

# Étude de la migration du 2,4,6-TCA dans les vins tranquilles

## Application aux bouchons technologiques en liège

Alain Bobé

Pure Environnement – Perpignan – France.



Extrait de la Revue  
des Œnologues n° 133  
[www.oeno.tm.fr](http://www.oeno.tm.fr)

### Introduction

En 2004, une étude comparative sur les teneurs et l'homogénéité en 2,4,6-trichloroanisole (TCA) de différents obturateurs en liège du marché dont les bouchons naturels, les bouchons techniques et les bouchons technologiques a été publiée (1). Elle a montré que les bouchons technologiques se différenciaient des autres par une très grande homogénéité au sein d'un même lot de production. Cette remarquable homogénéité permet une évaluation de la qualité réellement performante du bouchon en dosant la quantité de TCA relargable.

Les résultats présentés ci-dessous décrivent plus précisément les caractéristiques de migration du TCA des bouchons

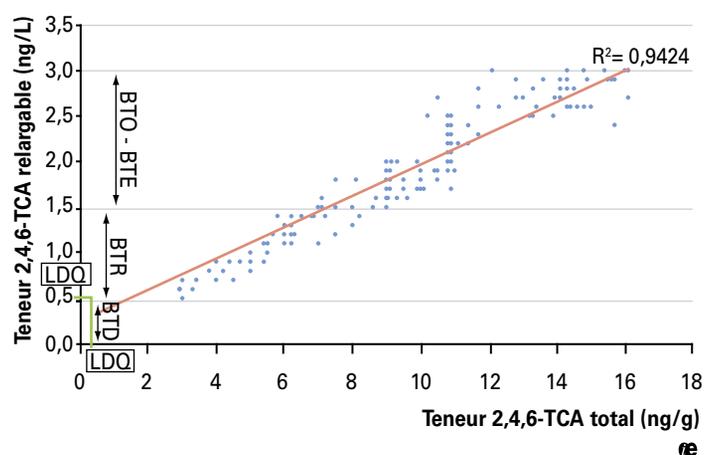
technologiques des sociétés Sabaté et Œneo Bouchage : taux de migration et cinétiques de migrations en conditions réelles.

Cette étude a également été l'occasion de comparer les résultats obtenus entre TCA total et TCA relargable du bouchon afin de bien connaître les taux de migration qui sont indispensables pour une bonne interprétation des résultats dans le cadre d'expertises.

### Corrélation entre TCA total et TCA relargable de bouchons avant mise en bouteille

Les analyses sont réalisées sur différents lots de bouchons BTD, BTR, BTE et BTO pour mesurer, soit le TCA total (ng/g), soit le TCA relargable (ng/L) du

■ **Figure 1 : Corrélation entre TCA total et TCA relargable de bouchons technologiques neufs.**



bouchon. La teneur en TCA total (ng/g) présent dans l'obturateur est mesurée après broyage du bouchon, extraction par un solvant organique et analyse par dilution isotopique en chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à la spectrométrie de masse (SM) en mode fragmentométrique (SIM).

La teneur en TCA relargable (ng/L) du bouchon est mesurée par headspace (HS) – micro extraction en phase solide (SPME) – chromatographie en phase gazeuse (CPG) – spectrométrie de masse (SM) en mode fragmentométrique (SIM) (dilution isotopique) sur macérât. La macération de bouchon est effectuée pendant 24 heures à température ambiante dans un liquide simulateur (solution hydro-éthanolique à 12 % vol. acidifié à pH 3,6) (méthodes disponibles sur demande).

La **figure 1** montre une corrélation satisfaisante entre le TCA total (ng/g) et le TCA relargable (ng/L) des différents types de bouchons technologiques neufs. Le coefficient de corrélation est de 0,947. Pour ces types de bouchons, la quantité de TCA susceptible d'être relarguée est faible. Elle est évaluée à 3,8 % du TCA total avec une bonne homogénéité (écart-type de  $\pm 0,5$  %).

### Détermination du taux de migration en conditions réelles

L'objectif de cette étude est de quantifier les taux de migration du TCA des bouchons vers les vins en conditions réelles.

Les analyses de vins tranquilles (rouge, blanc et rosé) et des bouchons technologiques correspondants ont été réalisées sur plus

■ **Tableau 1 : Évolution de la gamme de bouchons technologiques d'Œneo Bouchage.**

Marque commerciale	Symbole	Mise en marché	Contrôle TCA relargable	Commentaires
Altec®	BTA	1995	Sans garantie	Absence de traitement de farine de liège
Original	BTO	2001	TCA $\leq$ 3,0 ng/L	Absence de traitement de farine de liège
Évolution	BTE	2003	TCA $\leq$ 3,0 ng/L	Absence de traitement de farine de liège
Référence	BTR	2005	TCA $\leq$ 1,5 ng/L	Procédé de nettoyage du liège par la vapeur (Revtech)
Diam®	BTD	2005	TCA $\leq$ LDQ (LDQ = 0,5 ng/L)	Procédé d'extraction au CO <sub>2</sub> supercritique (Diamant - Brevet EP 1216123B1 en partenariat avec le CEA)

de 200 bouteilles du marché (mises en bouteilles supérieures à 12 mois).

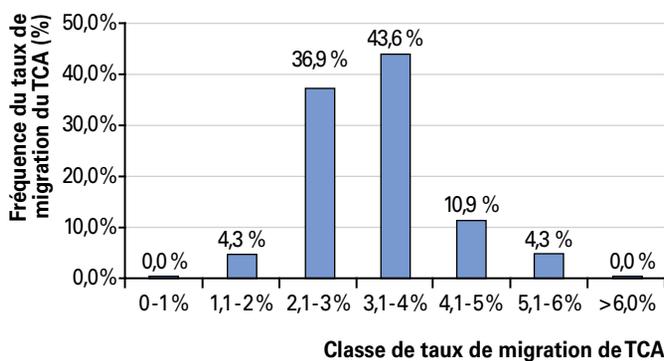
Le principe du dosage du TCA total présent dans l'obturateur est décrit dans le paragraphe précédent. La technique de dosage du 2,4,6-trichloroanisole dans les échantillons de vins correspondants est l'headspace (HS) – micro extraction en phase solide (SPME) – chromatographie en phase gazeuse (CPG) – spectrométrie de masse (SM) en mode fragmentométrique (SIM) (dilution isotopique).

Les teneurs mesurées en TCA total des bouchons sont comprises dans une gamme de  $\leq 5,0$  à 213,2 ng/bouchon. Les teneurs en TCA du vin mesurées sont comprises dans une gamme de  $\leq 0,3$  à 9,1 ng/bouteille (bouteille de 750 mL).

La **figure 2** permet de visualiser qu'en conditions réelles d'utilisation, la migration du TCA des bouchons technologiques est

■ **Figure 2: Taux de migration du TCA du bouchon technologique vers le vin (plus de 200 bouteilles et bouchons correspondants analysés).**

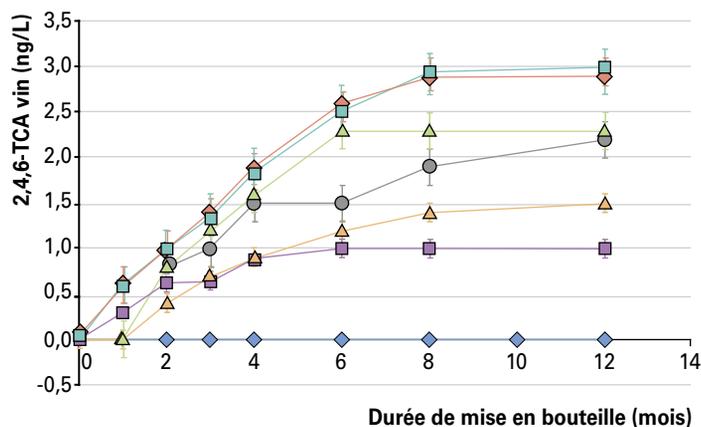
Taux migration moyen : 3,3%      Taux migration – minimal : 1,7%  
Taux migration – écart-type : 0,8%      Taux migration – maximale : 5,5%



oe

■ **Figure 3: Suivi de l'apparition du TCA relargué par le bouchon dans le vin en fonction du temps.**

■ BTE TCA rel = 3,0 ng/L\*      ▲ BTR TCA rel = 1,5 ng/L\*  
◆ BTO TCA rel = 3,0 ng/L\*      ■ BTR TCA rel = 1,0 ng/L\*  
▲ BTE TCA rel = 2,3 ng/L\*      ◆ BTD TCA rel  $\leq 0,2$  ng/L\*  
● BTO TCA rel = 2,3 ng/L\*



\*Teneurs en TCA relargable sur bouchons neufs.

oe

faible avec un taux de migration moyen de 3,3 % et ce taux est équivalent au taux de relargage moyen sur bouchons neufs, évalué à 3,8 % ( $\pm 0,5$  %).

Elle montre également que la migration est homogène d'un bouchon à l'autre, avec un écart-type de  $\pm 0,8$  %. Les taux de migration minimal et maximal, observés lors de cette étude, sont respectivement de 1,7 et 5,5 %. Cette homogénéité du taux de migration démontre qu'il existe une corrélation entre le TCA total de l'obturateur et la contamination en TCA des vins correspondants.

Pour les bouchons en liège naturel, le dosage du TCA total présent dans les obturateurs n'est pas corrélé avec l'apparition d'une déviation dans le vin (2). En d'autres termes, deux bouchons naturels ayant la même quantité de TCA total peuvent entraîner des quantités de TCA différentes dans le vin en bouteille. Les taux de migration varient dans une fourchette allant de 10 % à plus de 35 % du TCA total avec une corrélation non étroite entre le TCA total et le TCA présent dans le vin en bouteille.

### Détermination des cinétiques de migration du TCA en conditions réelles

L'objectif de cette étude est d'analyser l'évolution dans le temps, en conditions réelles, de la teneur en TCA de différents types de vins (position couchée) bouchés par les différents types de bouchons (BTO – BTE – BTR – BTD) avec des teneurs en TCA relargables variables ( $\leq 0,2$  ng/L à 3,0 ng/L). La température de stockage des bouteilles est contrôlée et comprise entre 18 et 25 °C.

Avant mise en bouteille, les teneurs en TCA relargable des bouchons technologiques neufs sont mesurées sur macérations

regroupées de 25 bouchons dans qsp 1000 ml de solution hydro-éthanolique (à 12 % vol. acidifié à pH 3,6) pendant 24 heures à température ambiante.

Un suivi temporel des teneurs en TCA des vins est mis en place à 0 (avant mise), 1, 2, 3, 4, 6, 8 et 12 mois.

Pour un type de bouchon technologique et un niveau de TCA relargable, 3 à 5 types de vins différents (blanc – rosé avec un degré alcoolique compris entre 11 et 14 % vol.) sont bouchés et suivis dans le temps.

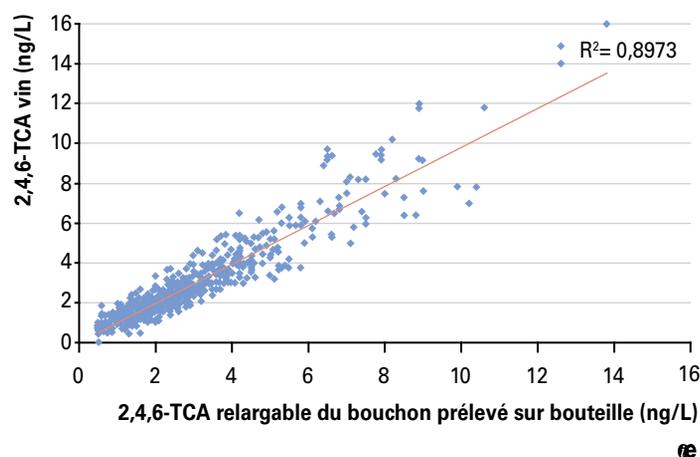
Les résultats sont présentés sur la **figure 3**. En conditions réelles d'utilisation des bouchons BTD (TCA relargable contrôlé inférieur ou égal à la limite de détection: 0,2 ng/L), les différents essais menés sur différents vins tranquilles ont logiquement mis en évidence l'absence de migration de TCA dans les vins (teneurs inférieures aux limites de détection de la méthode: 0,2 ng/L).

Pour les autres bouchons technologiques (BTO, BTE et BTR), nous observons une augmentation progressive de la teneur en TCA dans les différents vins jusqu'à atteindre un équilibre, après environ 8 mois de mise. À l'équilibre la teneur en TCA dans le vin correspond à la teneur en TCA relargable mesurée sur bouchons neufs.

### Corrélation entre TCA relargable du bouchon prélevé sur la bouteille et TCA du vin (mise en bouteille supérieure à 12 mois)

L'objectif de cette étude est de valider la pertinence des mesures en TCA relargables sur bouchons usagés (prélevés sur bouteille) dans le cadre d'expertises pour comprendre l'origine d'une contamination des vins.

■ **Figure 4: Corrélation entre le TCA relargable du bouchon prélevé sur la bouteille et le TCA présent dans le vin tranquille après plus de 12 mois de stockage (plus de 2 000 bouteilles et bouchons analysés).**



Les résultats présentés sont la synthèse des analyses de plus de 2000 bouteilles ayant une durée de stockage supérieure à 12 mois obturées avec différents bouchons technologiques BTA, BTO, BTE, BTR et BTD. Aucune des analyses réalisées sur bouchons usagés n'a mis en évidence la présence des composés de type 2,3,4,6-tetrachloranisole/2,4,6-tribromoanisole et pentachloroanisole, nous confirmant que le stockage s'était effectué dans des conditions correctes, sans aérocontamination.

Pour les vins bouchés BTD (plus de 350 bouteilles analysées) après une période de stockage supérieure ou égale à 12 mois, les teneurs en TCA des vins sont non détectables (teneurs inférieures à la limite de détection = 0,2 ng/L). Les teneurs en TCA relargable des bouchons utilisés prélevés sur bouteilles sont également non détectables (teneurs inférieures à la limite de détection = 0,2 ng/L).

Pour les autres bouchages technologiques étudiés, la **figure 4** montre une corrélation satisfaisante (coefficient de R2 égal à 0,897) entre les teneurs en TCA relargable des bouchons prélevés et le TCA des vins correspondants.

### Conclusion

Les études précédemment réalisées par le Cork Quality Council et ETS (3) ne couvraient pas les bouchons technologiques. Ces travaux permettent de déterminer les caractéristiques particulières de migration du TCA des bouchons technologiques vers le vin en bouteille (dans le cas de ces études, les bouchons provenaient des sociétés Sabaté et Cœno Bouchage).

En conditions réelles d'utilisation les principaux résultats sont :

- pour les bouchons BTD :
  - absence de migration de TCA du bouchon vers le vin (teneurs inférieures à la limite de détection de la méthode).

### ■ Références bibliographiques

#### (1) Pascal Chatonnet

*Dosage du TCA extractible appliqué au contrôle de la qualité des bouchons ALTEC® : Particularités et interprétations*

Revue des Œnologues n° 112.

Juillet 2004.

#### (2) Pascal Chatonnet et Dominique Labadie

*Contrôle de la conformité des bouchons/ objectifs et paramètres à l'usage des professionnels*

Revue Française d'œnologie.

Janvier/février 2002.

#### (3) Éric Hervé, Steven Price – Gordons Burns and Peter Weber

*TCA in corks, Cork Soaks And Bottled wine*

ASEV Annual Meeting Enology Session 7/2/99

Reno, Nevada.

- pour les autres bouchons technologiques avec ou sans nettoyage du liège à la vapeur (BTA, BTO, BTE et BTR) :
  - une corrélation étroite entre le TCA du vin et le TCA total du bouchon;
  - un taux de migration faible et homogène (taux de migration moyen de 3,8 %);
  - une cinétique de migration caractérisée par un équilibre où la valeur de TCA du vin correspond à la valeur du TCA relargable du bouchon neuf;
  - une corrélation étroite entre le TCA du vin à l'équilibre et le TCA relargable mesuré sur le bouchon prélevé sur la bouteille correspondante.

Ces travaux démontrent tout l'intérêt du dosage du TCA relargable appliqué au contrôle des bouchons technologiques utilisant du liège microaggloméré étudiés. La mesure du TCA relargable apporte une excellente évaluation du risque provenant de bouchons en liège microagglomérés.

L'application de la méthode du TCA relargable sur bouchons technologiques usagés prélevés sur bouteilles constitue également un outil pertinent pour confirmer ou non la responsabilité de l'obturateur dans la pollution d'un vin comme le démontre la corrélation satisfaisante, une fois l'équilibre atteint, entre le TCA relargable du bouchon technologique prélevé sur bouteille et le TCA du vin incriminé.

Cette étude montre également que la mesure de la teneur en TCA total d'un bouchon technologique (mesure de TCA intrinsèque en ng/g) prélevé sur bouteille peut être aussi utilisée mais en considérant un taux de migration moyen de TCA dans le vin faible (de l'ordre de 3,8 %). Ce taux de migration relativement faible s'explique certainement par la structure homogène et relativement compacte des bouchons microagglomérés étudiés. ■

revue des  
**œnologues**

Sciences et techniques de la vigne et du vin



### Article publié avec l'aimable autorisation de la Revue des Œnologues

N° 133 Octobre 2009 – pages 44 à 46 "Étude de la migration du 2,4,6-TCA dans les vins tranquilles – Application aux bouchons technologiques en liège" Alain Bobé.

La référence internationale de l'actualité scientifique et technique vitivinicole, depuis plus de 44 ans en France et dans 60 pays.

■ Plus de 1 200 articles archivés par mots clés [www.oeno.tm.fr](http://www.oeno.tm.fr) ■ Pour tout contact : [infos@mail.oeno.tm.fr](mailto:infos@mail.oeno.tm.fr) ■