



# Rapport

**Client:** PROCORK

**Numéro d'affaire:** ONFRPROC19D PART 2

**Date :** 9 Juillet 2020

**Rédigé par:** Marine Douguet et  
**Approuvé par :** Romane Le Ponner  
Charlotte Tournier

Référence : EQ-REA23

Révision : 002

Date : 05/10/2018



## Votre projet

*Analyses moléculaires comparatives de deux bouteilles de vin :  
l'une fermée par un bouchon technique [REDACTED] ; l'autre fermée par  
un bouchon Procork*

### CONTACT CLIENT

**Dr Gregor Christie**  
CEO ProCork  
Tel : +61 419 599 597  
Email : [gregor@procorktech.com](mailto:gregor@procorktech.com)

**ProCork**  
Suite 768 585 Little Collins Street Melbourne  
VIC 3000



### CONTACT SENSENET

**Marine DOUGUET**  
Consultante Analyses Sensorielles et  
Moléculaires - SENSENET France  
Tél: +33 (0)2 99 55 17 95  
Mobile: + 33 (0)7 69 45 39 84  
Email: [mdouguet@sensenet.net](mailto:mdouguet@sensenet.net)

**SENSENET France**  
By ODOURNET  
3 allée de Bray  
35510 CESSON SEVIGNE  
[www.sensenet.net](http://www.sensenet.net)  
[www.odournet.com](http://www.odournet.com)

### SOMMAIRE

1	Objectifs et contexte de l'étude	3
2	Résumé des prestations	4
3	Protocole expérimental	5
3.1	Bouteilles de vin testées	5
3.2	Protocole d'échantillonnage de l'espace de tête pour analyse de la composition en composés organiques volatils	5
3.3	Analyses moléculaires	5
4	Résultats et discussion	7
4.1	Comparaison des compositions en composés organiques volatiles des deux bouteilles	7
4.2	Comparaison des résultats de la GC-TofMS à une dégustation professionnelle	10
5	Conclusion	12

# 1 Objectifs et contexte de l'étude

La société Procork a développé une nouvelle technologie de membrane permettant de contrôler le niveau d'oxygène entrant dans des bouteilles de vin bouchées par des bouchons en liège naturel. Cette membrane est constituée de 5 couches qui laissent passer sélectivement l'oxygène et permet donc une micro-aération du vin tout en bloquant la migration des lignines et les défauts de type « goût de bouchon ».

Un test triangulaire a déjà été réalisé par Sensenet à l'aide de vins synthétiques, pour confirmer la neutralité organoleptique de la membrane Procork. Le test triangulaire a comparé un vin synthétique mis en contact avec la membrane Procork, l'autre, sans membrane, jouant le rôle de témoin. Ce test a conclu à la neutralité organoleptique de la membrane Procork.

Afin d'investiguer plus en détails l'impact de la membrane Procork sur la composition chimique des vins, deux bouteilles de Chablis 1<sup>er</sup> cru, Fourchaume, [REDACTED] 2018 ont été comparées : l'une fermée avec du liège technique [REDACTED], l'autre par un bouchon équipé de la technologie Procork.

Ces deux bouteilles ont été dégustées en Février et Avril 2020 par le critique de vin indépendant Jean Marc Quarin, basé à Bordeaux. La bouteille Procork a été décrite comme ayant un caractère de fruit plus mûr que la bouteille [REDACTED].

Pour approfondir la comparaison de ces deux bouteilles, Sensenet a effectué des analyses moléculaires (GC-TofMS) sur l'espace de tête des deux bouteilles de vin. Ces analyses moléculaires ont permis de comprendre l'évolution de la composition en composés organiques volatils entre les deux bouteilles.

Ce document résume les résultats obtenus après les analyses moléculaires par GC-TofMS. L'analyse des résultats se concentre sur la différence sensorielle majeure mise en évidence par le dégustateur professionnel, M. Quarin.

## 2 Résumé des prestations

Titre : Analyses moléculaires comparatives de deux bouteilles de vin : l'une fermée par un bouchon technique [REDACTED] ; l'autre fermée par un bouchon Procork		
<b>Plan expérimental</b>		
Nombre d'échantillons	Deux bouteilles du même vin : - 1 bouteille fermée avec un bouchon Procork, - 1 bouteille fermée avec du liège technique [REDACTED]	
<b>Echantillonnage</b>		
Protocole	Le vin a été introduit dans une microchambre (à 27 °C pendant 10 minutes), l'espace de tête a été piégé sur tube Tenax® après balayage avec un flux d'hélium.	
<b>Analyses</b>		
<b>Analyses Moléculaires</b>		
Paramètres	Méthodes	Détails
GC-TofMS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Thermal desorption platform Unity2, Markes International</li> <li>• Gaz chromatograph Agilent 7890A Mass spectrometer BenchTOF-dx ALMSCO</li> </ul>	Détection, identification et semi-quantification de tous les composés. Comparaison de la concentration avec la valeur seuil théorique de l'odeur du composé, si disponible.

## 3 Protocole expérimental

### 3.1 Bouteilles de vin testées

Le vin utilisé pour cette étude était un vin blanc : un Chablis 1er cru, Fourchaume, [REDACTED] 2018.

Deux bouteilles différentes ont été utilisées : l'une fermée avec un bouchon technique [REDACTED] et l'autre fermée avec un bouchon Procork. Ces deux bouteilles de vin ont été stockées dans les mêmes conditions pendant six mois.

### 3.2 Protocole d'échantillonnage de l'espace de tête pour analyse de la composition en composés organiques volatils

L'espace de tête de chaque vin a été échantillonné en utilisant une microchambre individuelle (M-CTE250, Markes Int) chauffée à 27°C, pour mimer la température que le vin peut atteindre lorsqu'il est placé en contact avec le palais. En effet, lors de la dégustation du vin, certains composés volatils ne se volatilisent que lorsqu'ils sont placés dans la bouche en raison de leur point d'ébullition.

Une quantité définie de vin (40mL) a été introduite et confinée dans la microchambre. Pour collecter les échantillons, un tube de désorption (Tenax/Sulphicarb) a été inséré au sommet de la microchambre. Un total de 1000 ml de volume d'espace de tête a été collecté pendant 10 minutes. Pour favoriser le transport des composés organiques volatils de l'espace de tête vers le tube, un flux d'azote gazeux de 10 mL/min (N<sub>2</sub> à 99,999 % de pureté) a été utilisé. Un tube additionnel, sans échantillon, a été préparé dans les mêmes conditions pour servir de blanc. L'échantillonnage ainsi décrit a été réalisé en double pour chaque échantillon (2 tubes pour chaque échantillon). Les tubes d'échantillonnage ont été maintenus fermés par des écrous placés à leurs extrémités jusqu'au moment de l'analyse.



L'échantillonnage a été réalisé immédiatement après ouverture des bouteilles afin d'éviter toute oxydation additionnelle du vin au contact de l'air ambiant.

### 3.3 Analyses moléculaires

Notre instrument est composé d'un chromatographe en phase gazeuse (Agilent 7890 model, US), d'un spectromètre de masse à temps de vol (modèle BenchTOF-dx, Almsco, Allemagne) et d'une unité de désorption thermique (Unity2, Markes, UK).

Les tubes de désorption Tenax® contenant les échantillons ont été connectés à l'unité de thermodésorption en amont de l'instrument GC-TofMS.

Lors de la phase initiale, ils ont été individuellement soumis à des températures élevées pour désorber les COV capturés lors de l'échantillonnage. Les COV ont ensuite été entraînés par refroidissement thermoélectrique, à l'aide d'un flux d'hélium (pureté He de 99,9999%), vers un piège froid à basse température où ils ont à nouveau été retenus. Le piège froid a ensuite été chauffé de façon drastique pour libérer et entraîner tous les COV dans la GC afin de permettre une séparation chromatographique.

Après séparation sur la colonne GC, les composés atteignent le détecteur de masse à temps de vol (ToF) où ils sont ionisés. Le logiciel TargetView V3 (ALMSCO, Allemagne) a été utilisé pour effectuer le processus de déconvolution fournissant l'identification chimique à partir des données GC-MS. En raison des quantités élevées d'alcools et d'esters entraînant un phénomène de coelution entre les pics, l'analyse et le traitement des échantillons ont été effectués à trois reprises en utilisant des conditions d'analyse différentes.

## 4 Résultats et discussion

### 4.1 Comparaison des compositions en composés organiques volatiles des deux bouteilles

Des analyses GC-TofMS ont été réalisées sur les échantillons prélevés sur les deux bouteilles de vin. Le tableau à la page suivante présente les principaux résultats des analyses GC-TofMS (identification et quantification des composés organiques volatils présents). Les composés présents en quantité supérieure à leur seuil olfactif théorique (OTV) ou en concentrations notables ainsi que les totaux par familles chimiques y sont résumés. Les résultats détaillés sont disponibles en ANNEXE 1.

Une comparaison des concentrations mesurées aux seuils olfactifs des composés (OTV) (si disponible) est proposée. Le code couleur ci-dessous indique combien de fois la concentration mesurée est supérieure au seuil olfactif théorique du composé. Cela permet de rendre compte de la potentielle participation du composé à l'odeur globale de l'échantillon.

#### CODE COULEUR :

<1 x le seuil olfactif théorique
1-10 x le seuil olfactif théorique
10-50 x le seuil olfactif théorique
50-100 x le seuil olfactif théorique
100-1000 x le seuil olfactif théorique
>1000 x le seuil olfactif théorique

PRINCIPAUX RÉSULTATS DES ANALYSES GC-TOFMS

Composé	CAS No.	Concentration (ug/m <sup>3</sup> )		OTV disponible?
			Procork	
<b>Alcohols</b>				
1-Propanol	71-23-8	12 783,1	19 946,2	oui
1-Propanol, 2-methyl-	78-83-1	17 533,5	16 445,8	oui
1-Butanol	71-36-3	1 029,6	938,7	oui
1-Butanol, 3-methyl-	123-51-3	77 522,2	70 255,5	oui
1-Butanol, 2-methyl-	137-32-6	24 536,0	23 980,2	oui
1-Hexanol	111-27-3	637,2	717,6	oui
<b>Total Alcohols</b>		<b>135 105,2</b>	<b>133 245,3</b>	
<b>Aldehydes</b>				
Acetaldehyde (*)	75-07-0	1 491,7	1 473,3	oui
Propanal, 2-methyl-	78-84-2	16,5	56,7	oui
Methacrolein	78-85-3	52,4	36,9	oui
Butanal, 3-methyl-	590-86-3	730,1	1 411,9	oui
Benzaldehyde	100-52-7	2,3	2,0	oui
<b>Total Aldehydes</b>		<b>2 325,6</b>	<b>3 065,0</b>	
<b>Aromatic compounds</b>				
<b>Total Aromatic compounds</b>		<b>2,2</b>	<b>14,7</b>	
<b>Cyclic Hydrocarbons</b>				
<b>Total Cyclic Hydrocarbons</b>		<b>2,6</b>	<b>0,0</b>	
<b>Esters</b>				
Ethyl Acetate	141-78-6	75 095,4	67 436,3	oui
Propanoic acid, ethyl ester	105-37-3	2 614,2	2 365,8	oui
Propanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	97-62-1	593,3	600,5	oui
Isobutyl acetate	110-19-0	243,5	102,6	oui
Butanoic acid, ethyl ester	105-54-4	3 271,7	2 989,8	oui
Butanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester	108-64-5	180,2	190,9	oui
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	123-92-2	7 952,1	6 702,0	oui
1-Butanol, 2-methyl-, acetate	624-41-9	393,3	312,4	oui
Hexanoic acid, ethyl ester	123-66-0	11010,7	10120,6	non
Acetic acid, hexyl ester	142-92-7	170,1	152,8	oui
Octanoic acid, ethyl ester	106-32-1	12 860,3	14 350,5	oui
Butanedioic acid, diethyl ester	123-25-1	137,8	116,9	non
Decanoic acid, ethyl ester	110-38-3	1 998,8	4 165,7	oui
<b>Total Esters</b>		<b>117 452,0</b>	<b>110 308,9</b>	
<b>Ethers</b>				
<b>Total Ethers</b>		<b>436,5</b>	<b>357,6</b>	
<b>Furans</b>				
<b>Total Furans</b>		<b>228,2</b>	<b>191,7</b>	
<b>Halogen-containing compounds</b>				
<b>Total Halogen-containing compounds</b>		<b>89,8</b>	<b>0,0</b>	
<b>Ketones</b>				
<b>Total Ketones</b>		<b>593,4</b>	<b>458,5</b>	
<b>Nitrogen-containing compounds</b>				
<b>Total Nitrogen-containing compounds</b>		<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	
<b>Oxygen-containing compounds</b>				
Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	97-64-3	12 473,6	11 457,3	oui
<b>Total Oxygen-containing compounds</b>		<b>12 516,0</b>	<b>11 581,1</b>	
<b>Sulfur-containing compounds</b>				
<b>Total Sulfur-containing compounds</b>		<b>3,6</b>	<b>4,5</b>	
<b>Total VOC</b>		<b>268 755,3</b>	<b>259 227,4</b>	

(\*) La concentration de ce composé n'a pas pu être déterminée avec précision

Les concentrations en gras et en rouge sont supérieures au seuil olfactif théorique

Les concentrations en vert n'excèdent pas 0.1 µg/m<sup>3</sup>

Au total, 71 composés chimiques ont été identifiés par GC-TofMS. Certains d'entre eux sont présents uniquement dans l'une des deux bouteilles. D'autres sont présents dans les deux bouteilles mais à des concentrations différentes.

Les principales familles chimiques représentées sont les alcools, les esters, les composés oxygénés et les aldéhydes. La concentration totale en COV est supérieure dans la bouteille [REDACTED] (268 755,3 µg/m<sup>3</sup>) par rapport à la bouteille PROCORK (259 227,4 µg/m<sup>3</sup>).

#### *Focus sur les esters d'acétate et les ethyl esters*

Les esters sont connus pour être associés aux caractères floraux et fruités du vin. Des éthyl esters et esters d'acétate ont été identifiés dans les échantillons.

Le principal ester présent est l'acétate d'éthyle. L'acétate d'éthyle a une odeur douce et fruitée à faible concentration, mais à plus forte concentration, il apporte des notes indésirables de solvant/dissolvant. La concentration d'acétate d'éthyle mesurée dans l'échantillon [REDACTED] (75 095,4 µg/m<sup>3</sup>) est plus élevée que dans la bouteille Procork (67 436,3 µg/m<sup>3</sup>) (+11,4%). Dans les deux bouteilles, les concentrations mesurées sont de 1 à 50 fois supérieures au seuil olfactif théorique (OTV) du composé ; ce qui signifie que ce composé participerait à la saveur globale du vin.

D'autres esters d'acétate ont été identifiés (acétate d'isobutyle, acétate de 3-méthylbutyle (acétate d'isoamyle), acétate de 2-méthylbutyle). Pour tous ces esters, la concentration mesurée est supérieure au seuil olfactif théorique (OTV) et est plus élevée dans la bouteille [REDACTED] que dans la bouteille Procork.

Des ethyl esters ont également été identifiés. Les concentrations d'ethyl esters à chaîne courte (propanoate d'éthyle, butanoate d'éthyle, hexanoate d'éthyle) sont plus élevées dans la bouteille [REDACTED] que dans la bouteille Procork. A l'inverse, les concentrations d'ethyl esters à chaîne moyenne (octanoate d'éthyle et décanoate d'éthyle) sont plus élevées dans la bouteille Procork que dans la bouteille [REDACTED]. Les concentrations des esters éthyliques à branchement méthyl (propanoate d'éthyle 2-méthyle, butanoate d'éthyle 3-méthyle) sont presque similaires dans les deux bouteilles.

## 4.2 Comparaison des résultats de la GC-TofMS à une dégustation professionnelle

Avant les analyses GC-TofMS effectuées ici, une dégustation professionnelle du vin a été réalisée en février et avril 2020 par Jean-Marc Quarin, un critique de vins indépendant basé à Bordeaux. Son résumé est présenté ci-dessous.

**Jean-Marc Quarin**  
**Chablis 1er cru, Fourchaume, [REDACTED] 2018**  
**Dégustation comparative avec le bouchon technique Procork et le bouchon [REDACTED]**

### Conclusion et hypothèses sur la dégustation faite le 16 février 2020 et poursuivie le 3 avril 2020

- 1) Dans cette première série de bouteilles ouvertes, le bouchage [REDACTED] semble plus tannique, ce qui enlève du gras au vin, en particulier entre le milieu et la finale où j'ai repéré à la fois des notes plus acides et des notes plus amères.
- 2) Le bouchage Procork induit une stimulation du vin entre l'entrée en bouche et la finale plus régulière (aucune perte de gras). L'équilibre des sensations est mieux respecté.
- 3) [REDACTED] est régulier dans la présence de fraîcheur au nez.
- 4) Procork est régulier dans la présence d'un fruité plus mûr et de gras en bouche. A noter que cette maturité n'enlève pas de la fraîcheur. On la voit apparaître en F. Autrement dit, c'est [REDACTED] qui devrait être plus mûr.
- 5) Il s'agit de 2 styles différents.

### Conclusion et hypothèses du second essai du 3 et 6 avril

- 1) [REDACTED] fait apparaître un écart d'une bouteille à l'autre. Présence d'une acidité plus marquée la première fois vs la seconde et d'une nuance amère la seconde fois.
- 2) [REDACTED] est régulier dans la présence de fraîcheur au nez.
- 3) Procork est régulier dans la présence d'un fruité plus mûr et de gras en bouche.
- 4) Dans les 2 tests Procork présente un vin très bien construit en bouche. Il respecte les 3 temps de la meilleure des stimulations : présence à l'attaque, présence au milieu, présence en finale. De plus, la partie aromatique fait apparaître de la régularité dans la présence d'un fruité mûr ("fruits exotiques") voire parfois crémeux. C'est très stable.
- 5) On peut penser que le vin bouché par Procork conservera plus longtemps ses qualités dans le temps. Après trois jours d'ouverture, il a repris de la tension dans le corps tout en gardant le gras mentionné au départ tandis que le vin [REDACTED] perd ses qualités.

Une différence sensorielle majeure mentionnée par M. Quarin est liée au caractère « fruit mûr » du vin qui est plus présent dans la bouteille Procork par rapport à la bouteille [REDACTED]. L'interprétation de l'analyse moléculaire se concentre donc ici sur cette principale différence.

Le caractère fruité du vin est principalement dérivé des esters. Les différents ratios et combinaisons des divers esters présents dans le vin donnent au vin un caractère fruité comprenant par exemple des notes de mûres, de fraises, de pommes ou de fruits exotiques. En raison d'effets synergiques complexes, les combinaisons d'esters créent un arôme totalement différent par rapport à leurs caractéristiques aromatiques individuelles.

Comparé à d'autres fruits, le raisin ne contient pas une quantité significative d'esters. Cependant, le vin contient des concentrations relativement élevées d'esters qui sont produits lors de la fermentation à partir de précurseurs du raisin. Ces esters contribuent à la large gamme de caractères fruités et floraux présents dans le vin. Les viticulteurs tentent de contrôler le caractère fruité en contrôlant les conditions de fermentation et les levures de fermentation, car les levures sauvages produisent des résultats imprévisibles. Dans les vins très convoités, le terroir est l'ultime point déterminant du caractère fruité et le viticulteur n'est que le gardien du processus.

Le profil en esters résultant de la fermentation évolue ensuite au fur et à mesure que le vin vieillit en raison des modifications des équilibres hydrolyse-estérification. De plus, par une série complexe de transformations chimiques, l'oxydation peut également affecter le profil en esters tel que décrit en 2013 par Patrianakou et Roussis<sup>1</sup>.

L'acétate d'éthyle, est un marqueur d'oxydation important dans le vin. Il est produit non seulement par les micro-organismes de fermentation, mais aussi par l'oxydation directe de l'éthanol en présence des catalyseurs naturels Fe<sup>3+</sup> et Cu<sup>2+</sup>. Par conséquent, des teneurs élevées en acétate d'éthyle, tout autres facteurs égaux par ailleurs, indiquent un niveau d'oxydation accru.

La teneur nettement plus élevée en acétate d'éthyle dans la bouteille [REDACTED] (+11,4%) par rapport au même vin dans la bouteille Procork pourrait donc indiquer une plus grande oxydation. Une telle observation est en cohérence avec les taux de transfert d'oxygène initiaux relativement importants pour les bouchons [REDACTED], environ 0,5 mg d'oxygène dans les 7 premiers jours après la mise en bouteille<sup>3</sup>, et les niveaux globaux plus élevés d'oxygène dans les molécules détectées dans la bouteille [REDACTED] analysée ici.

Un autre effet de ce processus d'oxydation serait le déplacement du profil d'esters vers les esters à chaîne plus courte observé dans la bouteille [REDACTED]. En effet, une réduction notable de la concentration des esters éthyliques en C8 et C10 (octanoate d'éthyle et décanoate d'éthyle), a été observée dans la bouteille Diam 10 alors que les esters éthyliques à chaîne courte (C3, C4 et C6) sont présents en plus forte concentration. Une hypothèse est qu'en raison de l'oxydation, les radicaux libres générés par les catalyseurs auraient attaqué et oxydé de manière non sélective de nombreux composants du vin, y compris leur chaîne carbonée ; conduisant finalement à la formation d'esters à chaîne plus courte. L'octanoate d'éthyle et le décanoate d'éthyle contribuent de manière significative au caractère fruité du vin<sup>1</sup> et la diminution observée dans la bouteille [REDACTED] pourrait être la cause de la perte du caractère « fruit mûr » observée dans cette bouteille par M. Quarin.

## Références bibliographiques

<sup>1</sup> Decrease of Wine Volatile Aroma Esters by Oxidation, M Patrianakou & I G Roussis, South African J Enol. Vitic. 2013, 34, 2

<sup>2</sup> Handbook of Enology Vol 2 P Ribereau-Gayon, Y Glories, A Maujean, D Dubourdiou P213

<sup>3</sup> Impact of stoppers on the aging of wine in bottles, V. Chevalier, A. Pons, C. Loisel, Revue Des Oenologues N° 170 January 2019

## 5 Conclusion

Dans cette étude, deux bouteilles de Chablis 1er cru, Fourchaume, [REDACTED], ont été comparées : l'une fermée avec un bouchon technique [REDACTED], l'autre fermée avec un bouchon Procork.

Des analyses moléculaires ont été effectuées par GC-TofMS sur l'espace de tête des deux bouteilles de vin. L'objectif de l'étude était de comparer la composition en composés organiques volatils des deux vins et de voir si une corrélation pouvait être établie avec les notes de dégustation du critique de vin indépendant, Jean Marc Quarin. La bouteille Procork a été décrite par le dégustateur comme ayant un caractère « fruit mûr » plus marqué que la bouteille [REDACTED].

Cette étude a mis en avant des concentrations plus importantes d'acétate d'éthyle dans la bouteille [REDACTED] par rapport à la bouteille Procork. Cette différence pourrait refléter une oxydation du vin plus importante dans la bouteille [REDACTED]. Cette même oxydation, pourrait également être la cause du changement observé dans le profil en esters du vin de la bouteille [REDACTED] et pourrait être la cause de la perte du caractère « fruit mûr » mentionné par le dégustateur professionnel, M. Quarin.