

## CONTRIBUTION A L'ETUDE DES « GOÛTS DE LUMIERE » DANS LE VIN DE CHAMPAGNE (\*)

### I. — ASPECTS ANALYTIQUES — DOSAGE DES MERCAPTANS ET DES THIOLS DANS LES VINS

B. HAYE, A. MAUJEAN, C. JACQUEMIN et M. FEUILLAT

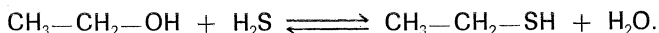
Laboratoire de Biochimie et d'Œnologie U. E. R. Sciences  
51062 Reims-Cedex (France)

#### INTRODUCTION

Plusieurs accidents appelés « goûts de lumière » ou « goûts de réduit » ont été observés dans des vins blancs au cours de ces dernières années. Parmi les différentes causes possibles, peuvent être retenues d'une part une exposition excessive des bouteilles à la lumière, d'autre part une modification du pouvoir filtrant du verre des bouteilles, enfin, l'évolution des techniques de vinification. Dans la première partie de ce travail nous nous sommes proposés de mettre au point une méthode de dosage des « goûts de lumière » et de l'utiliser pour tester différents moyens de prévention.

Il est généralement admis que l'apparition de « goûts de lumière » ou de « goûts de réduit » est en relation avec la formation de mercaptan et d'hydrogène sulfuré. En effet, il a été montré dans le lait (PATTON et *al.*, 1956, PARKS, 1967) et la bière (WAINWRIGHT, 1972), que l'apparition de ces composés pouvait trouver son origine dans des réactions initiées photochimiquement.

Les lumières solaire, incandescente ou fluorescente sont des catalyseurs efficaces pour la formation de mauvaises odeurs. En ce qui concerne les vins, l'hypothèse la plus répandue est que le « goût de lumière » résulte de la réaction de l'hydrogène sulfuré avec l'éthanol selon la réaction suivante (LEMPERLE 1970).



L'éthyl-mercaptan produit est volatil ( $E_{b_{760}} 37^\circ\text{C}$ ), d'odeur nauséabonde, et s'élimine difficilement même par forte aération.

(\*) Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un contrat avec le Comité Interprofessionnel du Vin de Champagne.

Par oxydation l'éthyl-mercaptan peut donner un diéthylsulfure selon la réaction :



Le diéthylsulfure est un composé moins volatil ( $E_{b760}$  154°C) mais tout aussi nauséabond.

Nous avons adapté aux vins la méthode d'ELLMAN (1969) pour le dosage des groupements thiols.

## PARTIE EXPERIMENTALE.

### Dosage des groupements thiols (SH) dans un vin.

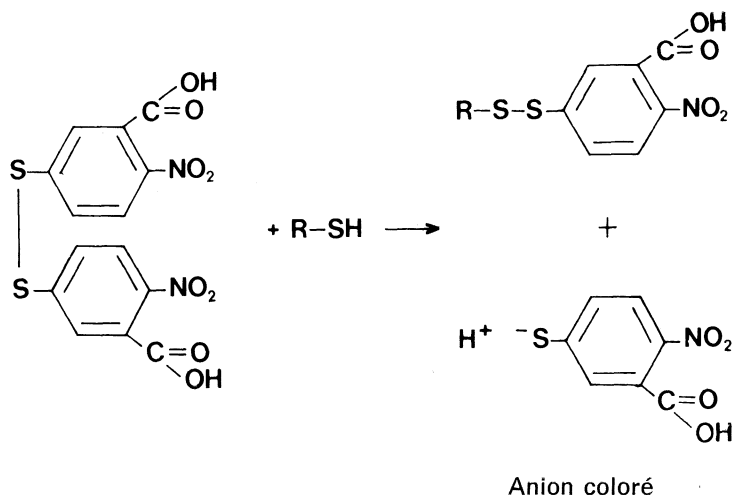
Les groupements SH présents dans un vin peuvent venir de composés non volatils (acide aminé sulfuré = cystéine et protéines) ou de composés volatils (mercaptan).

Pour que le groupement SH soit dosable directement il faut qu'il reste libre et ne soit pas impliqué dans une liaison covalente du type liaison disulfure S—S.

### Principe

On utilise le fait que le D.T.N.B. (l'acide 5—5' dithiobis-nitrobenzoïque) réagit sur les groupements thiols en donnant l'anion coloré de l'acide thiol—5 nitro—2 benzoïque.

La réaction est la suivante :



Cette réaction est stoechiométrique; la coloration est proportionnelle à la quantité de groupements SH présents et absorbe à la longueur d'onde de 412 nm.

## Mode opératoire

On effectue dans un premier temps la courbe d'étalonnage du spectrophotomètre utilisé à l'aide d'une solution de glutathion réduit  $10^{-4}$  M (GSH) dans le tampon phosphate pH 6,8 0,2 M.

Par ailleurs on prépare le réactif D.T.N.B. : 36 mg pour 100 ml de tampon.

**TABEAU I**

**Etablissement de la gamme étalon et dosage dans le vin des SH totaux**

	Etablissement de la gamme étalon					Dosage dans le vin
	0	1	2	3	4	0
Solution de GSH $10^{-4}$ M (ml)	0	1	2	3	4	0
Vin (ml)	0	0	0	0	0	0,2
Tampon phosphate pH 6,8 (ml)	5	4	3	2	1	4,8
Solution de D.T.N.B. (ml)	5	5	5	5	5	5

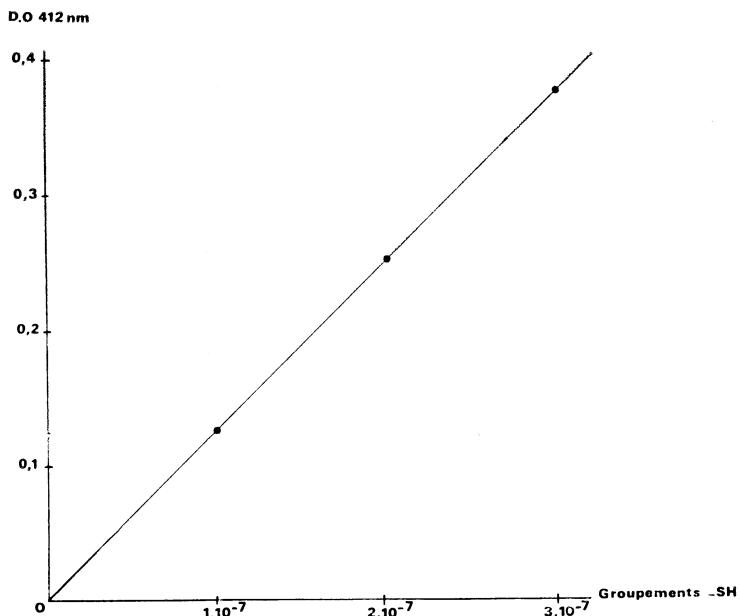


Fig. 1. — Courbe d'étalonnage des groupes thiols avec une solution de glutathion réduit ( $10^{-4}$  M) et le réactif d'ELLMAN (D.T.N.B.)

Le dosage est effectué sur 0,2 ou 0,3 ml de vin selon le protocole suivant (tableau I).

On attend 10 minutes et on mesure la densité optique à 412 nm.

La figure 1 représente une courbe d'étalonnage caractéristique.

Le tableau II rassemble les résultats obtenus pour des vins de champagne après prise de mousse, fournis par 15 maisons de Champagne différentes et s'échelonnant de 1971 à 1976.

**TABLEAU II**

**Dosage des groupements SH totaux ( $10^{-4}$  par litre) dans un échantillonnage statistiquement représentatif de vins de Champagne après prise de mousse.**

Echantillons	(SH)	Echantillons	(SH)	Echantillons	(SH)
1	6,66	14	11,54	27	8,88
2	4,66	15	12,48	28	8,21
3	6,10	16	6,17	29	6,79
4	5,99	17	6,21	30	6,94
5	5,10	18	9,38	31	6,12
6	8,04	19	9,23	32	6,30
7	7,10	20	13,32	33	6,23
8	5,66	21	6,23	34	7,81
9	6,66	22	6,08	35	7,68
10	8,54	23	6,34	36	9,99
12	7,21	24	6,92	37	4,99
13	12,76	25	7,41		
14	9,93	26	7,81		

De ces résultats, il apparaît que la valeur moyenne en groupements SH ( $10^{-4}$  par litre) est de  $7,66 \pm 0,35$ .

Nous avons remarqué que les vins ayant un taux de groupements SH élevé (échantillon n° 20) présentaient à la dégustation un goût de « réduit » et il importait à ce niveau de préciser la part des groupements thiols volatils.

Dans ce but nous avons réalisé une étude cinétique d'apparition des groupements SH totaux et volatils par irradiation en lumières visible et ultraviolette.

Les conditions d'exposition des bouteilles à la lumière étaient les suivantes :

**Source visible** (placée à 25 cm des bouteilles) — Tube néon Philips TL<sub>33</sub> (20 watts) Blanc super (68 cm); T = 4200°K R<sub>g</sub> = 66

La figure 2 montre la courbe de répartition spectrale des tubes TL<sub>33</sub>.

Il convient de signaler que les tubes néon classiques émettent tous de la lumière au-dessous de 400 nm c'est-à-dire dans la zone où les bouteilles standard 75 sont largement transparentes.

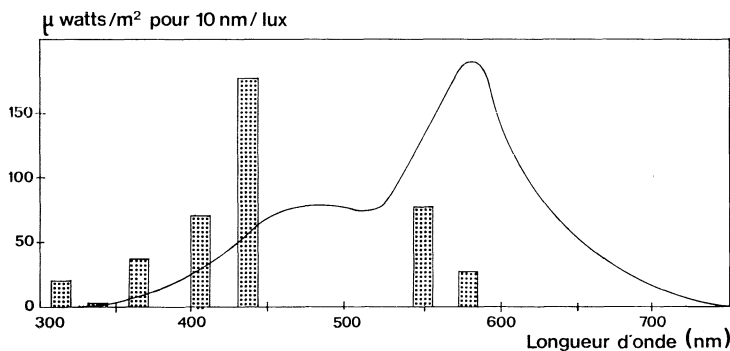


Fig. 2. — Courbe de répartition spectrale de l'émission lumineuse des tubes TL 33.

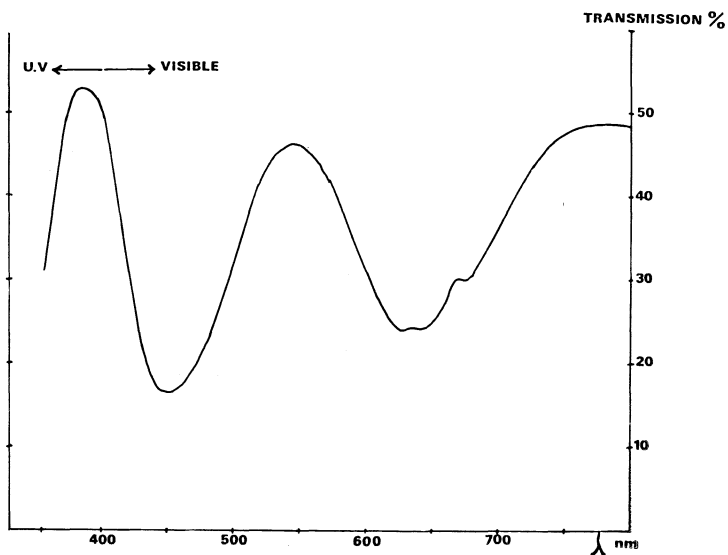


Fig. 3. — Pourcentages de transmission en fonction de la longueur d'onde des bouteilles « standard » de type champenoise.

**Source U.V.** (placée à 10 cm des bouteilles). Tube Philips 90 cm TUV 30 watts; 466 raies dont 197 dans le visible 400 à 750 nm; 65 dans le proche I.R. 750 à 2000 nm; 204 dans l'U.V. 200 à 400; répartition énergétique des bandes : 200 - 280 nm 39 p. 100; 280 - 315 nm 90 p. 100; 315 - 400 nm 75 p. 100.

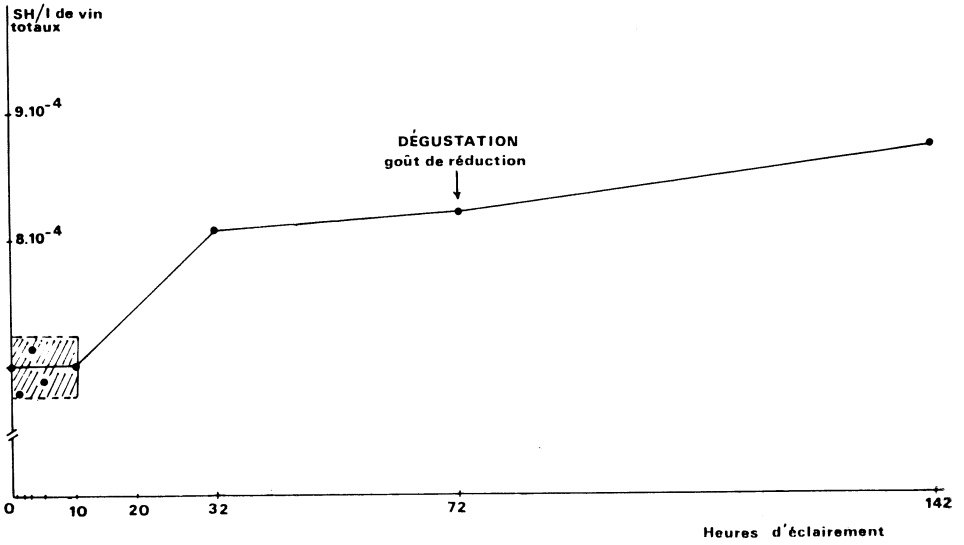


Fig. 4. — Cinétique d'apparition des groupements SH totaux dans le vin de champagne en fonction du temps d'éclairéement dans des bouteilles « standard ».

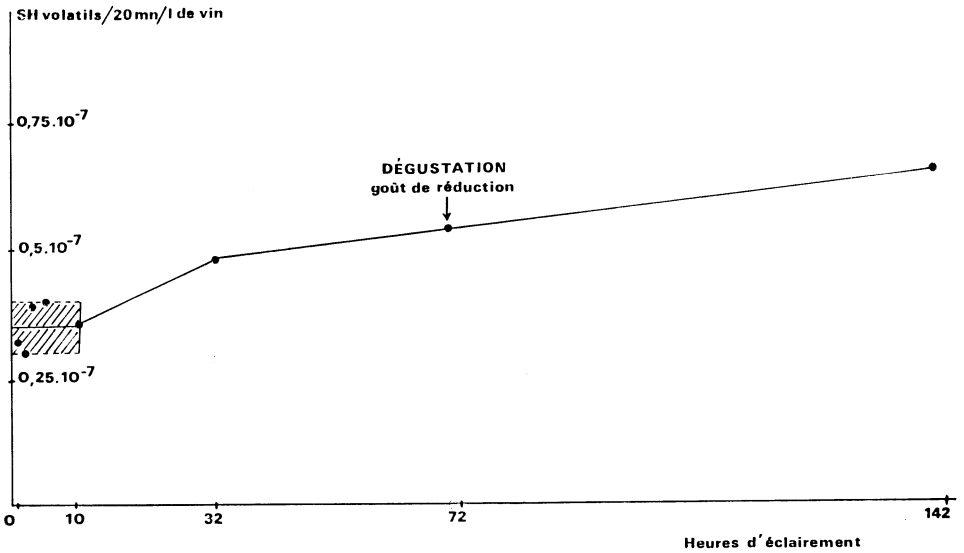


Fig. 5. — Cinétique d'apparition des groupements SH volatils dans les vins de champagne en fonction du temps d'éclairéement dans les bouteilles « standard ».

Les vins irradiés étaient contenus dans des bouteilles « champenoises » standard dont les caractéristiques de transmission de la lumière ont été préalablement déterminées (fig. 3). Les temps de réaction ont varié de 1 heure à 142 heures. Les figures 4 et 5 montrent les cinétiques d'apparition des groupements thiols totaux et volatils.

En ce qui concerne le dosage des groupements thiols volatils nous avons mis au point un appareillage, qui permet une comparaison rigoureuse entre les différents échantillons (fig. 6).

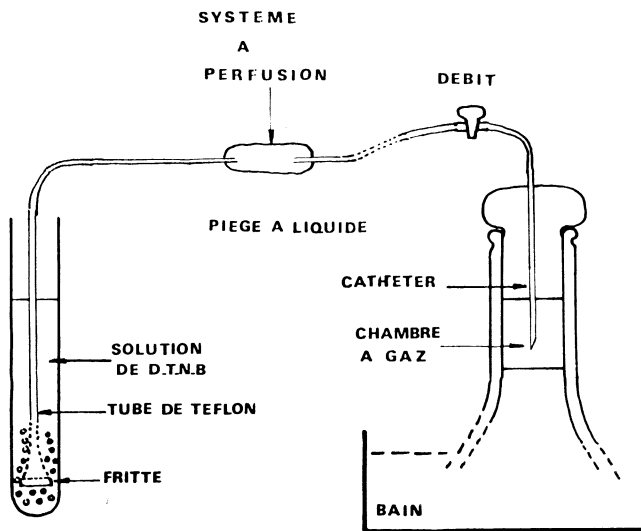


Fig. 6. — Système de montage pour le dosage des thiols volatils.

Le bouchon de la bouteille est traversé par un cathéter relié par l'intermédiaire d'un robinet à un système de perfusion; ce dernier possède à son extrémité un tube de polyéthylène percé d'un grand nombre de petits trous, lequel est plongé dans la solution du réactif spécifique de dosage (D.T.N.B.). Il est nécessaire, d'avoir une surface de contact la plus importante possible entre les petites bulles et la solution; il est tout aussi important de dégazer pendant un temps contrôlé et constant (10 minutes à 50°C.). Toutes les mesures de densités optiques ont été effectuées après avoir ramené le pH du réactif à 6,8 avec un volume connu de soude N. Les densités optiques ont été corrigées du facteur de dilution et mesurées à temps constant.

La comparaison des figures 4 et 5 fait apparaître que les groupements thiols volatils ne représentent qu'une faible proportion des mercaptans totaux; en outre, il est intéressant de remarquer le parallélisme d'évolution des deux cinétiques.

Cette observation nous a permis, dans la suite de l'étude, de limiter nos mesures à celles des groupements thiols totaux.

Les courbes montrent qu'il existe dans les conditions d'éclairement utilisées une phase de latence de 10 heures environ, à la température de 20°C, avant l'augmentation significative des groupements SH pour l'échantillon irradié \*. Nous avons constaté que la température seule ne provoque pas l'augmentation des groupements thiols; cependant son influence sur la cinétique est importante (fig. 7).

A ce stade de l'étude il était essentiel d'établir une corrélation entre l'accroissement des groupements SH et la qualité organoleptique.

**TABLEAU III**  
**Comparaison entre l'analyse quantitative des groupements SH et la dégustation \***

Echantillon	Nombre de groupements SH totaux (10—4 par litre)	Note du 1 <sup>er</sup> dégustateur	Note du 2 <sup>e</sup> dégustateur	Moyenne des 2 notes
1	5,06	5	8	6,5
2	4,93	10	10	10
3	5,25	3	8	5,5
4	4,96	8 ou 10	7	7,5 ou 8,5
5	4,86	10	10	10
6	4,99	10	10	10
7	6,66	5	1	3
8	5,29	0	3	1,5
9	5,73	10	7	8,5
10	5,06	10	6	8
11	7,19	0	0	0
12	6,42	3	2	2,5
13	6,66	8	7	7,5
14	5,19	5	10	7,5
15	6,19	0	1	0,5
16	5,39	5	8	6,5
17	5,63	6	8	7
18	5,16	5	8	6,5
19	6,96	0	1	0,5
20	5,99	5	2	3,5
21	6,19		2	2,5
22	5,12	10	7	8,5
23	7,05	pas fait	3	
24	5,83	»	3	
25	6,29	»	2	
26	5,12	»	5	

\* 0 représente le vin le plus « touché ».  
10 représente un vin non « touché ».



**TABLEAU IV**  
**Comparaison entre l'analyse quantitative des groupements**  
**SH et la dégustation par 9 dégustateurs.**

N° de l'échantillon	Teneur en SH (10 <sup>-4</sup> par litre)	1 <sup>er</sup>	2 <sup>ème</sup>	3 <sup>ème</sup>	4 <sup>ème</sup>	5 <sup>ème</sup>	6 <sup>ème</sup>	7 <sup>ème</sup>	8 <sup>ème</sup>	9 <sup>ème</sup>	Moyenne des notes attribuées
2	4,93	8	6	9	6	8	4	6	10	4	6,8
6	4,99	6	4	9	4	5	6	7	4	6	5,7
11	7,19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	6,42	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1,9

0 représente le vin le plus « touché ».  
 10 représente un vin non « touché ».

A cet effet, nous avons comparé les résultats de dosage des groupements thiols de différents vins aux notes données par des dégustateurs qualifiés (tableaux III et IV).

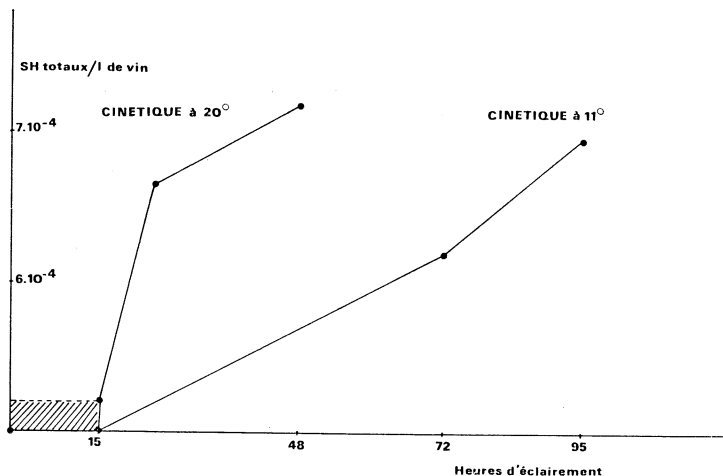


Fig. 7. — Influence de la température sur la cinétique d'apparition des groupements SH totaux dans le vin de champagne en fonction du temps d'éclaircissement dans des bouteilles « standard ».

L'analyse comparative montre à l'évidence une bonne concordance entre la concentration en groupements thiols et l'appréciation gustative. Cette concordance est d'autant plus remarquable que dans un milieu aussi complexe que le vin une interférence avec les sulfites et l'anhydride sulfureux n'est pas à exclure dans le dosage des groupements thiols.

En effet les vins utilisés pour ces expériences contenaient des valeurs en  $\text{SO}_2$  libre de l'ordre de 1 à 2 mg par litre.

Une expérimentation complémentaire nous a permis de montrer que pour cette zone de concentrations en  $\text{SO}_2$ , l'interférence avec le dosage des groupements SH était de l'ordre de  $10^{-4}$  SH par litre.

Pour les vins contenant des concentrations supérieures en  $\text{SO}_2$  libre, il convient, avant d'effectuer le dosage des groupements SH, de combiner le  $\text{SO}_2$  avec l'acétaldéhyde.

Cette interférence modifie le niveau de base des groupements SH mais ne modifie pas les variations obtenues avant et après éclaircissement.

En conclusion, dans ce travail, nous décrivons une méthode quantitative de dosage des « goûts de lumière », utilisable pour tester des moyens de prévention de « l'accident ». Dans un deuxième article nous mettrons en évidence l'importance de la relation entre l'évolution du goût de lumière et le potentiel d'oxydo-réduction d'un vin de champagne.

Le troisième mémoire traitera des moyens de prévention.

L'intervalle de confiance de la méthode est de  $0,2 \times 10^{-4}$  SH par litre. Cet intervalle a été porté sur les courbes.

## RESUMÉ

Plusieurs accidents appelés « goûts de lumière » ou « goûts de réduit » ont été observés dans les vins de champagne au cours de ces dernières années.

Dans ce travail, nous avons mis au point une méthode d'appréciation de ces goûts par dosage des groupements thiols ou mercaptans dans les vins.

L'analyse comparative montre une bonne concordance entre la concentration en groupements thiols et l'appréciation gustative.

## SUMMARY

For some years, accidents called « light tastes » or « reduced tastes » have been occur in Champagne wines ; a method for thiols and mercaptans determination in wines is described ; comparison between determination and tasting shows a good correlation.

## ZUSAMMENFASSUNG

Im Verlaufe der letzten Jahre traten bei Champagner — Weinen verschiedentlich Faelle von Boeckser auf. Die vorlie — gende Arbeit beschreibt eine Methode, die es erlaubt, diese Fehler durch Bestimmung der Thiol- oder Mercaptan-Verbindungen in den Weinen abzuschätzen. Die vergleichende Untersuchung zeigt eine gute Uebereinstimmung zwischen der Konzentration eines Weines an Thiol-Verbindungen und seiner degustativen Bewertung.

## RESUMEN

En el transcurso de estos últimos años, se han observado en los vinos de **Champagne** varios accidentes, llamados « gustos de luz », « gustos de reducido ».

En este trabajo, hemos determinado un metodo de apreciación de estos « gustos » por dosificación de los grupos tiols mercaptans en los vinos.

El analisis comparativo muestra una buena concordancia entre la concentración en grupos tiol y la apreciacion gustativa.

## RIASSUNTO

Parecchi incidenti chiamati « sapore di luce », sapore di « ridotto », sono stati osservati nei vini di Champagne, durante quest'ultimi anni.

In questo lavoro, abbiamo messo a punto un metodo di valutazione di questi sapori di luce, con un dosaggio degli ordinamenti thiols o Mercaptani nei vini.

L'analisi comparativa indica una buona concordanza tra la concentrazione in ordinamenti Thiols e l'apprezzamento gustativo.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ELLEMAN G.L., 1969. Tissue sulfhydryl groups. *Arch. Biochem. Biophys*, **82**, 70-77.
- LEMPERLE, 1970. Les goûts de « Bock » dans les vins — leur formation, leur élimination. *Les vins d'Alsace*, **4**, 61-63.
- PARKS O.W., 1967. Symposium on Foods : Chemistry and Physiology of flavors. The Avi Publishing Company Inc. Schultz H.W. Editeur, Westport, Connecticut.
- PATTON S., FORSS D.A. et DAY E.A., 1956. Methyl/sulfide and the flavor of milk. *J. Dairy Sci.*, **39**, 1469-1470.
- WAINWRIGHT T., 1972. *Brew. Dig.*, **47**, (7), 78.