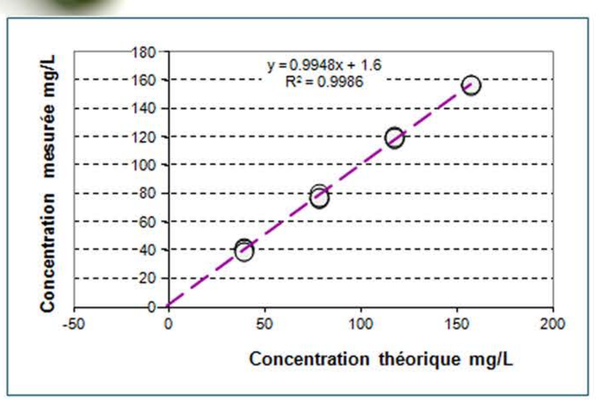


Figure 1 : contrôle de validation du protocole d'étalonnage (contrôle réalisé avec des solutions synthétiques)

Exploitation pour un modèle prédictif de combinaison du SO_2

Considérant dans un premier temps l'hypothèse que les seules variations de concentration en acétaldéhyde pouvaient expliquer, pour un niveau donné de SO_2 total, les variations de SO_2 libre, nous avons posé comme modèle l'équation :

$$[SO_2\ \text{Libre}] = a \times [SO_2\ \text{Total}] + b \times [\text{Ethanal}] + c$$

Les coefficients a, b et c ont été déterminés sur la base d'une régression linéaire simple entre le SO_2 libre calculé par le modèle et le SO_2 libre mesuré par l'analyse. Le coefficient de corrélation entre la valeur du modèle et celle de l'analyse, sur 528 échantillons dosés dans 3 laboratoires ICV différents utilisant le même mode opératoire, est égal à 0,94, indiquant que le **modèle est fidèle** et **rend compte de l'essentiel des relations entre les variables**. Afin de confirmer la justesse, nous avons appliqué le modèle dans 2 situations : vins de millésimes différents de ceux ayant servi à calculer les coefficients et ajouts dosés de SO_2 pour vérifier les valeurs de SO_2 libre obtenues.

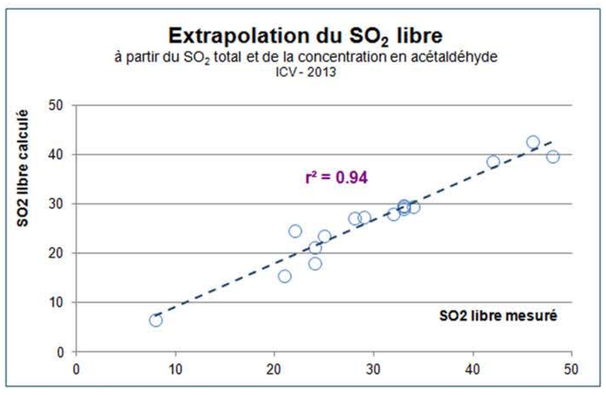


Figure 2 : validation du modèle par extrapolation à des vins d'autres millésimes

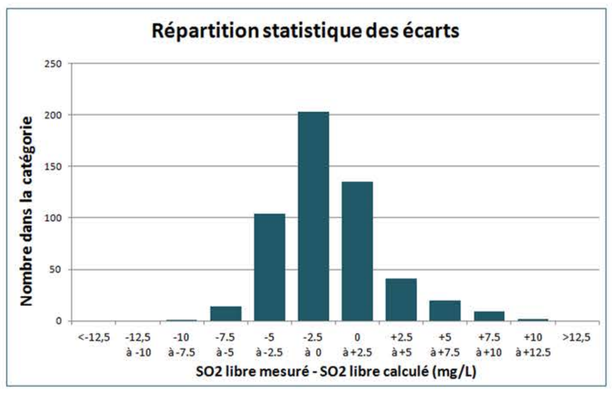


Figure 3 : validation des écarts entre valeur mesurée et valeur prédite par le modèle

Le modèle fonctionne tout à fait convenablement sur des vins d'autres millésimes comme le montre la figure 2 construite sur 15 analyses différentes. On ne pourra de toute façon être plus juste que ce que nous permet l'incertitude de chacune des mesures : en combinant celles sur l'acétaldéhyde et celle sur le SO_2 total, on arrive à une incertitude de ± 14 mg/L sur la prédiction du SO_2 libre.

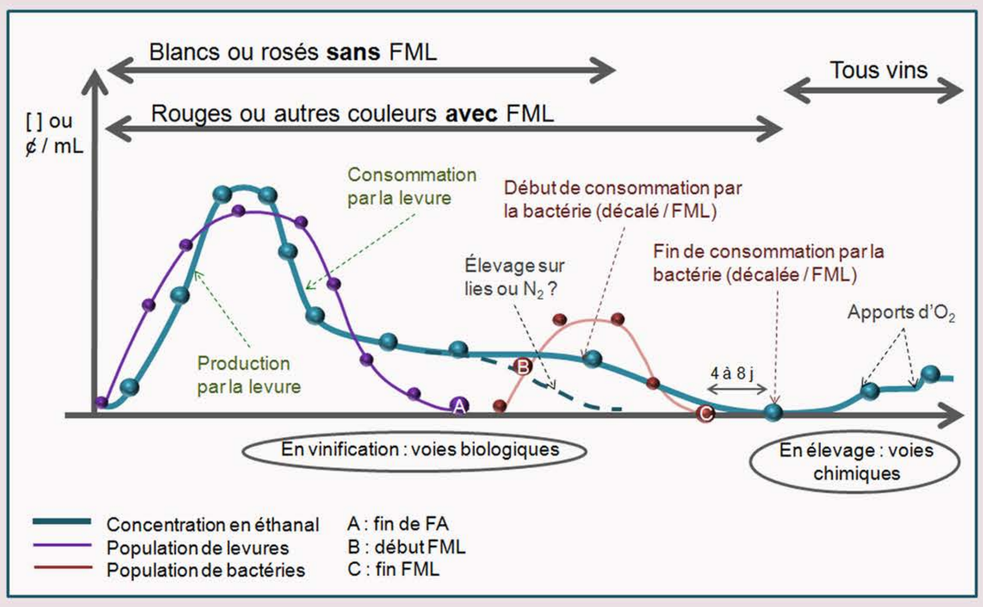
Une mesure des écarts entre le SO_2 libre mesuré et celui calculé, sur les 528 vins ayant servi à construire le modèle, confirme d'ailleurs la bonne précision du calcul : comme le montre la figure 3, sur 91% des échantillons la valeur de SO_2 prédite est égale à la valeur mesurée ± 5 mg/L.

L'intérêt du modèle est triple :

- **il permet de mieux choisir la dose de SO_2 à ajouter pour atteindre un objectif de SO_2 libre, dès lors qu'il n'y a pas de SO_2 libre mesurable,**
- **il estime la part d'éthanal libre permettant ainsi de mettre en œuvre des actions de réduction de cette fraction,**
- **il confirme que les variations de concentration des autres "pièges à SO_2" comme l'acide pyruvique par exemple, jouent très probablement et statistiquement parlant, un rôle secondaire.**

CONCENTRATION EN ETHANAL AU COURS DU CYCLE DE VIE DU VIN

Il existe deux voies de production de l'éthanal. La principale est **biologique** et est active pendant la fermentation alcoolique (FA) lorsque la levure produit de l'éthanal lors de la glycolyse.
La seconde fait appel, sur vin fini, aux **oxydations** en cascade des polyphénols par l'oxygène, aboutissant à l'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde par H_2O_2.



Production et consommation de l'éthanal par la levure

Jusqu'à mi-FA, la teneur en éthanal augmente puis décroît. La quantité résiduelle en fin de FA dépend principalement de la **souche de levure** et du **niveau de SO_2 ajouté avant FA**.

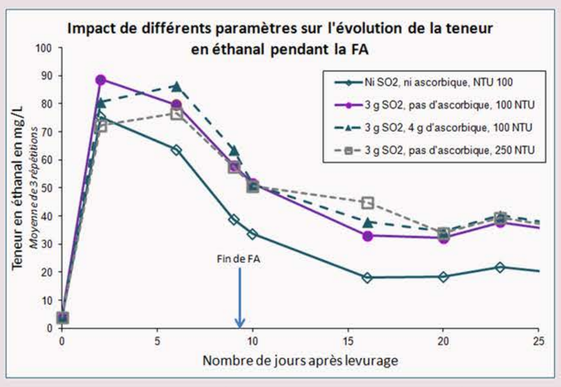


Figure 4 : variabilité de la concentration en éthanal pendant la fermentation alccolique

La figure 4 montre qu'un ajout de 3 g/hL de SO_2 avant FA entraîne une augmentation de 20 mg/L d'éthanal en fin de FA (levure ICV K1M®, fermenteurs de 1L d'un jus de chardonnay, moyenne de 3 répétitions). L'ajout d'acide ascorbique ou la variation de la turbidité avant levurage n'induisent pas d'effet sur la valeur finale. D'autres facteurs peuvent jouer également: carence dans la nutrition azotée, température de FA basse, pH bas.
Maîtriser la quantité totale de SO_2 et la fractionner, choisir une levure fortement consommatrice et maintenir sa population en bon état physiologique, permet d'obtenir en fin de FA moins de SO_2 total, puis un taux de combinaison plus faible lors du sulfitage.
La production d'éthanal, sur vin fini, se fait par voie chimique lors d'apports courts et intenses, ou longs et modérés d'oxygène. La production par cette voie se situe en général en dessous de 20 mg/L. Le **pilotage de l'O_2** et la **maîtrise de l'inertage** revêtent alors une importance majeure.

Consommation par les bactéries lactiques

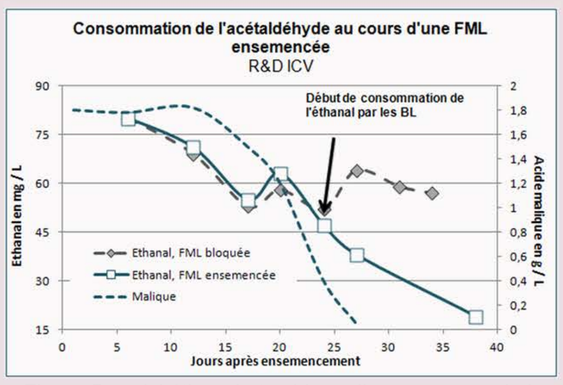


Figure 5 : suivi éthanal et acide malique au cours de la FML (ICV 2012)

Les bactéries lactiques *Oenococcus oeni* réduisent l'éthanal (libre, ou combiné au SO_2) en éthanol au cours de la FML.
Sur nos essais (figure 5), la baisse de la teneur en éthanal est décalée par rapport à l'initiation de la dégradation du malique et se poursuit quelques jours après la fin de la FML. Ce décalage varie entre 3 et 10 jours. Pour d'autres combinants tels le pyruvate et le α-cétoglutarate, il en est de même. Ainsi, en l'absence de risque micro-biologique majeur, la stratégie de **suivi de consommation de l'éthanal**, complétée par un **sulfitage différé** garantissent un taux de combinaison le plus faible possible.

D'autres voies de consommation ?

Nous avons testé sur 2 vins rouges et 2 vins blancs de 2012 et 2013, les possibilités de diminuer, en absence de SO_2, la teneur en éthanal, en ajoutant différents intrants : bois, tanins, lies fraîches, glutathion, levures sèches inactivées (LSI), aux doses recommandées ou à des doses 5 à 10 fois supérieures.

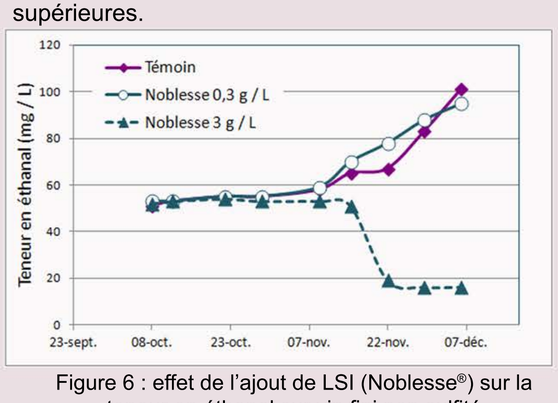


Figure 6 : effet de l'ajout de LSI (Noblesse®) sur la teneur en éthanal sur vin fini non sulfité

Nos essais ne montrent aucune diminution de l'éthanal lorsque ces produits sont ajoutés aux doses usuelles.
Seul l'ajout de LSI (Noblesse®) à 300 g/hL (dose recommandée = 30 g/hL) s'accompagne d'une diminution de l'éthanal intervenant à partir d'un à deux mois environ (figure 6), laissant supposer que **l'élevage sur lies**, sans sulfitage préalable, pourrait être une voie de consommation à explorer.

Article complet et bibliographie sur
WWW.ICV.FR