



Rapport

Client: PROCORK

Numéro d'affaire: ONFRPROC19C

Date : 20th August 2019

Rédigé par: Marine Douguet

Référence : EQ-REA23

Révision : 002

Date : 05/10/2018



Votre étude

*Analyses moléculaires comparatives de deux vins :
L'un contenu dans une bouteille fermée par un bouchon
en liège ; l'autre dans une bouteille fermée par un
bouchon Procork*

CONTACT CLIENT

Dr Gregor Christie
CEO ProCork
Tel: +61 419 599 597
Email: 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

SENSENET France
By ODOURNET
3 allée de Bray
35510 CESSON SEVIGNE
www.sensenet.net
www.odournet.com

SOMMAIRE

1	Objectif et contexte de l'étude	3
2	Résumé des prestations	4
3	Protocole experimental	5
3.1	Préparation des échantillons	5
3.2	Analyse moléculaire	5
4	Résultats et discussion	7
5	Conclusion	11
	Annexe 1: Résultats détaillés des analyses GC-TofMS	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 ».

Afin de confirmer la neutralité organoleptique de la membrane Procork, un test triangulaire a déjà été conduit en nos laboratoires à l'aide de vins synthétiques : l'un 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, la société Procork a souhaité faire réaliser des analyses moléculaires de type GC-TofMS sur l'espace de tête de deux bouteilles de vins datées de 2009 : l'une fermée par un bouchon en liège naturel (témoin) et l'autre fermée par un bouchon Procork.

Ce document résume les résultats obtenus suite aux analyses moléculaires réalisées.

CONFIDENTIEL

2 Résumé des prestations

Titre : Analyses moléculaires comparatives de deux vins : l'un contenu dans une bouteille fermée par un bouchon en liège ; l'autre dans une bouteille fermée par un bouchon Procork		
Plan expérimental		
Nombre d'échantillons	Deux bouteilles du même vin : 1 fermée avec un bouchon en liège naturel, l'autre avec un bouchon Procork	
Echantillonnage		
Protocole	Extraction de l'espace de tête : le produit a été introduit dans une microchambre à 27° C puis balayé pendant 10 minutes avec un flux d'hélium pour être piégé sur tube Tenax®.	
Analyses		
Analyses moléculaires		
Paramètres	Méthodes	Caractéristiques
GC-TofMS	Méthode interne	Full

CONFIDENTIEL

3 Protocole expérimental

3.1 Préparation des échantillons

Le vin sélectionné pour cette étude est un vin rouge : un Fronsac de 2009 (90% Merlot, 10% Cabernet Franc) du Chateau de la Dauphine.

Deux bouteilles différentes ont été utilisées : l'une, identifiée « N », fermée par un bouchon de liège naturel, la deuxième, identifiée « Procork », fermée par un bouchon Procork. Ces deux bouteilles ont été stockées dans les mêmes conditions pendant 10 ans.

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 atteint lorsqu'il est placé en bouche. En effet, pendant la dégustation, certains composés volatiles ne se volatilisent que lorsque le vin est placé en bouche en raison de leur température d'ébullition.

Une quantité définie de vin (40 mL) a été introduite dans la microchambre. Afin de collecter l'espace de tête de l'échantillon, un tube adsorbant (Tenax®/Sulphicarb) a été placé au-dessus de la microchambre. Un volume total de 1000 mL d'espace de tête a été collecté au cours des 10 minutes d'échantillonnage. Pour encourager le transport des composés organiques volatiles de l'échantillon vers le tube Tenax un flux d'azote (pureté N₂ de 99,999%) de 10 L/min a été utilisé. L'échantillonnage ainsi décrit a été réalisé en double pour chaque échantillon. Un tube additionnel, sans échantillon, a été préparé dans les mêmes conditions pour servir de blanc. Après prélèvement, les tubes Tenax® ont été maintenus fermés par des écrous placés à leurs extrémités jusqu'à l'analyse moléculaire.

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

3.2 Analyse moléculaire

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 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 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 où ils sont ionisés et fragmentés.

En raison des fortes teneurs en alcools et esters, des phénomènes de co-élutions ont été observés. Pour cela, les analyses et le traitement des données ont été réalisés trois fois en utilisant différentes conditions d'analyses.

CONFIDENTIEL

4 Résultats et discussion

Des analyses GC-TofMS ont été réalisées sur les échantillons prélevés sur les deux bouteilles de vin. Le tableau ci-dessous 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.

Une comparaison des concentrations mesurées aux seuils olfactifs des composés (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

CONFIDENTIEL

PRINCIPAUX RÉSULTATS DES ANALYSES GC-TOFMS

Composé	CAS No.	Concentration (ug/m3)		OTV disponible ?
		Bouteille N (Témoïn)	Bouteille Procork	
Alcohols				
Ethanol	64-17-5	****	****	oui
1-Propanol	71-23-8	2 548,4	2 530,1	oui
1-Propanol, 2-methyl-	78-83-1	10 833,4	10 288,4	oui
1-Butanol	71-36-3	1 478,7	1 270,5	oui
1-Butanol, 3-methyl-	123-51-3	51 038,3	48 136,7	non
1-Butanol, 2-methyl-	137-32-6	31 962,1	31 277,3	oui
1-Hexanol	111-27-3	302,9	289,7	oui
Total Alcohols		98 858,5	94 448,1	
Aldehydes				
Acetaldehyde (*)	75-07-0	228,4	215,6	oui
Propanal, 2-methyl-	78-84-2	41,5	35,9	oui
Methacrolein	78-85-3	38,7	32,3	oui
Butanal, 3-methyl-	590-86-3	1 862,1	1 857,2	oui
Benzaldehyde	100-52-7	28,6	21,2	oui
Total Aldehydes		2 506,3	2 437,9	
Amines				
Total Amines		92,6	59,9	
Aromatic Alcohol				
Total Aromatic Alcohol		16,9	8,7	
Aromatic compounds				
Total Aromatic compounds		20,7	18,6	
Cyclic Hydrocarbons				
Total Cyclic Hydrocarbons		2,5	5,1	
Esters				
Ethyl Acetate	141-78-6	15 072,1	12 136,1	oui
Propanoic acid, ethyl ester	105-37-3	1 788,0	1 202,6	oui
Propanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	97-62-1	1 819,7	1 315,0	oui
Isobutyl acetate	110-19-0	434,4	459,4	oui
Butanoic acid, ethyl ester	105-54-4	1 807,9	1 184,8	oui
Butanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester	108-64-5	1 546,4	1 224,3	oui
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	123-92-2	3 154,9	2 995,1	oui
1-Butanol, 2-methyl-, acetate	624-41-9	1 040,5	973,2	oui
Pentanoic acid, ethyl ester	539-82-2	9,0	4,1	oui
Hexanoic acid, ethyl ester	123-66-0	4 118,2	3 572,6	non
Octanoic acid, ethyl ester	106-32-1	3 298,2	2 910,5	oui
Total Esters		35 951,7	29 487,0	
Ethers				
Total Ethers		237,1	223,9	
Furans				
Total Furans		110,9	132,8	
Halogen-containing compounds				
Total Halogen-containing compounds		43,1	26,3	
Heterogroups				
Total Heterogroups		13,4	11,3	
Ketones				
2,3-Butanedione	431-03-8	43,8	41,0	oui
Total Ketones		207,9	173,9	
Organic Acids				
Acetic acid	540-73-8	92,5	36,9	non
Total Nitrogen-containing compounds		92,5	36,9	
Oxygen-containing compounds				
Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	97-64-3	2382,7	2101,4	non
Total Oxygen-containing compounds		2 382,7	2 101,4	
Sulfur-containing compounds				
Dimethyl sulfide	75-18-3	16,6	12,7	oui
Total Sulfur-containing compounds		30,9	27,5	
Terpenes				
Total Terpenes		3,5	2,1	
TOTAL COV		140 571,3	129 201,3	

(*) 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/m3
 **** : composé présent en trop grande quantité pour être quantifié

Neutralité chimique de la Membrane Procork

Au total, 66 composés chimiques ont été identifiés par GC-TofMS. Les principales familles chimiques représentées sont les : alcools, esters, aldéhydes et composés contenant de l'oxygène.

Les résultats des analyses moléculaires réalisées montrent qu'aucun composé additionnel n'a été détecté dans l'échantillon Procork par rapport à l'échantillon témoin. Cela confirme l'absence de relargage de molécules depuis la membrane vers le vin après dix ans de stockage.

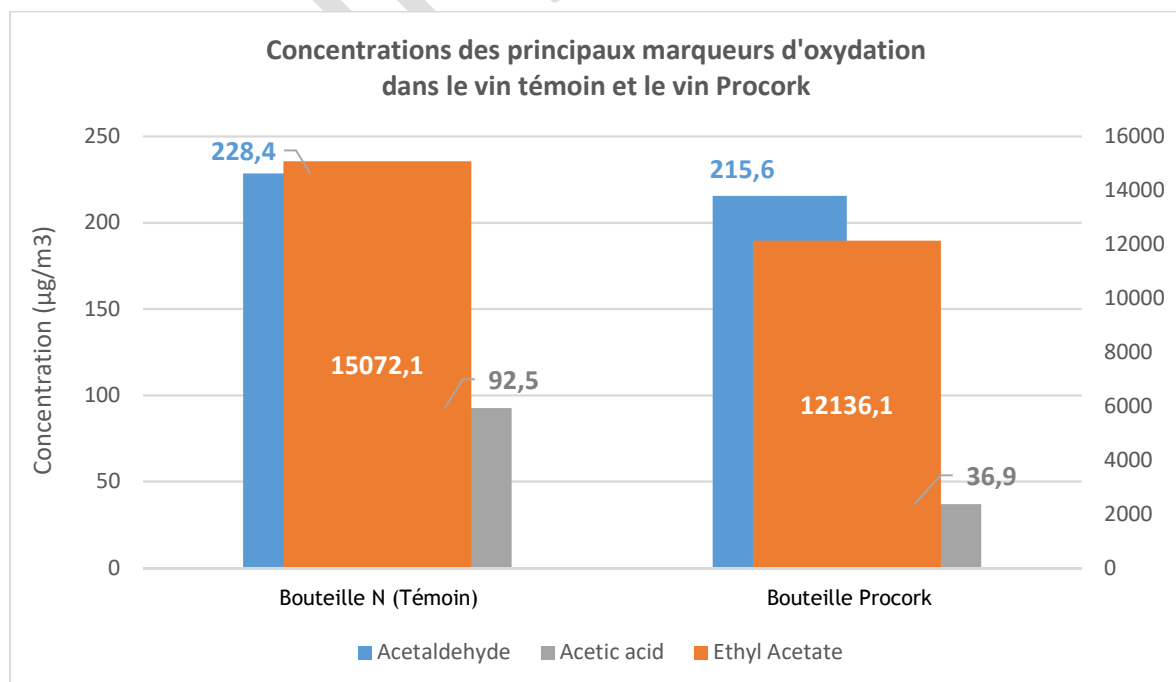
Cette étude démontre donc la neutralité chimique de la membrane Procork à l'égard de ce vin rouge vieux de dix ans.

Impact de la membrane Procork sur les marqueurs d'oxydation du vin

Après bouchage, des phénomènes d'oxydation du vin peuvent se produire dans la bouteille. Au cours de cette oxydation, l'éthanol peut être oxydé en acétaldéhyde qui, à son tour, peut générer de l'acide acétique. Ces composés peuvent être responsables de défauts aromatiques. Cette cascade de réactions chimiques se produit en présence de catalyseurs présents dans le vin. Un autre marqueur d'oxydation souvent étudié est l'éthyl acétate qui est généré par l'estérification de l'éthanol et de l'acide acétique.

L'acétaldéhyde apporte des notes caractéristiques métalliques et âcres, l'acide acétique donne des notes piquantes et acides. L'éthyl acétate a un caractère fruité et doux à faible concentrations mais à plus fortes concentrations il apporte des notes indésirables de type solvant/dissolvant. Ces trois composés peuvent donc impacter négativement le profil aromatique du vin.

Le graphique ci-dessous présente les concentrations d'acétaldéhyde, d'acide acétique et d'éthyl acétate mesurées dans les deux échantillons. Pour ces trois marqueurs d'oxydation, les concentrations mesurées au sein de l'échantillon témoin sont supérieures à celles que l'on retrouve dans la bouteille Procork. Les pourcentages d'augmentation sont particulièrement significatifs : +60% pour l'acide acétique et +19% pour l'éthyl acétate.



Pour ces trois composés, les concentrations mesurées sont au-dessus de leur seuil olfactif théorique (OTV). Les concentrations mesurées sont 50 à 100 fois supérieures à l'OTV, dans les deux échantillons, pour l'acétaldéhyde et 1 à 10 fois supérieures à l'OTV, dans les deux échantillons, pour l'acide acétique et l'éthyl acétate. Tous ces composés participent donc théoriquement au profil aromatique du vin étudié. Les concentrations plus importantes mesurées dans le vin témoin pourraient être responsables d'une plus forte expression de ces notes indésirables dans le vin. En particulier, le vin témoin pourrait être perçu comme étant plus acide que le vin Procork.

On peut ainsi supposer que la membrane Procork appliquée sur le liège naturel modifie sa porosité et l'apport en oxygène vers le vin, entraînant la présence de concentrations plus faibles en marqueurs d'oxydation du vin.

CONFIDENTIEL

5 Conclusion

Des analyses moléculaires de type GC-TofMS ont été réalisées sur deux vins rouges vieux de dix ans : un vin stocké dans une bouteille fermée avec un bouchon Procork et un vin stocké dans une bouteille fermée par un bouchon en liège naturel classique. L'objectif de l'étude était de comparer la composition chimique de l'espace de tête des deux vins.

Cette étude a montré qu'aucun composé chimique additionnel n'est relargué par la membrane Procork dans le vin. Cela a ainsi confirmé la neutralité chimique de la membrane Procork vis-à-vis du vin rouge étudié.

En se concentrant sur les marqueurs chimiques d'oxydation acétaldéhyde, acide acétique et éthyl acétate, cette étude a montré que le vin stocké dans une bouteille fermée par un bouchon Procork contient des concentrations plus faibles en ces marqueurs d'oxydation que le vin témoin fermé par un bouchon en liège naturel. Ces trois marqueurs sont connus pour impacter négativement le profil aromatique d'un vin : ils apportent respectivement des notes métalliques/âcres, acides/piquantes et de type solvant/dissolvants.

On peut supposer que la membrane Procork appliquée sur le liège naturel modifie sa porosité et l'apport en oxygène vers le vin, entraînant la présence de concentrations plus faibles en marqueurs d'oxydation du vin.

CONFIDENTIEL

Annexe 1 : Résultats détaillés des analyses GC-ToFMS

Composé	CAS No.	Concentration (ug/m3)		OTV disponible ?
		Bouteille N (Témoin)	Bouteille Procork	
Alcools				
Ethanol	64-17-5	****	****	oui
Isopropyl Alcohol	67-63-0	292,5	301,1	oui
1-Propanol	71-23-8	2 548,4	2 530,1	oui
2-Buten-1-ol, 3-methyl-	556-82-1	17,4	16,0	non
1-Propanol, 2-methyl-	78-83-1	10 833,4	10 288,4	oui
1-Butanol	71-36-3	1 478,7	1 270,5	oui
1-Butanol, 3-methyl-	123-51-3	51 038,3	48 136,7	non
1-Butanol, 2-methyl-	137-32-6	31 962,1	31 277,3	oui
1-Pentanol, 4-methyl-	626-89-1	65,3	49,0	non
1-Pentanol, 3-methyl-	589-35-5	159,1	131,8	non
1-Hexanol	111-27-3	302,9	289,7	oui
Phenylethyl Alcohol	60-12-8	160,4	157,6	non
Total Alcohols		98 858,5	94 448,1	
Aldehydes				
Acetaldehyde (*)	75-07-0	228,4	215,6	oui
Propanal, 2-methyl-	78-84-2	41,5	35,9	oui
Methacrolein	78-85-3	38,7	32,3	oui
Butanal, 3-methyl-	590-86-3	1 862,1	1 857,2	oui
Butanal, 2-methyl-	96-17-3	169,5	136,6	non
2-Butenal, 2-methyl-	1115-11-3	131,1	131,8	non
2-Butenal, 3-methyl-	107-86-8	6,4	7,4	non
Benzaldehyde	100-52-7	28,6	21,2	oui
Total Aldehydes		2 506,3	2 437,9	
Amines				
Aziridine, 2-methyl-	75-55-8	74,0	38,3	non
Ethylenimine	151-56-4	18,6	21,6	non
Total Amines		92,6	59,9	
Aromatic Alcohol				
Benzyl alcohol	100-51-6	16,9	8,7	non
Total Aromatic Alcohol		16,9	8,7	
Aromatic compounds				
Benzene	71-43-2	12,2	9,4	oui
Toluene	108-88-3	3,7	1,5	oui
p,m-Xylene	108-38-3/106-42-3	2,6	5,9	oui
Styrene	100-42-5	2,2	1,7	oui
Total Aromatic compounds		20,7	18,6	
Cyclic Hydrocarbons				
Cyclopropane, ethyl-	1191-96-4	1,2	4,9	non
Cyclopropane, pentyl-	2511-91-3	1,3	0,2	non
Total Cyclic Hydrocarbons		2,5	5,1	
Esters				
Ethyl formate	109-94-4	136,3	98,7	oui
Acetic acid, methyl ester	79-20-9	259,0	190,6	oui
Ethyl Acetate	141-78-6	15 072,1	12 136,1	oui
Propanoic acid, ethyl ester	105-37-3	1 788,0	1 202,6	oui
n-Propyl acetate	109-60-4	89,0	68,5	oui
Propanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	97-62-1	1 819,7	1 315,0	oui
Isobutyl acetate	110-19-0	434,4	459,4	oui
Butanoic acid, ethyl ester	105-54-4	1 807,9	1 184,8	oui
Acetic acid, butyl ester	123-86-4	16,4	16,7	oui
Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	7452-79-1	1 034,3	885,1	non
Butanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester	108-64-5	1 546,4	1 224,3	oui
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	123-92-2	3 154,9	2 995,1	oui
1-Butanol, 2-methyl-, acetate	624-41-9	1 040,5	973,2	oui
Pentanoic acid, ethyl ester	539-82-2	9,0	4,1	oui
Hexanoic acid, methyl ester	106-70-7	15,4	8,5	non
Hexanoic acid, ethyl ester	123-66-0	4 118,2	3 572,6	non
Octanoic acid, ethyl ester	106-32-1	3 298,2	2 910,5	oui
Decanoic acid, ethyl ester	110-38-3	312,1	241,2	oui
Total Esters		35 951,7	29 487,0	
Ethers				
1,3-Dioxolane, 2,4,5-trimethyl-	3299-32-9	117,4	111,1	non
Pentane, 1-ethoxy-	17952-11-3	21,5	23,3	non
Butane, 1-(ethenyloxy)-3-methyl-	39782-38-2	10,5	9,7	non
Propane, 2-ethoxy-	625-54-7	87,8	79,8	non
Total Ethers		237,1	223,9	
Furans				
Furan, 3-methyl-	930-27-8	14,6	16,7	non

Furan, tetrahydro-3-methyl-	13423-15-9	96,4	116,1	non
Total Furans		110,9	132,8	
Halogen-containing compounds				
Butane, 1-chloro-3-methyl-	107-84-6	43,1	26,3	non
Total Halogen-containing compounds		43,1	26,3	
Heterogroups				
Benzophenone	119-61-9	13,4	11,3	non
Total Heterogroups		13,4	11,3	
Ketones				
Acetone	67-64-1	34,2	31,7	oui
2,3-Butanedione	431-03-8	43,8	41,0	oui
2-Butanone, 3-methyl-	563-80-4	18,5	13,1	oui
Acetoin	513-86-0	106,6	86,0	non
2-Heptanone	110-43-0	4,9	2,1	oui
Total Ketones		207,9	173,9	
Organic Acids				
Acetic acid	540-73-8	92,5	36,9	non
Total Nitrogen-containing compounds		92,5	36,9	
Oxygen-containing compounds				
Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	97-64-3	2382,7	2101,4	non
Total Oxygen-containing compounds		2 382,7	2 101,4	
Sulfur-containing compounds				
Carbonyl sulfide (*)	463-58-1	4,6	3,4	oui
Dimethyl sulfide	75-18-3	16,6	12,7	oui
Carbon disulfide (*)	75-15-0	9,7	11,4	oui
Total Sulfur-containing compounds		30,9	27,5	
Terpenes				
o-Cymene	527-84-4	3,5	2,1	non
Total Terpenes		3,5	2,1	
TOTAL COV		140 571,3	129 201,3	

(*) 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/m3

**** : composé présent en trop grande quantité

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