Université de Reims Champagne-Ardenne

École doctorale : *Sciences du Numérique et de l'Ingénieur*

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Discipline : Physique

Spécialité : Milieux dilués & Optique

Présentée et soutenue publiquement par

Anne-Laure Moriaux

le 13 Décembre 2018

Étude de la désorption du CO_2 dans l'espace de tête d'un verre de champagne par spectrométrie laser infrarouge

---

Jury :

Pr.	Johannes Orphal	Karlsruhe Institute of Technology	Rapporteur
Pr.	Cédric Saucier	Université de Montpellier	Président du jury / Rapporteur
Dr.	Myriam Raybaut	Onera	Examinatrice
M.	Guillaume Roffiaen	Champagne Nicolas Feuillatte	Examinateur invité
Dr.	Raphaël Vallon	Université de Reims Champagne-Ardenne	Encadrant
Pr.	Virginie Zeninari	Université de Reims Champagne-Ardenne	Directrice de thèse
Pr.	Gérard Liger-Belair	Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de thèse

Remerciements

Ces travaux de thèse ont eu lieu en collaboration au sein de l'équipe "Spectrométrie Laser et Applications" et de l'équipe "Effervescence, Champagne et Applications", du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA, UMR CNRS 7331) dirigé par la Pr. Maud Rotger. Ces travaux ont été effectué sous la direction de la Pr. Virginie Zéninari et du Pr. Gérard Liger-Belair.

Il me faut tout d'abord remercier la Pr. Maud Rotger, actuelle directrice du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (UMR CNRS 7331), et le Pr. Georges Durry, directeur de l'UFR Sciences et ancien directeur du GSMA, de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Je remercie chaleuresement le Pr. Johannes Orphal, le Pr. Cédric Saucier, la Dr. Myriam Raybaut, et M. Guillaume Roffiaen pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je remercie profondément mes directeurs de thèse, le Pr. Virginie Zéninari et le Pr. Gérard Liger-Belair qui m'ont accueillie au sein de leurs équipes et suivie dans le déroulement de ma thèse.

Je tiens aussi à remercier très sincèrement mes encadrants de thèse, le Dr. Raphaël Vallon, la Dr. Clara Cilindre et le Pr. Bertrand Parvitte pour leur accompagnement et leur soutien.

J'adresse mes remerciements aux maisons de champagne Pommery, Pierre Laurent et Nicolas Feuillate, qui nous ont offert différents lots de champagne durant ces travaux de thèse.

Je remercie également les membres du GSMA que j'ai eu le plaisir de rencontrer et qui m'ont accompagnée, soutenue, et aidée pendant ces trois années : Nicolas Chauvin, Frédéric Polak, Grégory Albora, Nicolas Dumelié, Bruno Grouiez,... Je pense aussi à mes camarades doctorants, Laurent Bizet, Benoît Seignovert, Florent Defossez, Clément Capitaine... ainsi qu'à Audrey Chalumeau, Laure Coquard et Charlotte Bereschel, stagiaires avec qui j'ai eu l'occasion et le plaisir de travailler .

J'adresse aussi de chaleureux remerciements à mes amis pour leur intérêt et leur soutien sans faille depuis toujours et un remerciement tout particulier à Guillaume Congy.

Naturellement, cette thèse n'éxisterait pas sans le soutien constant des membres de ma famille, à qui j'adresse toute ma reconnaissance et mon affection.

Sommaire

Sommaire **v**

Introduction **1**

Chapitre 1 : Présentation générale 5

1 Le champagne **7**
1.1 Historique 7
1.2 L'appellation Champagne 8
1.3 Elaboration du champagne 10
1.4 Composition chimique 13

2 CO_2 et dégustation du champagne **17**
2.1 Saturation et sursaturation en CO_2 17
2.2 Dégazage du CO_2 22
2.3 Perception du CO_2 à la dégustation 27
2.4 Arômes du champagne 29
2.5 L'éthanol, composé organique volatil majeur du champagne 30
2.6 Importance des conditions de dégustation 31

3 Méthodes d'analyse du CO_2 **33**
3.1 Méthodes indirectes 33
3.2 Méthodes directes 35
3.3 Méthode optique : spectroscopie 37

Chapitre 2 : Mesure du CO_2 gazeux par spectrométrie laser infrarouge en conditions de dégustation 43

4 Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) **45**
4.1 Principe TDLAS 45
4.2 Un premier senseur pour la détection du CO_2 pour des applications œnologiques 47

5 Développement du spectromètre laser infrarouge : le CO_2-DLS **51**

5.1 Nouvelle configuration de mesure 51
5.2 Milieu d'étude 51
5.3 Large gamme de mesure de la concentration en CO_2 gazeux : choix de la zone spectrale 53
5.4 Dispositif expérimental : Mesure en 1 point 57
5.5 Couplage du CO_2-DLS à une μGC 69
5.6 Balayage de l'espace de tête : évolution de l'instrument 75
5.7 Validation du CO_2-DLS avec sa partie balayage 81

6 Analyses en conditions de dégustation 85
6.1 Vins étudiés 85
6.2 Conditions de dégustation testées 86
6.3 Mesure du CO_2 dissous 90
6.4 Mesure du CO_2 gazeux 92

7 Analyse sensorielle et traitement statistique des données 97
7.1 Analyse sensorielle : cinétique d'intensité en CO_2 et en éthanol gazeux . . . 97
7.2 Traitement statistique des données issues de l'évaluation sensorielle 98
7.3 Traitement statistique des données expérimentales : données CO_2-DLS et μGC et dosages du CO_2 dissous 98

Chapitre 3 : Analyse du CO_2 et de l'éthanol dans l'espace de tête de verres de champagne 103

8 Mesure de la concentration en éthanol dans l'espace de tête d'un verre de champagne 105
8.1 Impact de la température de service 105
8.2 Impact de l'intensité de l'effervescence 107
8.3 Impact du volume servi 109
8.4 Impact de la forme du verre 111
8.5 Impact du niveau de la mesure 114

9 Description de la cinétique de la concentration en CO_2 gazeux 117
9.1 Description de la cinétique type 117
9.2 Modélisation de la phase de décroissance exponentielle 118

10 Impacts de différents paramètres de dégustation sur la concentration en CO_2 gazeux 125
10.1 L'intensité de l'effervescence 125
10.2 Le volume servi 129
10.3 La forme du verre 133
10.4 La température de service 147
10.5 Le niveau de la mesure 158

11 Analyse sensorielle **165**
11.1 Teneurs initiales en CO_2 dissous 165
11.2 Impact de la température de service sur la perception olfactive du CO_2 en phase gazeuse 166
11.3 Impact de la température de service sur la perception olfactive de l'éthanol en phase gazeuse 167

Conclusion et perspectives **171**

Conclusion **171**

Perspectives **173**

Publications et communications **175**

Bibliographie **177**

Introduction

Le champagne peut se définir comme une solution hydroalcoolique complexe sursaturée en CO_2. Ce dernier s'est formé durant plusieurs mois, parallèlement à l'éthanol, pendant l'étape de seconde fermentation en bouteille. Au moment du service à la dégustation, le CO_2 dissous dans le champagne désorbe, notamment sous forme de bulles, qui en éclatant en surface, libèrent progressivement le gaz qu'elles contiennent, modifiant ainsi la composition chimique de l'espace de tête du verre. Principalement constituées de CO_2 et d'éthanol, les bulles emmènent aussi un grand nombre de molécules aromatiques. Parallèlement, le processus de diffusion, invisible à l'œil nu, participe à une cinétique et des interactions encore mal connues. Depuis plusieurs années, la vie d'une bulle est un des sujets d'étude de l'équipe "Effervescence, Champagne et Applications" (ECA), du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA), UMR CNRS 7331, Université Reims Champagne-Ardenne, dont la recherche s'articule autour des processus physicochimiques liés aux phénomènes d'effervescence et de mousse en œnologie. Responsable d'une sensation de piqure perturbant la perception olfactive, le CO_2 est un acteur majeur dans la dégustation des vins effervescents.

Une première étape dans la compréhension de son rôle dans les sensations perçues est la mesure précise de sa concentration dans l'espace de tête d'un verre de champagne, en conditions de dégustation, dès le début du service. La spectrométrie laser directe est une méthode d'analyse de gaz, non-intrusive, rapide et quantitative, permettant la détermination d'une concentration gazeuse dans l'espace semi-ouvert d'un verre. Utilisée par l'équipe "Spectrométrie Laser et Application" (SLA) du GSMA, la technique de spectroscopie d'absorption par diode laser accordable (TDLAS : tunable diode laser absorption spectroscopie) a ainsi permis d'étudier précisément pour la première fois la cinétique de désorption du CO_2 y compris pendant l'étape du service ainsi que l'impact de différents paramètres de dégustation (température de service, forme du verre,...) sur la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre de champagne.

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont consacrés au développement d'un spectromètre laser infrarouge destiné à l'étude de la désorption du CO_2 hors d'un vin de Champagne en conditions de dégustations. Le manuscrit se découpe en trois chapitres. Le premier est une présentation générale du champagne, du CO_2 et de ses méthodes d'analyses. Le deuxième est consacré aux instruments et aux méthodes utilisés dans ces travaux et plus particulièrement au développement d'un spectromètre laser infrarouge (le CO_2-Diode Laser Sensor) destiné à la quantification du CO_2 gazeux dans le cadre d'applications oenologiques. Enfin, le troisième présente et détaille les résultats obtenus dans

le cadre de différents essais afin de tester l'impact de différents paramètres de dégustation sur le dégazage du CO_2 et l'évaporation de l'éthanol dans l'espace de tête de verres de champagne. Pour finir, les perspectives suite à ces travaux de thèse sont discutées.

Chapitre 1 : Présentation générale

Ce premier chapitre introduit tout d'abord le produit d'exception sur lequel porte ces travaux de thèse c'est-à-dire le champagne. Nous commencerons donc par présenter son histoire, quelques aspects de son appellation et son élaboration particulière. Sa composition chimique sera aussi rapidement discutée.

Le champagne se définit comme une solution hydroalcoolique complexe sursaturée en CO_2. Nous exposerons donc les concepts de saturation en bouteille et sursaturation en CO_2 une fois la bouteille ouverte et/ou le champagne servi. Naturellement, le dégazage du CO_2 hors du vin de Champagne sera ensuite décrit. Puis, nous démontrerons l'importance du CO_2 dans le cadre de la dégustation en discutant notament la complexité de sa perception par l'Homme. Nous présenterons ensuite le composé organique volatile le plus concentré dans le champagne ; l'éthanol, produit de la fermentation tout comme le CO_2. Après avoir mis en évidence l'importance du CO_2 lors de l'expérience de dégustation, nous présenterons enfin quelques aspects des conditions de dégustation en discutant l'impact de certains paramètres de dégustation sur la désorption du CO_2 hors du champagne.

Pour finir, nous présenterons toutes les méthodes d'analyses du CO_2. Pour commencer, nous développerons les méthodes d'analyses du CO_2 gazeux par voie indirecte, c'est-à-dire qui peuvent permettre de déduire une concentration en CO_2 gazeux ou bien un flux de CO_2 gazeux désorbant du liquide. Il s'agit majoritairement de méthodes d'analyses du CO_2 dissous, destructives et intrusives. Puis, nous présenterons des méthodes d'analyse du CO_2 gazeux par voie directe. Enfin après avoir démontré que les méthodes d'analyse du CO_2 pré-existantes ne sont pas adaptées à l'étude que nous voulons réaliser (*i.e.* l'analyse du CO_2 gazeux dans l'espace de tête de verre de champagne en conditions de dégustation), nous démontrerons que la spectroscopie, une méthode optique d'analyse directe, non-destructive, est parfaitement adéquate à l'analyse du CO_2 gazeux dans le cadre d'applications oenologiques.

1

Le champagne

1.1 Historique

Le champagne est un vin blanc rendu effervescent par fermentation naturelle en bouteille et exclusivement produit en région Champagne. Dans cette région, la culture du vin nait au cours du IV^{e} siècle (Bonal [1984]) et ses méthodes d'élaboration, définies comme sommaires, expliquent la présence d'effervescence, parfois remarquée à la dégustation (Duteurtre [2016]). En effet, dans une région comme la Champagne, les températures froides rencontrées en hiver, puis le redoux du printemps, sont à l'origine d'arrêts et de reprises de la fermentation, et donc d'une effervescence incontrôlée.

Au XVII^{e} siècle, Christopher Merret aurait quant à lui provoqué l'effervescence par l'ajout de sucre ou de mélasse dans le vin. Dom Pérignon (Figure 1) est connu comme étant à l'origine du champagne (Liger-Belair and Polidori [2015]). Ce moine bénédictin officia à l'abbaye d'Hautvillers entre 1668 et 1715 (Duteurtre [2016]) et fut le premier à assembler différents cépages et différents crus lors de la vinification, afin d'améliorer la qualité du vin et de la rendre plus constante d'une année à l'autre. A la même époque, en Europe, les progrès dans la fabrication du verre ont permis le conditionnement et l'expédition des vins élaborés en Champagne.

C'est au début du XVIII^{e} qu'un premier ouvrage, *Manière de cultiver la vigne et de faire le vin en Champagne* (mentionné dans l'ouvrage de Duteurtre [2016]), relate les méthodes de culture de la vigne et l'élaboration de vins de Champagne. A la même époque, Lavoisier est le premier scientifique à comprendre le processus de fermentation. Puis, en 1815, Gay-Lussac rédige l'équation de la fermentation alcoolique (équation 1.1) durant laquelle la consommation du glucose ($C_6H_{12}O_6$) par les levures conduit à la formation d'éthanol (C_2H_5OH) et de dioxyde de carbone (CO_2) :

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2 \tag{1.1}$$

Au début du XIX^{e} siècle, Chaptal écrit plusieurs ouvrages au sujet de la culture de la vigne et de l'élaboration du vin, et conseille notamment l'ajout de sucre au jus de raisin afin d'en augmenter le titre alcoolique. Ce procédé correspond aujourd'hui à l'étape de la chaptalisation, réalisée si nécessaire.

FIGURE 1 – Photographie de la statue de Dom Pérignon devant la maison de Champagne Moët et Chandon, à Epernay.

Au cours du XIX^{e} siècle, Jean-Baptiste François améliore l'étape de la prise de mousse, en mettant au point une technique analytique permettant de titrer la quantité de sucre dans le vin et de la relier à la pression en gaz carbonique dans la bouteille. A cette époque, Madame Cliquot et Antoine Müller, un employé, développent le premier pupitre et le remuage des bouteilles, afin de remédier au problème de dépôt de matières organiques dans la bouteille. Au XIX^{e} siècle, Pasteur étudie la fermentation alcoolique et met en évidence le fait qu'il s'agit d'un processus anaérobie, limité par la quantité d'éthanol formé. Au XX^{e} siècle, ce sont principalement des progrès d'ordre technologique qui permettent l'amélioration de l'élaboration du champagne et de sa qualité, notamment par le biais du développement de l'acier inoxydable (cuves) et par la maitrise des températures de fermentations. La fermentation alcoolique est aussi améliorée par l'utilisation de levures sélectionnées (Duteurtre [2016]).

1.2 L'appellation Champagne

Le champagne est protégé par une appellation d'origine contrôlée depuis 1936, définissant : la délimitation géographique, les cépages, les rendements et l'élaboration du champagne.

D'un point de vue géographique, la production des raisins s'étend sur quatre zones (Figure 2) : la montagne de Reims (Marne), la côte des blancs (Marne), la vallée de la Marne (Marne, Aisne et Seine-et-Marne) et la côte des Bars (Aube). Chaque zone diffère notamment par son sol, son exposition ou le cépage dominant et ce morcèlement aboutit à la production de champagnes très variés (plusieurs centaines de crus).

Selon l'appellation Champagne, trois cépages sont majoritairement autorisés pour son élaboration (Figure 3) : le chardonnay, un raisin blanc dont la culture représente un tiers de la surface de production, le pinot noir et le pinot meunier, deux raisins noirs à la pulpe incolore. Lorsqu'un champagne est exclusivement élaboré à partir de chardonnay, il est

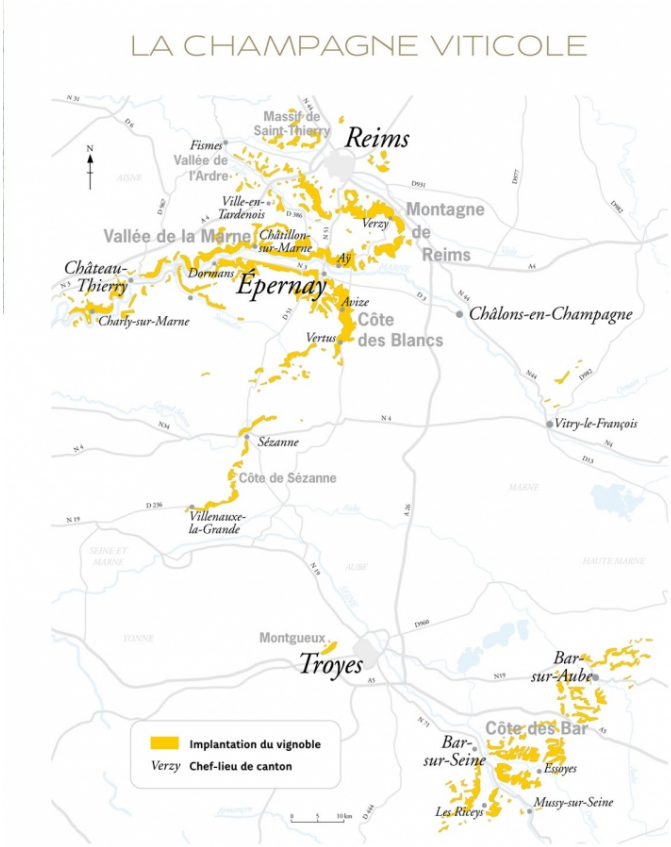

FIGURE 2 – Carte du vignoble de Champagne (CIVC [2017]).

appelé "blanc de blancs" et "blanc de noirs" s'il s'agit de pinot noir. Quatre autres cépages sont autorisés, néanmoins leurs cultures sont beaucoup plus réduites (l'arbane, le petit meslier, le pinot gris et le pinot blanc).

FIGURE 3 – Photographies des trois cépages principaux définis par l'appellation Champagne (à partir de photographies du CIVC [2017]).

La vendange est toujours manuelle afin notamment de préserver l'intégrité du raisin et de favoriser une bonne sélection des grappes arrivées à maturité. Le pressurage est fractionné et réalisé en pressoirs pneumatiques ou traditionnels et doit respecter un certain rendement (Duteurtre [2016]).

1.3 Elaboration du champagne

La “méthode champenoise” (aujourd’hui appelée méthode traditionnelle) est constituée de plusieurs étapes schématisées en Figure 4 (Buxaderas and López-Tamames [2012]).

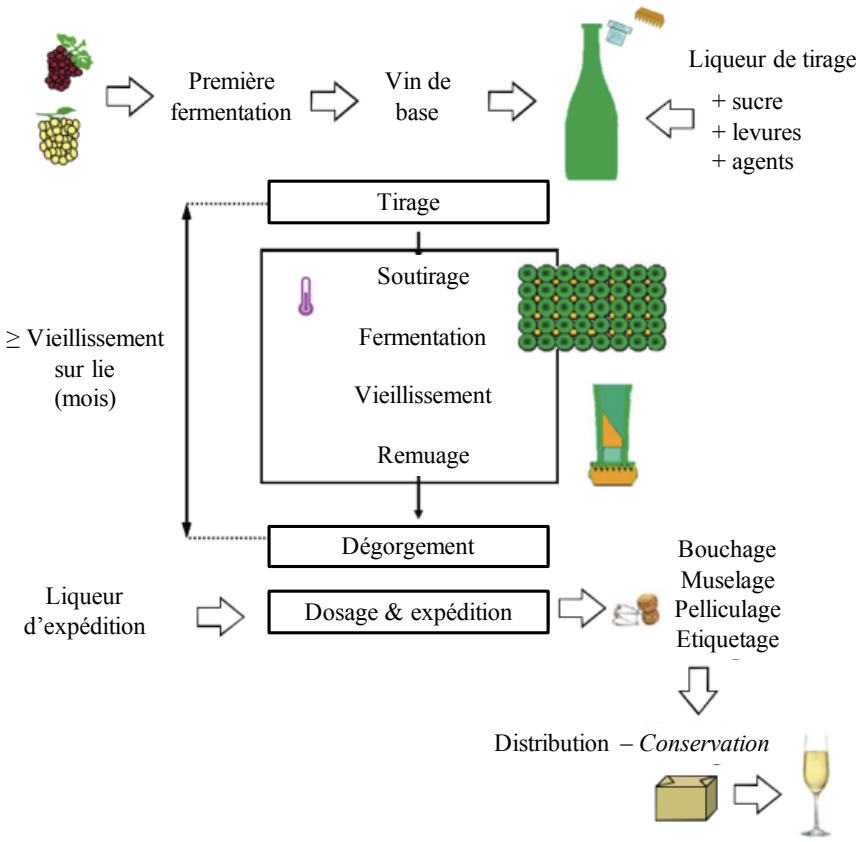

FIGURE 4 – Schéma des étapes d’élaboration de vins effervescents utilisant la méthode champenoise (Buxaderas and López-Tamames [2012]).

Après les vendanges, les différents cépages récoltés sont pressés séparément et le jus obtenu, appelé “moût”, est stocké en cuves ouvertes et subit une première fermentation alcoolique. Pour cela, des levures (majoritairement *Saccharomyces cerevisiae*), en plus de celles indigènes encore présentes, sont ajoutées au moût. Ces levures consomment le sucre et produisent de l’alcool (l’éthanol) et du dioxyde de carbone (voir équation 1.1, page 7). En fin de fermentation, le vin est tranquille (non effervescent) et présente un titre alcoolique entre 10,5 et 11,5 %.

Le chef de cave ou l’oenologue, procède ensuite à l’assemblage en mélangeant plusieurs vins différents. L’assemblage est une étape clé de l’élaboration du champagne, puisqu’à cette étape des vins issus de cépages différents, de terroirs différents ou de récoltes différentes sont assemblés, en prévision du goût final du vin.

La cuvée de tirage subit alors une seconde fermentation en bouteille, aussi appelée “prise de mousse”. C’est cette étape qui rendra le vin effervescent. Pour ce faire, du sucre (environ 24 g/L), des levures et des nutriments sont ajoutés au vin. Pendant la prise de mousse, les bouteilles sont stockées à l’horizontale en cave, ce qui assure une température

stable (autour de 12 °C) et une hygrométrie constante. La seconde fermentation aboutit à la formation d'environ 1,5 % v/v d'alcool supplémentaire et d'environ 12 g/L de CO_2 piégé dans une bouteille de 75 cL. Le CO_2 ne peut s'échapper et, conformément à la loi de Henry, un équilibre s'établit entre le CO_2 dissous dans la phase liquide, et le CO_2 en phase gazeuse piégé dans le col de la bouteille (Figure 5).

FIGURE 5 – Schéma présentant l'équilibre de Henry mis en place dans la bouteille.

Selon la loi de Henry ci-dessous, à température constante et à l'équilibre, la quantité de CO_2 dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide.

$$c = k_H P_{CO_2} \tag{1.2}$$

Où, c est la concentration en CO_2 dissous dans la phase liquide (en g/L), P_{CO_2} est la pression partielle de CO_2 gazeux dans le col de la bouteille (en bar) et k_H est la constante de Henry (en $g.L^{-1}.bar^{-1}$), soit la solubilité du CO_2 dans le vin (Liger-Belair [2005]). En fin de prise de mousse, pour une température entre 10 et 12 °C, la pression mesurée dans la bouteille est d'environ 6 bars, à cette température, $k_H \approx 2\,g.L^{-1}.bar^{-1}$, donc $c \approx 12$ g/L.

Une fois les sucres consommés par les levures, celles-ci meurent et sont dégradées par des enzymes (autolyse). Le champagne est conservé pendant une durée allant de 15 mois minimum à plusieurs années, c'est le vieillissement sur lies (Figure 6). C'est au cours de ce processus, qui libère entre autres des protéines, des lipides et des composés aromatiques, que le champagne acquiert ses propriétés organoleptiques (Voisin [2005]). Pendant l'étape de remuage, les débris de levures mortes sont regroupés dans le col de la bouteille. Pour ce faire, les bouteilles sont stockées sur un pupitre qui permet une inclinaison progressive des bouteilles telle que le goulot se retrouve vers le bas.

Une fois les lies regroupées dans le col de la bouteille, celui-ci est congelé afin de les piéger dans un glaçon dans le goulot. Les bouteilles sont ensuite ouvertes et c'est la pression qui chasse le glaçon hors de la bouteille. Pendant ce dégorgement, une faible quantité de

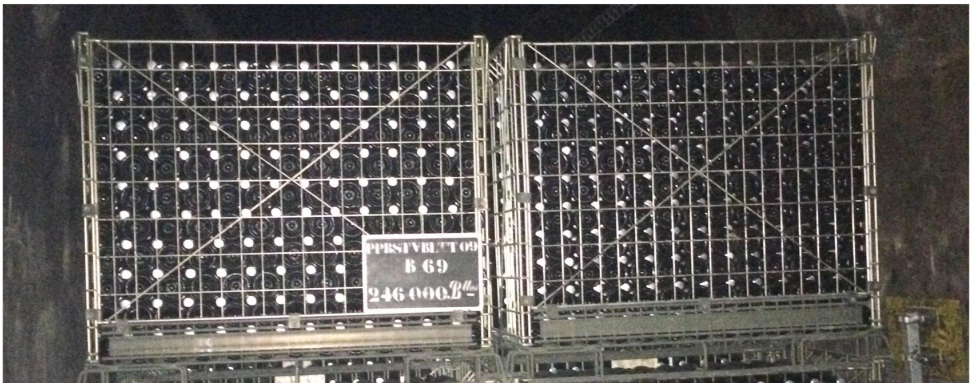

FIGURE 6 – Exemple de bouteilles stockées lors de la maturation sur lies dans les caves de la maison Vranken Pommery.

vin est inévitablement perdue et est remplacée après lors de l'étape du dosage. C'est une liqueur de dosage (ou liqueur d'expédition) qui remplace le volume de liquide perdu. Cette "liqueur" est un mélange de vieux vins de Champagne et de sucre dont la recette est secrète et dépend de l'élaborateur. Le caractère plus ou moins sucré du champagne dépend de la quantité de sucre ajoutée à cette étape (Tableau 1). Le champagne brut est le plus commercialisé, il représente en volume, en 2017, 80,3 % des expéditions vers le monde et 85,2 % vers l'Union européenne (CIVC [2017]).

Tableau 1 – Teneur en sucre d'un champagne prêt à la commercialisation en fonction du type de vin (CIVC [2017])

Caractère du champagne	**Teneur en sucre** (g/L)
Extra-brut	0 - 6
Brut	< 12
Extra-dry	12 - 17
Sec	17 - 32
Demi-sec	32 - 50
Doux	> 50

Enfin, les bouteilles sont fermées par un bouchon en liège et "muselées", le muselet empêchant l'expulsion du bouchon sous l'effet de la pression dans la bouteille. Les bouteilles peuvent ainsi être commercialisées et dégustées.

1.4 Composition chimique

Le champagne peut se définir, d'un point de vue strictement chimique, comme une solution hydroalcoolique (12,5 % v/v d'alcool) complexe, sursaturée en CO_2 dissous (Liger-Belair et al. [2017]). Sa densité est proche de celle de l'eau (≈ 1) et sa tension de surface est d'environ 50 mN/m. La composition chimique moyenne d'un champagne brut (après dosage) est présentée dans le Tableau 2 (Dussaud [1993]).

Tableau 2 – Composition chimique moyenne d'un vin de Champagne (d'après Dussaud [1993]).

Fortes concentrations	**Champagne**
Ethanol	$\approx$ 12,5 %
Glycérol	$\approx$ 5 g/L
Acides organiques	
Acide tartrique	2,5 à 4 g/L
Acide lactique	$\approx$ 4 g/L
Dioxyde de carbone CO_2	10 à 12 g/L
Sucre	0 à 12 g/L
Faibles concentrations	
Macromolécules	
Protéines	$\approx$ 5 mg/L
Polysaccharides	$\approx$ 200 mg/L
Polyphénols	$\approx$ 100 mg/L
Acides aminés	0,8 à 2 mg/L
Volatils (lactacte d'éthyle, butanediol, etc.)	$\approx$ 700 mg/L
Lipides	$\approx$ 10 mg/L
Ions minéraux	
K^+	200 à 450 mg/L
Ca^{2+}	60 à 120 mg/L
Mg^{2+}	50 à 90 mg/L
$SO_4{}^{2-}$	$\approx$ 200 mg/L
Cl^-	$\approx$ 10 mg/L

Dans une solution aqueuse, le CO_2 dissous réagit avec l'eau et un équilibre s'établit entre le CO_2 dissous et l'acide carbonique (H_2CO_3), selon l'équation suivante :

$$(CO_2)_{dissous} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \tag{1.3}$$

Cependant l'acide carbonique est un acide faible qui se dissocie dans l'eau en deux étapes :

- Etape 1, $pK_{a1} = 6{,}37$ (à 25 °C) : $H_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3{}^-$
- Etape 2, $pK_{a2} = 10{,}25$ (à 25 °C) : $HCO_3{}^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3{}^{2-}$

Par exemple, dans les eaux effervescentes (pH $\approx$ 5-6), on s'attend à voir le CO_2 dissous cohabiter avec ces autres formes carbonatées ($HCO_3{}^-$ notamment). Mais le champagne et la plupart des vins effervescents sont des solutions acides, pH $\approx$ 3,2. Un pH aussi

bas déplace l'équilibre en faveur du CO_2 dissous, les formes HCO_3^- et CO_3^{2-} ne sont pas formées et aucune cohabitation entre le CO_2 dissous et ces formes carbonatées n'est possible (Liger-Belair [2005]).

Le spectre du ^{13}C, réalisé à partir d'échantillons de champagne et de vins effervescents (Figure 7) permet l'identification des pics correspondant au quadruplet du groupe CH_3 de l'éthanol (17,9 ppm), au triplet du groupe CH_2(-OH) de l'éthanol (57,3 ppm), et au singulet du CO_2 (124,4 ppm). La spectroscopie à résonance magnétique du ^{13}C permet donc de confirmer l'absence des formes HCO_3^- et CO_3^{2-} dans le champagne (Autret et al. [2005]).

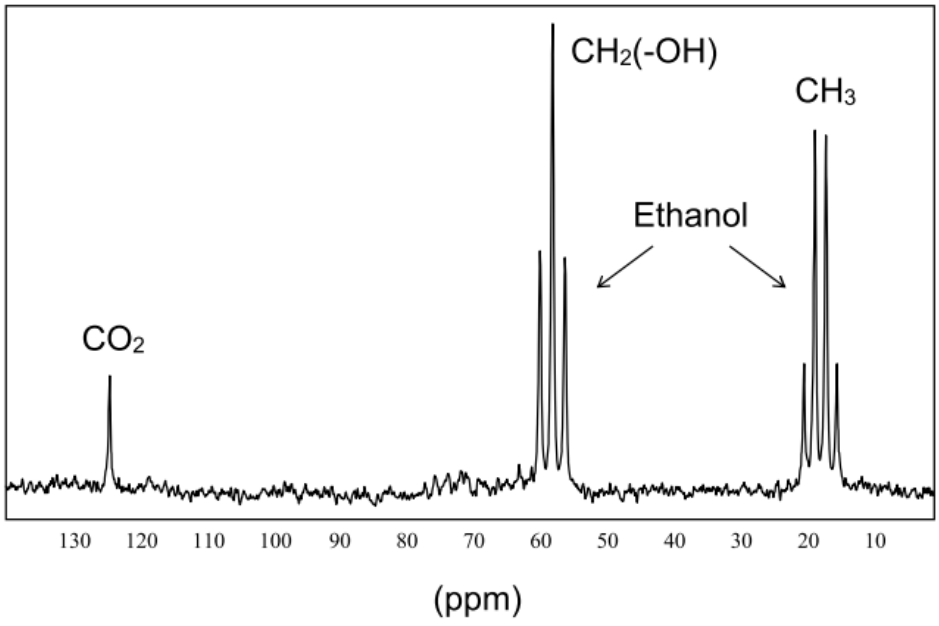

FIGURE 7 – Spectre du ^{13}C enregistré dans le but d'estimer la concentration en CO_2 dissous dans différents échantillons de champagne et de vins effervescents (Autret et al. [2005]).

Enfin, la viscosité d'un champagne brut à 20 °C est de l'ordre de $1{,}5.10^{-3}$ kg/m/s et est très fortement dépendante de la température du champagne (Figure 8, Liger-Belair et al. [2006]). La viscosité suit une loi de type Arrhenius (Equation 1.4).

$$\eta \approx 1,08 \times 10^{-7} exp(\frac{2806}{T}) \tag{1.4}$$

Où, T est la température du champagne en K et η sa viscosité en kg/m/s. Ainsi plus la température du champagne est élevée plus sa viscosité diminue (Figure 8, Liger-Belair et al. [2006]).

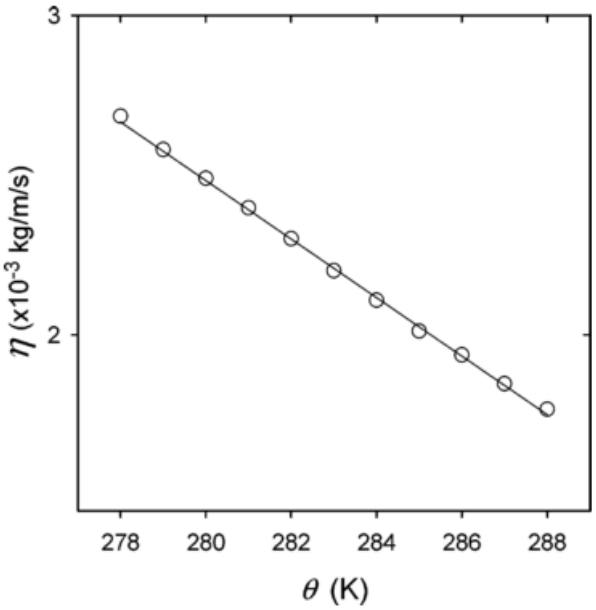

FIGURE 8 – Viscosité du champagne en fonction de sa température, dans une gamme usuelle de températures de dégustation (échelle semi-logarithmique). Les ronds correspondent aux données expérimentales et la ligne continue à l'équation 1.4 (Liger-Belair et al. [2006]).

2

CO_2 et dégustation du champagne

2.1 Saturation et sursaturation en CO_2

Saturation

La fermentation alcoolique conduit à la formation d'éthanol et de CO_2. Selon l'équation de la fermentation alcoolique, un vin tiré à 24 g/L de sucre conduit à la formation d'environ 9 g de CO_2 (m), soit 0,2 mole de CO_2 (n_T) dans une bouteille (V_L =75 cL). Le volume de CO_2 dans une bouteille de champagne close (V_{CO_2}) à 20 °C peut donc être calculé tel que :

$$V_{CO_2} = V_M \times \frac{m}{M} = 24 \times \frac{9}{44} \approx 5\ L \tag{2.1}$$

Où, V_M est le volume molaire d'un gaz parfait à 20 °C et sous 1 bar de pression (V_M = 24,3 L/mol) et M la masse molaire du CO_2. C'est donc un volume de 5 L de CO_2, à température et pression ambiantes, qui est piégé dans une bouteille de champagne.

La particularité de la prise mousse est qu'elle a lieu en bouteille fermée (voir partie 1.3). Le CO_2 reste donc piégé dans la bouteille et un équilibre s'établit entre la concentration du CO_2 dissous dans le liquide et sa pression de vapeur dans le col de la bouteille close (loi de Henry 1.2). Lorsque l'équilibre est atteint, le champagne est dit saturé en CO_2. En l'occurrence, saturation signifie ici équilibre.

Cependant, la solubilité d'un gaz dépend fortement de la température du liquide. La dépendance de la constante d'Henry du CO_2 (k_H) à la température peut s'exprimer par une équation de type Van't Hoff (équation 2.2), établie à partir des données issues des travaux de Agabaliantz [1963], dans le cas d'un vin mousseux standard élaboré selon la méthode traditionnelle (Liger-Belair [2005]).

$$k_H(T) = k_{298K} exp\left[-\frac{\Delta H_{diss}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right] \tag{2.2}$$

Où, T est la température (en K), R est la constante des gaz parfaits (8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}), ΔH_{diss} est l'enthalpie de dissolution du CO_2 dans un milieu liquide (-24,8 kJ/mol, Liger-

Belair [2005]) et k_{298K} est la constante de Henry du CO_2 pour un champagne brut à 298 K (soit une solubilité de 1,21 g.L^{-1}.bar^{-1} ou 2,75.10^{-4} mol.m^{-3}.Pa^{-1}, Tableau 3).

Ainsi k_H augmente lorsque la température diminue, c'est-à-dire que plus le champagne est froid plus le CO_2 sera soluble dans la phase liquide et donc plus la concentration en CO_2 dissous sera élevée (Tableau 3).

Tableau 3 – Constante de Henry (k_H) en fonction de la température, déterminée dans le cas du CO_2 dans un champagne brut, avec 12,5 % (v/v) d'éthanol et 10 g/L de sucres (d'après les données Agabaliantz [1963]).

Températures (°C)	**Constante de Henry** k_H (g.L^{-1}.bar^{-1})
0	2,98
1	2,88
2	2,78
3	2,68
4	2,59
5	2,49
6	2,41
7	2,32
8	2,23
9	2,16
10	2,07
11	2,00
12	1,93
13	1,86
14	1,79
15	1,73
16	1,67
17	1,60
18	1,54
19	1,48
20	1,44

Il est aussi possible de calculer avec précision la concentration en CO_2 dissous en fonction de la température, dans la bouteille fermée, en fin de prise de mousse (c_{PDM} en mol/m^3). Dans la bouteille close, le volume de la phase gazeuse (V_G = 2,5.10^{-5} m^3) cohabite avec le volume de la phase liquide, le champagne (V_L en m^3). On suppose ces deux volumes comme constants pendant la prise de mousse. Dans la gamme de pressions rencontrées (quelques bars), on suppose que la phase gazeuse est régie par la loi des gaz parfaits :

$$PV_G = n_G RT \tag{2.3}$$

Où, T est la température du champagne (en K) et n_G le nombre de moles de CO_2 gazeux dans le col de la bouteille.

De plus, la bouteille étant fermée hermétiquement, on suppose que le nombre total de moles de CO_2 (n_T) est conservé et se décompose, tel que :

$$n_T = n_G + n_L \tag{2.4}$$

Où, n_L est le nombre de moles de CO_2 en phase liquide, soit $n_L = c_{PDM} \times V_L$.

Alors on peut exprimer la concentration en CO_2 dissous dans le champagne en fin de prise de mousse (c_{PDM}), en combinant la loi de Henry ($c_{PDM} = k_H \times P_{PDM}$ avec P_{PDM} la pression en CO_2 gazeux en fin de prise de mousse dans le col de la bouteille close, en Pa, et k_H en mol.m^{-3}.Pa^{-1}) et les équations 2.3 et 2.4. On obtient alors :

$$c_{PDM} = \frac{n_T R T k_H}{V_G + R T V_L k_H} \tag{2.5}$$

Puis à la fin de la prise de mousse, les bouteilles sont dégorgées. A l'ouverture de la bouteille, le CO_2 jusque là piégé dans le col de la bouteille s'échappe. La pression partielle de CO_2 gazeux diminue et l'équilibre thermodynamique du CO_2 est rompu mais les bouteilles sont rapidement rebouchées. L'équilibre entre le CO_2 dissous et le CO_2 en phase gazeuse se rétablit donc rapidement dans le bouteille bouchée (équilibre de Henry). Le nombre de moles total de CO_2 (n_T^D) dans la bouteille close est donc rédéfini tel que :

$$n_T^D = n_T - n_G = n_T - \frac{P_{PDM} V_G}{RT} \tag{2.6}$$

Ou,

$$n_T^D = n_T - \frac{c_{PDM} V_G}{k_H RT} \tag{2.7}$$

Après l'équilibre nouvellement rétabli, la concentration en CO_2 dissous dans le champagne après dégorgement (c_D en mol/m^3) est obtenu en remplaçant n_T dans l'équation 2.5 par le nombre total de moles de CO_2 dans la bouteille close (n_T^D), nouvellement défini à l'équation 2.7. Après développement, la concentration en CO_2 dissous dans le champagne, une fois l'équilibre nouvellement établi, peut s'exprimer ainsi :

$$c_D = \frac{n_T (R T k_H)^2 V_L}{(V_G + R T V_L k_H)^2} \tag{2.8}$$

Ainsi, les équations 2.5 et 2.8 (établies aussi dans les travaux de Liger-Belair et al. [2018]) permettent de tenir compte de l'influence de la température sur la concentration en CO_2 dissous dans le champagne en fin de prise de mousse et après dégorgement (Figure 9).

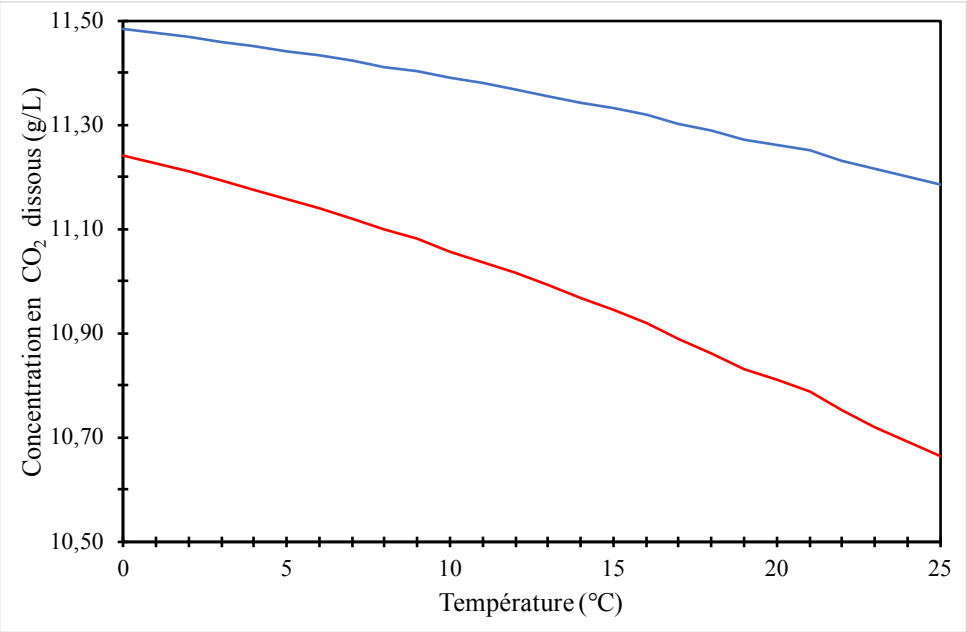

FIGURE 9 – Concentration en CO_2 dissous à l'intérieur de la bouteille close en fonction de la température du champagne. La ligne bleue correspond à la concentration en CO_2 dissous dans le champagne (bouteille close), après l'étape de la prise de mousse (c_{PDM} en g/L), tandis que la ligne rouge correspond à la concentration en CO_2 dissous dans le champagne (bouteille close), après l'étape du dégorgement (c_D en g/L).

A 20 °C, k_H est égale à 1,44 g.L^{-1}.bar^{-1} soit 3,27.10^{-4} mol.m^{-3}.Pa^{-1}, la concentration en CO_2 dissous en fin de prise de mousse (c_{PDM}) est donc égale à 256 mol/m^3 soit 11,3 g/L et celle après dégorgement (c_D) est égale à 246 mol/m^3 soit 10,8 g/L. Le dégorgement a donc un léger impact sur la concentration en CO_2 dissous dans le champagne (Figure 9).

Sursaturation en bouteille

Lorsque la bouteille est débouchée, l'équilibre est alors rompu et la pression partielle de CO_2 gazeux devient quasiment nulle (400 ppm de CO_2 dans l'air ambiant soit $P_{CO_2} = 4.10^{-4}$ bar). Selon la loi de Henry (équation 1.2), la concentration à l'équilibre en CO_2 est donc proche de 0 g/L. Le CO_2 dissous dans le champagne se trouve donc en large excès et doit être évacué par le champagne afin de retrouver un état d'équilibre. C'est pourquoi le champagne est dit sursaturé en CO_2.

Le paramètre de sursaturation (s) est défini afin de quantifier la situation thermodynamique du champagne (Voisin [2005]). Il se définit comme "l'excès relatif de concentration en CO_2 par rapport à une concentration de référence (c_0 en g/L) choisie comme la concentration d'équilibre du CO_2 pour une pression partielle égale à celle du liquide P_L (en bars), le long de son interface plane" (Voisin [2005]). s s'écrit tel que :

$$s = \frac{c_L}{c_0} - 1 \tag{2.9}$$

Où, c_L est la concentration du CO_2 dissous dans le liquide à un instant donné et $c_0 = P_L k_H$. Pour une température de 20 °C, on a $k_H = 1{,}44\,\text{g.L}^{-1}\text{.bar}^{-1}$ et $P_L = 1$ bar de CO_2, donc $c_0 = 1{,}44$ g/L.

A 20 °C, après dégorgement en bouteille close, il a été calculé que la concentration théorique en CO_2 dissous est égale à 10,81 g/L. Initalement, juste après ouverture de la bouteille c_L est donc égale à 10,81 g/L et $s \approx 6{,}5$. Le champagne est donc largement sursaturé en CO_2. Le volume de CO_2 devant s'échapper de la bouteille peut donc être calculé :

$$V_{CO_2} \approx \frac{c_L \times V_L}{M} \times V_M \tag{2.10}$$

Avec, V_L le volume de champagne dans la bouteille égale à 0,75 L, M la masse molaire du CO_2 (44 g/mol) et V_M le volume d'un gaz à 20 °C (24,3 L/mol). C'est donc un volume d'environ 4,5 L de CO_2 qui doit s'échapper de la bouteille afin d'atteindre l'équilibre entre les deux phases.

Sursaturation après service

Le champagne est ensuite servi en verre. Des pertes en CO_2 dissous, dues au processus de service, ont été mises en évidence à plusieurs reprises (Liger-Belair et al. [2009b], Liger-Belair et al. [2010b], Liger-Belair et al. [2010a]). Il apparaît que ces pertes peuvent varier en fonction de différents paramètres comme l'âge du champagne (Liger-Belair et al. [2010b]) ou l'intensité d'effervescence que le verre peut générer (Liger-Belair et al. [2013b]). Il a aussi été mis en évidence que la manière de servir et la température du champagne ont une influence directe sur les pertes en CO_2 dissous au service (Liger-Belair et al. [2010a]). Dans les travaux de Liger-Belair et al. [2010a], il s'agissait de comparer le service de 100 mL de champagne en flûte classique gravée de 20 points d'impact (conditions d'effervescence standardisées), en fonction de la manière de servir (service incliné ou droit) et de trois

températures (4, 12 et 18 °C). Il a été mis en évidence qu'un service incliné (comme pour le service de la bière) permet de conserver plus de CO_2 dissous qu'un service droit, et que plus la température du champagne est basse moins les pertes au service sont importantes (Tableau 4).

Tableau 4 – Pertes de CO_2 dissous au service (en g/L) en fonction de la manière de servir et de la température du champagne (Liger-Belair et al. [2010a]).

Températures	Service droit	Service incliné
4 °C	3,0 ± 0,2	1,6 ± 0,2
12 °C	3,3 ± 0,2	2,0 ± 0,3
18 °C	4,0 ± 0,5	3,7 ± 0,3

La sursaturation à l'échelle d'une flûte peut donc, aussi, être quantifiée. On prend $c_L = 7{,}5\,\mathrm{g/L}$, soit une concentration moyenne en CO_2 dissous, après service de 100 mL de champagne brut à 20 °C en flûte classique, gravée de 20 points d'impact (Liger-Belair [2017]) et $c_0 = 1{,}44\,\mathrm{g/L}$. Donc s est environ égale à 4,2 et le champagne est toujours largement sursaturé en CO_2. D'après l'équation 2.10, à l'échelle de la flûte ($V_L = 100\,\mathrm{mL}$), un volume d'environ 414 mL de CO_2 gazeux doit s'échapper afin d'atteindre un état d'équilibre.

2.2 Dégazage du CO_2

Comme expliqué précédemment, le champagne une fois servi est toujours sursaturé en CO_2 dissous. Il est donc en situation hors équilibre. Il va évacuer les molécules de CO_2 par deux moyens : l'effervescence et la diffusion libre à la surface.

2.2.1 L'effervescence

L'effervescence constitue le moyen de dégazage du CO_2 visible. Dans un verre de champagne, les bulles naissent ou nucléent, réalisent une ascension dans la hauteur de champagne servi et éclatent finalement en surface. La nucléation des bulles dans le verre de champagne, nécessite la présence de poches de gaz (Lubetkin [2003]). D'après la nomenclature établie dans les travaux de Jones et al. [1999], il s'agit d'une nucléation de type IV, ce qui correspond à la nucléation de bulles hétérogène non-classique à partir de grosses poches de gaz préexistantes (devant dépasser le rayon critique). Par exemple, pour un champagne brut (à 12 °C), caractérisé par une concentration en CO_2 dissous proche de 8 g/L après service, le rayon nécessaire pour permettre la nucléation de bulles, ou rayon critique, est de l'ordre de 0,3 µm (Liger-Belair [2017]).

L'effervescence peut être de deux natures : "naturelle" ou "articielle". Lorsque le champagne est servi dans un verre qui n'a pas subit de traitement particulier, il s'agit alors d'une effervescence naturelle. Dans ce cas, la plupart des sites de nucléation de bulles sont

situés dans des poches de gaz préexistantes, piégées à l'intérieur de structures creuses et grossièrement cylindriques (Liger-Belair et al. [2002], Liger-Belair et al. [2005], Lee and Devereux [2011]). Généralement, ces structures sont des fibres de cellulose, provenant d'un tissu, de l'ordre de 100 µm de long et présentant un diamètre d'ouverture de plusieurs micromètres (Figure 10 issue des travaux de Liger-Belair et al. [2002]). Les sites de nucléation peuvent aussi être des cristaux de sels tartriques précipités dans un verre rincé à l'eau du robinet. L'effervescence naturelle varie donc d'un verre à l'autre selon son nettoyage et son séchage.

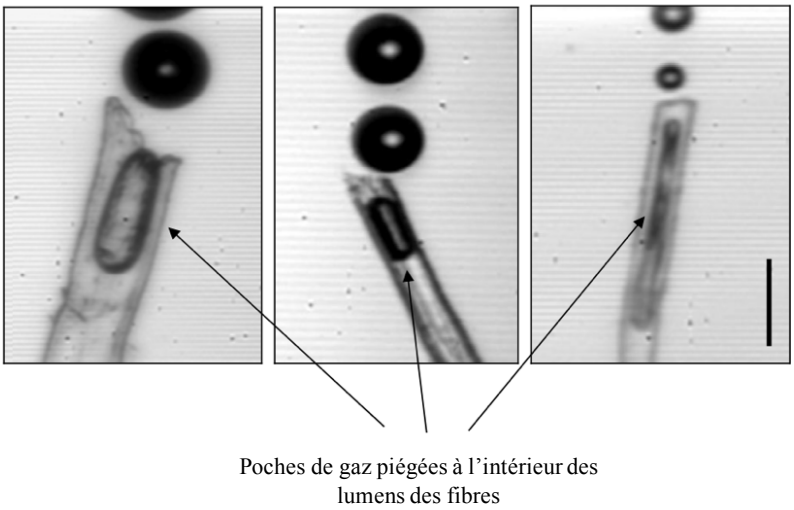

FIGURE 10 – Observation à l'aide d'une caméra vidéo à grande vitesse équipée d'un objectif de microscopie de trois fibres de cellulose typiques adsorbées sur la paroi d'un verre servi de champagne. Les poches de gaz apparaissent piégées à l'intérieur de chaque fibre (barre d'échelle = 100 µm) (Liger-Belair et al. [2002]).

En revanche, lorsque la formation de bulles apparait à partir d'imperfections faites intentionnellement sur la paroi de verre, il s'agit d'une effervescence articielle. En effet, Lynch and Bamforth [2002] ont mis en évidence que les bulles peuvent être générées au niveau de micro-rayures présentes sur la paroi du verre. Des verres à champagne, présentant un motif gravé au laser (Figure 44 (c)), sont ainsi fabriqués depuis plusieurs années. Plus précisément, ces verres sont gravés par impact laser et le refroidissement soudain après l'impact du faisceau laser provoque un réseau de fissures à la surface du verre (Figures 44 (a) et (b)). C'est ce réseau de fissures qui permet de piéger des poches d'air suffisament grosses pour permettre la nucléation de bulles hétérogènes non-classiques (diamètre d'un point d'impact laser proche de 400 µm).

Dans le cadre d'expériences réalisées au laboratoire, ces verres gravés sont lavés selon un protocole de lavage drastique (développé en partie 6.2.3, chapitre 2). La génération de bulles n'apparaît alors qu'à partir des impacts laser, les autres sites de nucléation étant éliminés par ce protocole. L'effervescence est standardisée d'un verre à un autre. La comparaison de verres gravés d'un nombre de points différents permet alors d'étudier, de manière contrôlée, l'impact de l'intensité de l'effervescence (Liger-Belair et al. [2013b], Moriaux et al. [2018b]).

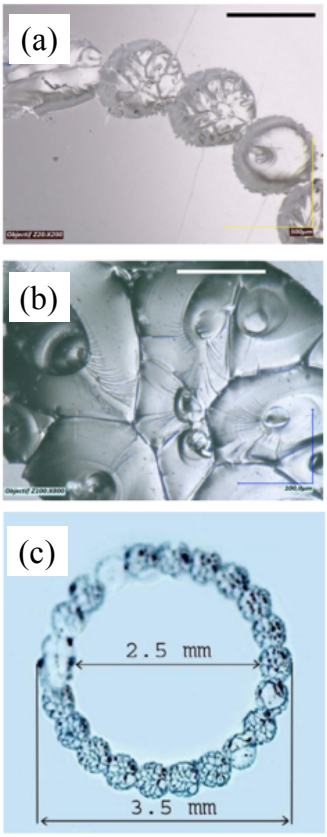

FIGURE 11 – Photographie des points d'impacts laser présents au fond d'un verre gravé (barre d'échelle = 500 µm) (a). Détail sur un point d'impact laser montrant le réseau de fissures responsable de la nucléation hétérogène non classique de bulles (barre d'échelle = 100 µm) (b). Détail sur l'anneau complet de gravures au fond du verre (c). (a) et (b) sont issues des travaux de Liger-Belair [2016] et (c) de (Liger-Belair et al. [2007b])

2.2.2 La diffusion

L'effervescence a beau consituer le phénomène de dégazage du CO_2 le plus visible, l'essentiel du dégazage se fait néanmoins par la surface et est régie par un mécanisme de diffusion. Le bullage ne représente en fait, qu'entre 15 et 30 % du dégazage total d'une flûte de champagne (Liger-Belair et al. [2002]). La diffusion à partir d'une phase liquide, soit stagnante soit en mouvement, est de deux types : la diffusion pure ou bien la diffusion-convection (Incropera et al. [2007]).

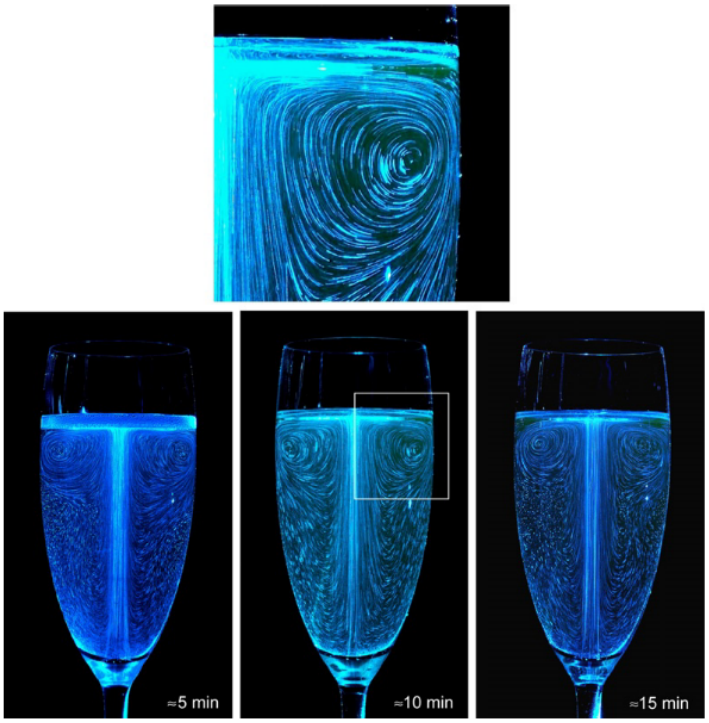

FIGURE 12 – Photographies des mouvements de convection trouvés dans le champagne servi dans une flûte gravée en son fond, un détail d'un tourbillon retrouvé sous la surface du liquide (encadré blanc) est agrandi au-dessus de la séquence temporelle (issue des travaux de Liger-Belair et al. [2012a]).

Le champagne est un milieu agité par des turbulences engendrées par le service et par des mouvements de convection dans le champagne (Liger-Belair et al. [2007b]). Les cellules de convections présentes dans le liquide (Figure 12) empêchent la croissance d'une couche limite de diffusion (voir schéma en Figure 13). De plus, les mouvements de convection permettent d'alimenter la couche limite, en molécules de CO_2 dissous, à partir du "champagne" (voir schéma en Figure 13). Donc dans le cas du champagne, il s'agit d'un phénomène de diffusion-convection (Incropera et al. [2007]).

Il est possible de quantifier le nombre de moles de CO_2 qui traversent l'interface air/champagne par unité de temps sous l'effet du phénomène de diffusion moléculaire (Liger-Belair [2017]) :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_D = \iint \overrightarrow{J_{CO_2}} \times d\overrightarrow{S} \tag{2.11}$$

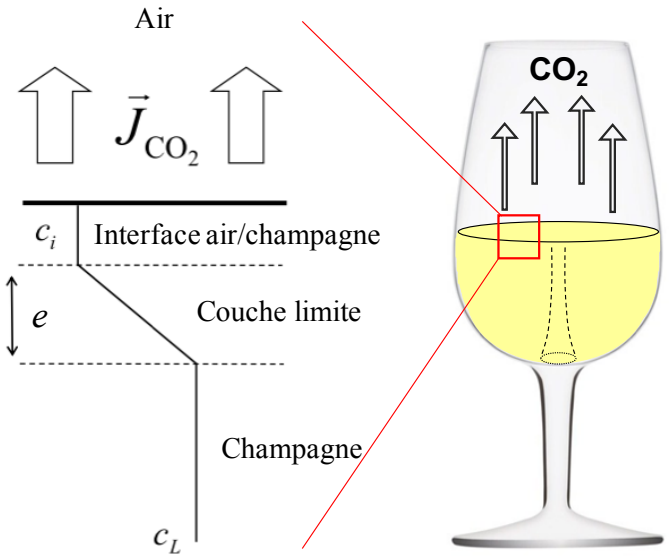

FIGURE 13 – Schéma du processus de diffusion entre le champagne et la phase gazeuse dans l'espace de tête d'un verre. Détail de la couche limite, sous l'interface air/champagne, où il existe le gradient de CO_2 dissous (adapté d'une figure issue de Liger-Belair [2017]).

Où, $\overrightarrow{J_{CO_2}}$ est le flux molaire local de CO_2 gazeux (en $mol.m^{-2}.s^{-1}$) à travers un élément de surface $d\overrightarrow{S}$ (en m^{-2}). Le flux molaire de CO_2 gazeux est défini par la première loi de Fick, tel que $\overrightarrow{J_{CO_2}} = -D\overrightarrow{\nabla} c_{CO_2}$, où D (en $m^{-2}.s^{-1}$) est le coefficient de diffusion des molécules de CO_2 dans le cas du champagne et $\overrightarrow{\nabla} c_{CO_2}$ est le gradient de CO_2 dissous entre le "champagne" et "l'interface air/champagne" (Figure 13). En partant du principe que le gradient de CO_2 dissous entre le champagne et l'interface air/champagne est un gradient linéaire, il est possible d'approximer ∇c_{CO_2} par $\Delta c/e$, où e est l'épaisseur de la couche limite (en m). Un gradient de CO_2 dissous est donc présent dans la couche limite et Δc est la différence entre la concentration en CO_2 dissous (en $mol.m^{-3}$) dans le champagne (c_L) et la concentration en CO_2 dissous au niveau de l'interface air/champagne (c_i) : $\Delta c = c_L - c_i$ (schéma en Figure 13). Or, l'interface air/champagne est, selon la loi de Henry, à l'équilibre avec le CO_2 en phase gazeuse au-dessus de la surface du liquide :

$$c_i = k_H P_{CO_2} \tag{2.12}$$

Où, k_H est la solubilité du CO_2 dans le champagne et est égale à $1{,}5\,g.L^{-1}.bar^{-1}$ pour un champagne à 20 °C et P_{CO_2} est la pression partielle de CO_2 dans l'air ambiant (400 ppm de CO_2 dans l'air ambiant). La concentration de CO_2 à l'équilibre est donc égale à $c_i = 1,5 \times 4 \times 10^{-4} \approx 6.10^{-4} g/L$. Donc $c_i \ll c_L$ et $\Delta c \approx c_L$.

Il est important de noter aussi que le coefficient de diffusion du CO_2 est dépendant de la température du champagne. Des simulations moléculaires dynamiques ont permis de déterminer le coefficient de diffusion du CO_2, notamment dans le cas d'un champagne brut standard, en fonction de la température du liquide (Bonhommeau et al. [2014], Perret et al. [2014]). Il s'avère que la dépendance entre la température du champagne et le coefficient

de diffusion peut s'exprimer conformément à la relation de Stokes-Einstein :

$$D \approx \frac{k_B T}{6\pi\eta l} \tag{2.13}$$

Où, k_B est la constante de Boltzman (1,38.10^{-23} J.K^{-1}), T la température du champagne (en K) et η sa viscosité (équation 1.4). Enfin l est le rayon hydrodynamique de la molécule de CO_2 ($\approx 10^{-10}$m). En combinant les équations 1.4 et 2.13, et en remplaçant chaque paramètre par sa valeur, l'équation 2.13, approximant la valeur du coefficient de diffusion du CO_2 dans le cas d'un champagne brut en fonction de sa température, s'écrit alors :

$$D \approx 6,8.10^{-8} T exp\left(-\frac{2806}{T}\right) \tag{2.14}$$

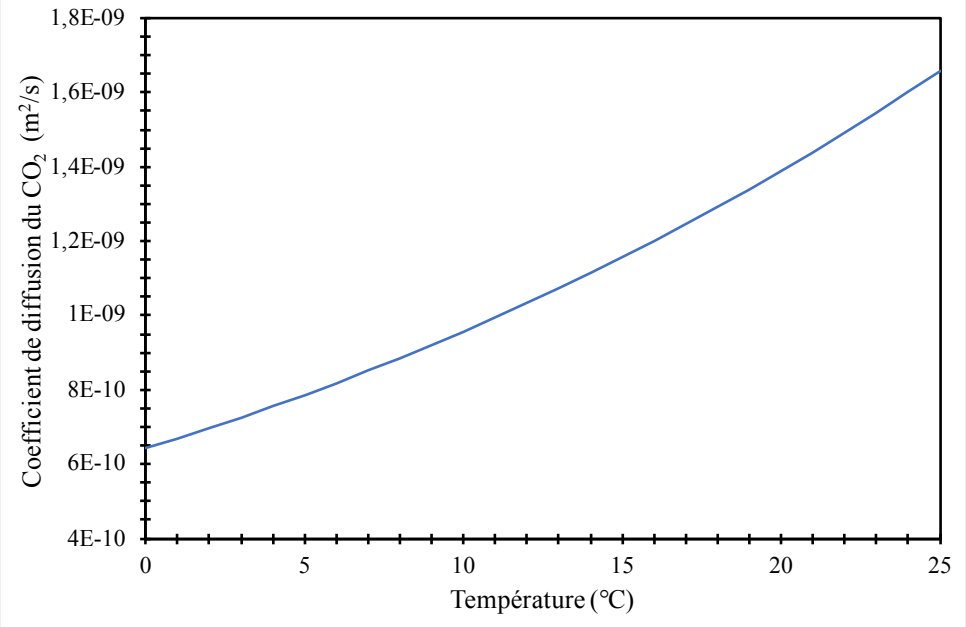

FIGURE 14 – Dépendance du coefficient de diffusion du CO_2 avec la température du champagne (Equation 2.14).

Le coefficient de diffusion du CO_2 augmente avec la température du champagne (Figure 14), favorisant ainsi la diffusion libre du CO_2. La diffusion moléculaire étant majoritaire dans la désorption du CO_2, dans le cadre de ces travaux de thèse, seul ce processus sera utilisé afin de modéliser le dégazage du CO_2 hors d'un vin de champagne en conditions de dégustation.

2.3 Perception du CO_2 à la dégustation

La perception de la carbonatation est un mécanisme multimodal (Calvert et al. [1998]). En effet, dans le cadre de la dégustation d'un produit carbonaté, comme le champagne, des interactions entre les stimuli visuels, olfactifs, trigéminaux et gustatifs interviennent

(Hewson et al. [2009], Ross [2009]). Leksrisompong et al. [2013] décrivent aussi que plusieurs aspects de l'évaluation peuvent influencer cette réponse multimodale.

La perception orale, tout d'abord, du CO_2 lors de la dégustation, est particulière. En effet, des études ont permis de révéler que le CO_2 stimule le système trigéminal de deux façons distinctes (Dessirier et al. [2000], Carstens et al. [2002]). Premièrement, le CO_2 active les mécanorécepteurs intégrés dans la muqueuse buccale. Plus précisément, c'est l'éclatement des bulles qui est responsable de la stimulation des mécanorécepteurs (Hewson et al. [2009]). Deuxièmement, le CO_2, après conversion en acide carbonique, agit sur les récepteurs gustatifs du type nocicepteurs ou récepteurs à la douleur.

Dans les travaux de Wise et al. [2013] des eaux gazéifiées ont été dégustées soit dans des conditions atmosphériques normales soit dans une salle sous une pression de 2 atm, pression à laquelle les bulles ne se forment pas. Les résultats ont démontré qu'il n'y a pas de différence dans la sensation de piquant perçue dans la cavité orale entre les eaux gazéifiées présentant une effervescence ou non. Donc l'activation des récepteurs à la douleur ne dépend pas de la présence de bulles.

Green [1992] a démontré que le niveau de carbonatation perçue dépend fortement de la température et que la sensation de fraîcheur perçue d'une solution peut être augmentée par l'ajout de CO_2 dans la dite solution. Par exemple, une augmentation du CO_2 dissous en solution (eau minérale), de 3 g/L à 7,2 g/L, engendre une augmentation des picotements et de la perception de la douleur dans la bouche (Hewson [2008]). Et plus récemment, Wise and Bryant [2014] ont mis en évidence que l'intensité du mordant perçue augmente avec la concentration en CO_2 dissous.

Les mécanismes de perception du CO_2 en bouche sont donc complexes et le vocabulaire, visant à décrire la perception orale, très varié. Les termes de mordant, brûlure ou encore engourdissement sont retrouvés afin de décrire cette perception (Leksrisompong et al. [2013]).

De plus, le CO_2 influence aussi la perception des consommateurs (McMahon et al. [2017]). Dans ces travaux, des études sensorielles ont été menées sur des vins mousseux créés afin de présenter une concentration finale en CO_2 variant entre 0 et 7,5 g/L de CO_2 dissous. Elles ont permis de montrer que les consommateurs identifient les vins, présentant une concentration en CO_2 dissous $>$ 1,2 g/L, comme ayant plus de "mordant" et plus de carbonatation que le vin à 0 g/L de CO_2 dissous (McMahon et al. [2017]).

L'interaction du CO_2 avec le système olfactif est aussi un processus complexe. Tout d'abord, il est important de noter que le CO_2 est inodore pour les humains. La réponse au stimulus du CO_2 gazeux est une sensation de "piqûre nasale".

De fortes concentrations de CO_2 gazeux ($>$20 %) engendrent une réponse bimodale ; les sytèmes olfactif et trigéminal agissent ensemble dans le but de produire une interaction au niveau du système nerveux central (Cain and Murphy [1980]). Dans leurs travaux, Cain and Murphy [1980] ont mis en évidence la stimulation du nerf trigéminal par le CO_2 ainsi qu'un impact sur la perception olfactive au niveau d'une narine lorsque du CO_2 est présenté au niveau de la seconde narine. Ce sont des sensations d'irritation, de piquant, de refroidissement, de brûlure ou de picotement, qui sont activées par le CO_2 (Chen et al.

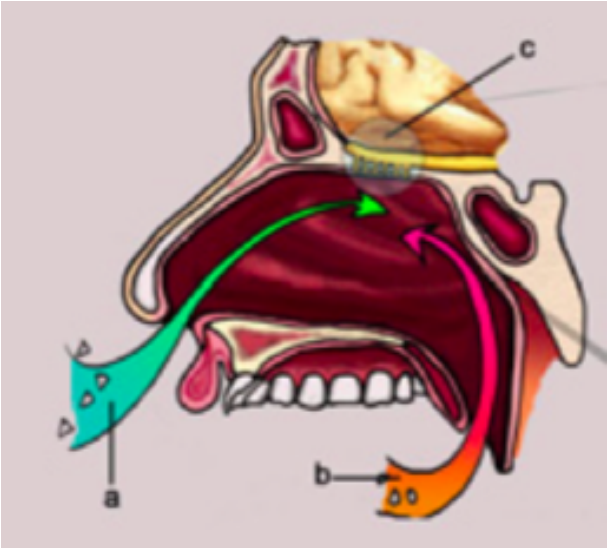

FIGURE 15 – Schéma du système olfactif : air inspiré par voie ortho-nasale (a) et par voie rétro-nasale (b), perception au niveau de la muqueuse olfactive (c) (Meierhenrich et al. [2005]).

[1997], Sdravou et al. [2012], Pelchat et al. [2014]). De plus, cette stimulation irritante du CO_2 interfère avec la perception rétro-nasale des arômes dans le cadre de la dégustation (Lawless and Heymann [2010]). La voie rétro-nasale est celle qui amène les molécules aromatiques libérées par le produit mis en bouche. Tandis que lorsque que les molécules odorantes passent par la voie ortho-nasale, elles parviennent à la muqueuse olfactive de façon directe (Figure 15).

Le Barbé [2014] a créé et validé un système de notation des vins mousseux, en utilisant un panel d'évaluation sensorielle entraîné, dans lequel la réponse olfactive au CO_2 est prise en compte en tant que piqûre nasale.

De plus, d'après Pozo-Bayón et al. [2009] et Saint-Eve et al. [2010] le CO_2 favorise la volatilisation de composés aromatiques. Par exemple, l'impact du CO_2 sur la volatilisation de certains composés (acétate d'éthyle et alcool isoamylique) a été mis en évidence dans les travaux de Clark et al. [2011]. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la cinétique de flux de mélange du liquide (Liger-Belair et al. [2007a], Liger-Belair et al. [2008], Tsachaki et al. [2008]).

2.4 Arômes du champagne

Buxaderas and López-Tamames [2012] soulignent dans leurs travaux que les composés volatils responsables de l'arôme des vins mousseux dépendent en grande partie des cépages utilisés. Le champagne étant élaboré à partir de différents cépages utilisés en proportions différentes, cela laisse augurer un large panel de profils aromatiques. De plus, pendant le vieillissement sur lies, le champagne s'enrichit en composés issus de l'autolyse des levures : nucléotides, acides aminés, oligosaccharides, acides gras, arômes et vitamines (Alexandre and Guilloux-Benatier [2006]).

D'autres processus, encore peu décrits, d'interaction entre les levures et le vin entrent

en jeu dans le développement du profil aromatique de chaque champagne durant le vieillissement (Comuzzo et al. [2006], De La Presa-Owens et al. [1998], Noble and Ebeler [2002]). Ils dépendent de l'âge du vin et de ses caractéristiques physico-chimiques (Stefenon et al. [2014]). Enfin, le champagne s'enrichit aussi en composés variétaux (norisoprénoïdes, composés furaniques et composés thiols), libérés pendant cette étape de vieillissement (Bosch-Fusté et al. [2007]). Concernant les composés de type thiols, Buxaderas and López-Tamames [2012] expliquent que le méthanethiol et l'éthanethiol sont à l'origine de notes fécales et putrides, tandis que les composés comme le 3-mercaptohexanol et le 2-furfurylthiol donnent des notes de fruits tropicaux et de café (Blanchard et al. [2001], Tominaga and Dubourdieu [2006]).

Enfin, d'après les travaux sur des vins de Champagne, de Vannier et al. [1999] et Noble and Ebeler [2002] l'heptenal (note de biscuit/cookie), le 5-nonanolide, l'acétal (note de noix), l'undécalactone, le diacétyl (notes de pain et de levure), l'acide phénylacétique, l'acétate de phényléthyle, le cinnamate d'éthyle, le 2-phényléthanol (note de miel), le sotolon, le guaiacol, l'isoeugénol (notes de type grillé), l'undécalactone, le 4-méthylthiazole, le 2-acétylthiazole, le diacétyle (note de noisette), le 2-furanméthanethiol (note de café), le 2,6-diméthylpyrazine (note de chocolat), l'acétoïne, le furfural (note de pâte d'amande) ont été détectés.

2.5 L'éthanol, composé organique volatil (COV) majeur du champagne

Le champagne présente une teneur en éthanol de 12,5 % v/v. L'éthanol est donc le composé organique volatil le plus concentré dans les champagnes. Il est défini dans les travaux de Meillon [2009] comme "un composé important dans la perception sensorielle des boissons alcoolisées puisqu'il apporte à lui seul un goût amer et/ou sucré et une sensation de chaleur".

L'éthanol est un stimulant gustatif, olfactif et trigéminal puissant (Mattes and DiMeglio [2001]). Le seuil de détection de l'éthanol, au niveau gustatif (narines fermées), est le plus élevé, puis vient le seuil d'irritation nasale (perception trigéminale) et enfin celui de la détection olfactive (voie ortho-nasale), voir Tableau 5 issu des travaux de Mattes and DiMeglio [2001]). Cependant, c'est la perception gustative qui est la plus performante afin de déterminer la présence d'éthanol ou non dans une boisson, et à des concentrations proches du seuil de détection, il est décrit comme amer. Le seuil de détection gustatif de l'éthanol en matrice complexe (vin, bière, ...) n'est pas fixe (entre 1 et 4 %) et dépend de la matrice elle-même (Meillon [2009]).

L'influence de la teneur en éthanol sur la perception aromatique d'une boisson alcoolisée a été plusieurs fois étudiée. Le Berre et al. [2007] ont démontré dans leurs travaux qu'une réduction de la teneur en alcool du vin peut affecter son bouquet aromatique. L'augmentation de la teneur en alcool entraîne notamment des diminutions ou des augmentations de l'intensité perçue en fonction de l'attribut aromatique évalué (Goldner et al.

Tableau 5 – Concentrations moyennes des seuils de détection gustatif (narines fermées), olfactif (perception orthonasale) et de l'irritation nasale (perception trigéminale) de l'éthanol, chez les dégustateurs et non dégustateurs (distinction réalisée suite à un test). (Tableau tiré des travaux de Mattes and DiMeglio [2001])

Seuil de détection	**Dégustateurs** ($N = 35$)	**Non-dégustateurs** ($N = 15$)
Goût de l'éthanol (% v/v $\times 10^{-3}$)	1,34 ± 0,10	1,63 ± 0,10
Olfaction de l'éthanol (% v/v $\times 10^{-4}$)	4,55 ± 1,62	1,48 ± 0,10
Irritation de l'éthanol (% v/v $\times 10^{-4}$)	9,59 ± 1,62	0,14 ± 0,05

[2009]). Par exemple, dans les travaux de Goldner et al. [2009], les composés furfural, isovalérate d'éthyle et octanoate d'éthyle sont corrélés à des attributs fruités et l'augmentation de la teneur en alcool supprime ces arômes fruités et rehausse les notes herbacées des échantillons de vins évalués (vins rouges, cépage Malbec). Robinson et al. [2009] décrivent aussi une étude qui a permis d'observer que l'augmentation de la concentration en éthanol, dans un mélange de type vin tranquille, réduisait l'abondance relative des composés volatils dans l'espace de tête du mélange étudié (vin rouge ou vin blanc tranquilles dilués à l'éthanol et à l'eau distillée).

Une étude montre aussi que la perception sensorielle des vins rouges diffère significativement, notamment en bouche, en fonction de la concentration en alcool du vin et de l'ordre dans lequel les vins sont évalués (King et al. [2013]).

Enfin Clark et al. [2011] ont démontré que l'éthanol augmente de manière significative la libération de substances volatiles pendant la consommation de solutions modèles de type bière (cas d'une mesure *in-vivo* dans la libération rétro-nasale).

Pour conclure, l'éthanol a donc un effet sur la libération des saveurs et sur la perception générale d'une boisson alcoolisée (Ickes and Cadwallader [2017]). Il existe encore de nombreuses lacunes dans la compréhension de ces phénomènes. C'est pourquoi la mesure de l'éthanol et de son effet sur la dégustation dans des conditions aussi proches que possible des conditons réelles de dégustations est importante (Ickes and Cadwallader [2017]).

2.6 Importance des conditions de dégustation

Dans le cadre de la dégustation du champagne, l'importance du CO_2 a donc été largement mis en avant. Etudier l'impact des différents paramètres de dégustation (température de service, forme du verre, intensité de l'effervescence, âge du vin, manière de servir,...) et le dégazage du CO_2 en fonction de ces paramètres de dégustation ont fait l'objet de différents travaux.

Ainsi, l'impact de la température de service du champagne sur l'étape d'ouverture de la bouteille (Liger-Belair et al. [2013a]) et celle du service (Liger-Belair et al. [2010a], Liger-Belair et al. [2012c]) puis sur le dégazage du CO_2 (Liger-Belair et al. [2009a]) a

été mis en évidence. Globalement, plus la température du champagne est élevée, plus la viscosité du champagne diminue et plus la solubilité du CO_2 diminue. Les pertes de CO_2 au service sont donc plus importantes avec une température croissante du champagne (Liger-Belair et al. [2010a], Liger-Belair et al. [2012c]) et plus la température est élevée plus le flux de CO_2 s'échappant une fois le champagne servi est important (Liger-Belair et al. [2009a]).

La manière de servir a aussi un fort impact sur les pertes en CO_2 dissous qui ont lieu au moment du service (Liger-Belair et al. [2010a]). En effet, il a été démontré que le service penché comme dans le cas de la bière limite les pertes en CO_2 dissous par rapport à un service classique, droit (Liger-Belair et al. [2009b]).

L'impact de la forme du verre dans lequel le champagne est servi, sur le flux de CO_2 s'échappant hors du vin a aussi étudié à plusieurs reprises (Liger-Belair et al. [2009b], Liger-Belair et al. [2012b]). Il a été mis en évident que le flux de CO_2 s'échappant du champagne varie en fonction de la géométrie du verre dans lequel a eu lieu le service (Liger-Belair et al. [2009b]) et une concentration en CO_2 gazeux plus importante peut être mesurée par micro-chromatographie en phase gazeuse dans l'espace de tête d'une flûte par rapport à celle retrouvée dans l'espace de tête d'une coupe (Liger-Belair et al. [2012b]).

Enfin, l'étude de l'impact de l'intensité de l'effervescence a pu mettre en évidence de manière assez logique que plus l'intensité de l'effervescence est élevée, plus les pertes progressives de CO_2 dissous sont rapides (Liger-Belair et al. [2013b]). Il a aussi été mis en évidence que le phénomène d'effervescence, une fois le champagne servi, est responsable de l'augmentation de la libération du CO_2 gazeux et des vapeurs d'éthanol, au-dessus de la surface du champagne. Cela confirme le lien qui existe entre l'effervescence et les flux de CO_2 et d'éthanol qui s'échappent hors du vin (Cilindre et al. [2011]). Cependant, l'impact du CO_2 sur la volatilisation de composés organiques comme l'éthanol n'a été encore que très peu étudié dans les vins de Champagne et les autres boissons gazeuses (Cilindre et al. [2011], Liger-Belair et al. [2012b], Liger-Belair et al. [2012a]).

Pour conclure, les détails des cinétiques de désorption du CO_2 ne sont pas encore bien connus et les éventuelles interactions entre le CO_2 gazeux et les molécules aromatiques, pendant la dégustation, n'ont jamais été étudiées dans le cas du champagne. Donc suivre de manière aussi précise que possible le niveau de CO_2 gazeux au-dessus de verres, en conditions réelles de dégustation, apparaît important afin de mieux comprendre la relation entre le dégazage du CO_2 et les paramètres de dégustation.

3

Méthodes d'analyse du CO_2

3.1 Méthodes indirectes

Il existe plusieurs possibilités pour déterminer les quantités de CO_2 susceptibles d'être libérées par les boissons effervescentes, aussi bien de manière directe qu'indirecte. Ces dernières sont principalement des méthodes permettant de déterminer la concentration en CO_2 dissous initiale de l'échantillon.

Une première méthode repose sur l'utilisation de l'anhydrase carbonique. Il s'agit d'une méthode invasive et destructive. C'est une détermination titrimétrique basée sur une méthode officielle recommandée par l'Office National de la Vigne et du Vin (OIV) issue des travaux de Caputi et al. [1970] (méthode OIV-MA-AS314-01 - méthode de type II). Cette méthode sera détaillée dans la suite de ce manuscrit, elle permet la détermination de la concentration en CO_2 dissous en bouteille (Liger-Belair et al. [2009a], Liger-Belair et al. [2010a]) ou après service du champagne dans un verre (Liger-Belair et al. [2009b]).

De manière complémentaire à la méthode précédente, il est possible de réaliser un suivi des pertes en CO_2 dissous sous forme de CO_2 gazeux en réalisant un suivi des pertes massiques du système "verre + champagne". Les pertes massiques correspondent alors au résultat de l'évaporation et du dégazage du CO_2 hors du vin. En prenant en compte la quantité de CO_2 dissous initiale dosée et en utilisant un modèle mathématique, il est possible de calculer les pertes en CO_2 dissous et/ou le flux de CO_2 s'échappant du champagne, au cours du temps (Liger-Belair et al. [2009a], Liger-Belair et al. [2010b]).

Le dosage du CO_2 dissous peut être aussi réalisé par une méthode manométrique. Il s'agit également d'une méthode officielle recommandée par l'OIV (méthode OIV-MA-AS314-04 - méthode de type II), basée sur les travaux de Ali-Mattila and Lehtonen [2002]. C'est une méthode invasive et destructive qui permet la mesure de la concentration en CO_2 dissous entre 0,5 et 7 g/L. Le CO_2 dissous en solution est fixé dans l'échantillon à analyser par de la soude. Puis le CO_2 est libéré par l'ajout d'acide sulfurique au précédent mélange, lui-même placé dans une fiole à vide connectée à un manomètre. Le manomètre permet de mesurer l'augmentation de la pression résultant de la libération du CO_2. Cette méthode nécessite un étalonnage et la mesure de la pression permet de calculer la quantité de CO_2 dissous dans l'échantillon. Cette méthode présente cependant une gamme de quantification

du CO_2 trop restreinte pour pouvoir l'utiliser dans le cadre de l'étude du champagne.

La teneur en CO_2 dissous en phase liquide peut aussi être déterminée par spectrophotométrie par injection en flux. Atanassov et al. [2000] présentent dans leurs travaux un dispositif expérimental développé à partir de solutions modèles afin de déterminer, notamment, le CO_2 dissous présent dans les vins effervescents. Il s'agit d'une méthode invasive et destructive. La détermination est possible pour des concentrations comprises entre 0,5 et 4 g/L, sans aucun prétraitement de l'échantillon liquide. La détection spectrophotométrique du CO_2 dissous est basée sur la décoloration d'un indicateur acide/base dans un flux de tampon de faible capacité (Atanassov et al. [2000]). Cependant la gamme de concentration en CO_2 dissous paraît trop restreinte pour permettre de quantifier le CO_2 dissous du champagne et l'échantillon nécessite des manipulations ne permettant pas la mesure dans des conditions réelles de dégustation.

Brajkovich et al. [2005] utilisent, sur des échantillons de vins blancs tranquilles, un capteur de conductivité thermique breveté Orbisphère afin de mesurer la quantité de CO_2 dissous en bouteille. C'est une méthode invasive et destructive qui nécessite un échantillon de vin d'un volume compris entre 250 et 300 mL, qui est pompé avant que la mesure soit réalisée. La mesure repose sur une modification de la conductivité thermique qui impacte la résistivité du détecteur. Cette valeur est mesurée avec la température afin de calculer la concentration de gaz dissous. Cette méthode permet la mesure de la teneur en CO_2 dissous pour des concentrations inférieures à 10 g/L (Brajkovich et al. [2005]). A nouveau la gamme de concentration apparaît trop restreinte et la méthode, pas applicable pour la mesure du CO_2 dissous dans le champagne, en conditions réelles de dégustation.

Afin de mesurer la teneur en CO_2 dissous dans les vins et les bières, Calvo-López et al. [2016] ont développé un microanalyseur spectrophotométrique. La mesure repose sur le transfert du CO_2 de l'échantillon vers une solution de bleu de bromothymol sensible au pH, qui va donc changer de couleur. Ce changement de couleur est mesuré optiquement et le système de détection est formé d'une LED (émission à 607 nm) et d'une photodiode réceptrice. Le système nécessite une calibration en amont et assure une réponse linéaire entre 0,26 et 10 g/L de CO_2 dissous. Pareillement aux trois méthodes précédentes, la gamme de quantification du CO_2 dissous paraît trop restreinte (notamment pour l'analyse du CO_2 dissous en bouteille) et le système ne paraît pas adapté à la mesure en condtions de dégustation.

L'utilisation de la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{13}C permet aussi de mesurer la teneur en CO_2 dissous, et ce même en bouteille closes tout en préservant l'intégrité de l'échantillon (Autret et al. [2005], Bonhommeau et al. [2014]). Cette technique n'est ni invasive ni destructive. Elle nécessite la présence d'une référence interne dont la concentration est connue afin d'en déduire la teneur en CO_2 dissous une fois le spectre de l'échantillon obtenu. Dans le cas du champagne, l'éthanol présente un pic distinct de celui du CO_2 et sert de référence interne (Autret et al. [2005], Bonhommeau et al. [2014]), ce qui permet de ne pas limiter la quantification dans une gamme. Cependant la préparation de l'échantillon et les manipulations ne permettent pas l'étude en conditions réelles de dégustation.

Il existe aussi des instruments commerciaux, prêts à l'emploi, qui permettent de mesurer le CO_2 dissous mais de manière destructive, comme le Nomasense CO_2, le carbodoseur ou le CarboQC (Anton-Paar). Dans le cas du Nomasense CO_2, la mesure est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le CO_2 en phase gazeuse dans un flacon échantillon après mise en place d'un équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide-échantillon (voir loi de Henry, équation 1.2). C'est un instrument qui nécessite une calibration interne. La gamme de mesure est très limitée : 0,05 à 2,5 g/L.

Le carbodoseur permet lui d'accéder à la teneur en CO_2 dissous sur une gamme de concentration légèrement plus grande, entre 0 et 3,6 g/L. La détermination est simple puisque réalisée de manière volumétrique mais peu précise (précision de l'ordre 0,5 g/L). En revanche le CarboQC permet d'accéder à une plus large gamme de mesure : entre 0 et 12 g/L à 30 °C et entre 0 et 20 g/L pour une température inférieure à 15 °C. La mesure du CO_2 par le CarboQC est basée sur une méthode brevetée de "l'expansion volumique" et nécessite un échantillon d'au moins 100 mL. Ces trois instruments ne permettent donc pas de quantifier le CO_2 dissous dans la cadre d'essais sur le champagne ou de suivis du CO_2 en conditions réelles de dégustation (gamme trop restreinte ou volume d'échantillon trop important).

Enfin, le "FIZZeye-Robot" est un système robotisé qui permet d'évaluer, de manière objective, les caractéristiques de la mousse et des bulles de vins effervescents après service, en utilisant l'analyse d'image (Fuentes et al. [2014] et Conde et al. [2017]). Cet instrument permet d'accéder à neuf paramètres relatifs à la mousse formée au service, de manière non-invasive et non-destructive, dont la vitesse de sortie du CO_2 présent dans la mousse et s'échappant après éclatement des bulles. Ce paramètre est calculé par la dérivée de la fonction représentant le volume de CO_2 dans la mousse en fonction du temps (Figure 16). Le volume de CO_2 dans la mousse (V_{CO_2}) est lui obtenu en retranchant le volume de vin dans la mousse (V_w) au volume total de la mousse (V_f). Cette méthode permet l'analyse du CO_2 en conditions de dégustation et ne nécessite pas d'étalonnage.

Cependant dans le cas du champagne, la présence de mousse n'est qu'un phénomène transitoire lors de la dégustation et le flux de CO_2 gazeux n'est calculé, par cette méthode, qu'à partir de la mesure du volume de la mousse. Le phénomène de diffusion, à l'origine de près de 80 % du CO_2 qui dégaze hors du vin (cas d'un service en flûte), n'est donc pas pris en compte dans la mesure.

3.2 Méthodes directes

Il est aussi possible d'analyser le CO_2 gazeux de manière directe. Ces méthodes ne nécessitent donc pas d'interprétation des phénomènes à prendre en compte afin d'établir un modèle.

Pour commencer, le "RoboBEER" (Figure 17, Gonzalez Viejo et al. [2016]), un robot verseur de bière, permet d'analyser de manière objective la qualité de la mousse de bière. Il comporte un dispositif de capture vidéo et est couplé à des algorithmes automatisés d'analyse d'images par ordinateur afin d'évaluer différents paramètres entrant en jeu dans

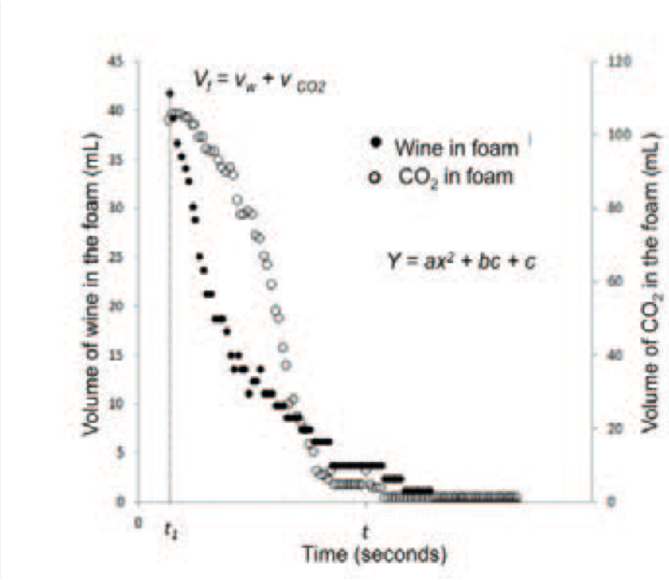

FIGURE 16 – Volume de vin (V_w) dans la mousse en fonction du temps et volume de CO_2 (V_{CO_2}) dans la mousse en fonction du temps à partir d'un unique versement. Le volume maximum de mousse est représenté par V_f, t_1 représente le temps correspondant pour atteindre le volume maximum de mousse. L'équation $y = ax^2 + bx + c$ (polynôme de second ordre) correspond à la relation entre le volume de CO_2 et le volume de vin en fonction du temps. Figure issue des travaux de Fuentes et al. [2014]

l'analyse de la qualité de la bière. Les résultats obtenus avec l'instrument ont été comparés à ceux obtenus lors d'analyses sensorielles afin de valider la cohérence des paramètres étudiés (Gonzalez Viejo et al. [2016], Gonzalez Viejo et al. [2017], Gonzalez Viejo et al. [2018]). Le RoboBEER permet, entre autre, de mesurer la libération du CO_2 par un capteur (MG-811) basé sur le principe d'une pile à électrolyte solide. Plus précisément la tension (ou force électromotrice de la pile) diminue quand la concentration en CO_2 augmente. Il permet de mesurer la concentration du CO_2 gazeux dans une gamme de 0,04 à 1 %. Ce genre de capteurs nécessite un temps de chauffe avant utilisation (5 min d'après Gonzalez Viejo et al. [2016]) et doit être calibré au préalable, puisque l'humidité relative et la température sont des facteurs pouvant interférer avec la mesure. L'utilisation de ce genre de capteurs est difficilement applicable dans le cadre de la mesure du CO_2 gazeux désorbant hors d'un vin de champagne, puisque la gamme de concentrations recontrée est largement supérieure (Cilindre et al. [2011]).

Une technique de microchromatographie gazeuse (μGC) couplée à un détecteur de conductivité thermique (TCD) peut être utilisée afin de déterminer simultanément la concentration en CO_2 gazeux et en vapeurs d'éthanol, au-dessus de verres de champagne (Cilindre et al. [2011], Liger-Belair et al. [2012b], Moriaux et al. [2018b]). Le principe de la mesure est le même que pour le capteur précédemment mentionné (MG-811) mais cette fois, l'échantillon gazeux est séparé par une colonne de séparation et les molécules sont donc détectées une à une. Cette méthode est rapide et non-intrusive et permet d'analyser un échantillon, de l'espace de tête d'un verre, par minute. Un étalonnage, par des mélanges de gaz de concentration connue, est requis en amont afin de quantifier les molécules

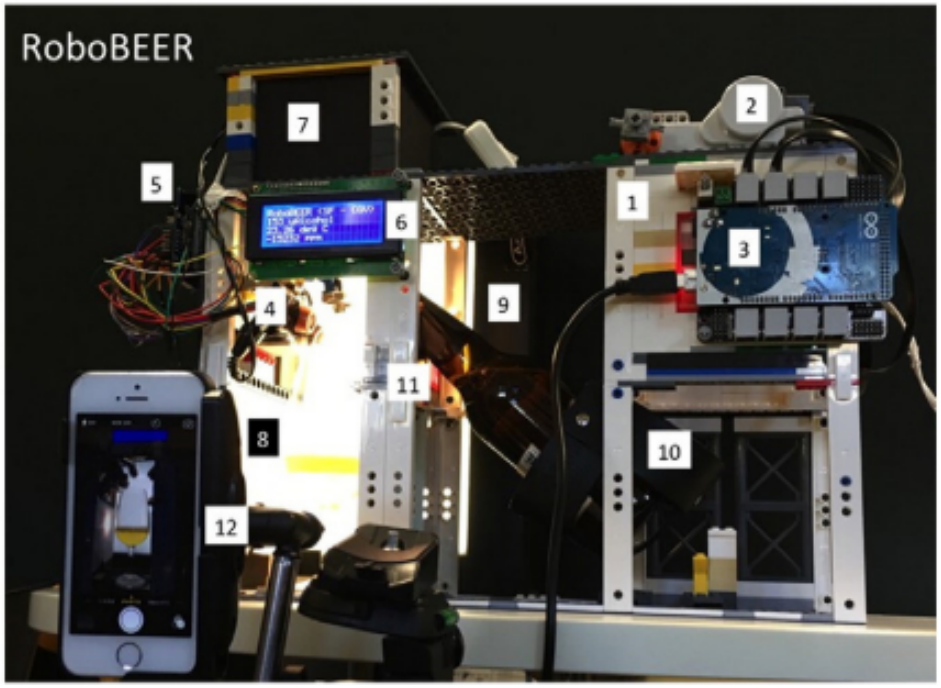

FIGURE 17 – Le RoboBEER : structure en Lego (1, 2), contrôle des servomoteurs (3), capteurs de CO_2 et d'alcool (4), contrôle des capteurs et lecture des données (5, 6), un boîtier d'alimentation (7), compartiment mesure (8), lumière (9), support bouteille (10, 11), capture vidéo via iPhone 5S (12). Figure issue de Gonzalez Viejo et al. [2016]

d'intérêt. Cette technique est utilisée dans ces travaux de thèse et sera plus amplement développée dans la suite du manuscript.

Pour finir, il serait aussi possible de mesurer le CO_2 gazeux en utilisant une caméra hyperspectrale (Gibson et al. [2017]). En effet, une caméra avec une résolution suffisante permettrait la sélection uniquement du CO_2, c'est bien le gaz qui serait détecté et non pas une différence de température ou de densité. Le système requiert une source lumineuse, de type diode laser, adaptée à la longueur d'onde d'absorption du gaz d'intérêt (CO_2). Un réseau de micromiroirs asservis permet la modulation de la source lumineuse et un unique détecteur permet l'enregistrement du signal. Cette méthode pourrait permettre la quantification du CO_2 dans une large gamme de concentration (0 à 100 %) mais requiert cependant un étalonnage réalisé en amont.

3.3 Méthode optique : spectroscopie

Une méthode optique est une alternative possible à l'analyse de la désorption du CO_2 puisqu'il s'agit d'une méthode non-invasive et non-destructive. La spectrométrie est une méthode d'analyse de contenus, très utilisée, servant notamment à détecter des gaz comme le CO_2. Le principe de la mesure par spectrométrie repose sur un phénomène d'absorption partielle d'une radiation lumineuse par une couche de gaz échantillon. Après traversée de l'échantillon de concentration (C), l'intensité lumineuse transmise peut alors s'exprimer

en fonction de l'intensité lumineuse incidente, c'est la loi de Beer-Lambert :

$$I(\sigma, L) = I_0(\sigma) exp(-\alpha LC) \tag{3.1}$$

Où, $I(\sigma, L)$ est l'intensité lumineuse transmise, $I_0(\sigma)$ l'intensité lumineuse incidente, σ est le nombre d'onde (en cm^{-1}) et α le coefficient d'absorption.

L'absorption directement est liée à la concentration de la molécule d'intérêt dans l'échantillon de gaz. L'absorption est visible dans le signal d'intensité lumineuse transmise enregistrée au niveau du détecteur du spectromètre. Le signal enregistré correspond donc à une raie d'absorption (Figure 18). Cette raie d'absorption est retrouvée à l'une des fréquences ou combinaisons de fréquences propres de la molécule étudiée et son allure se voit modifiée, notamment par la concentration en CO_2 gazeux. Cette technique permet donc la mesure de la concentration en CO_2 gazeux de manière absolue sans avoir recours à une étape d'étalonnage.

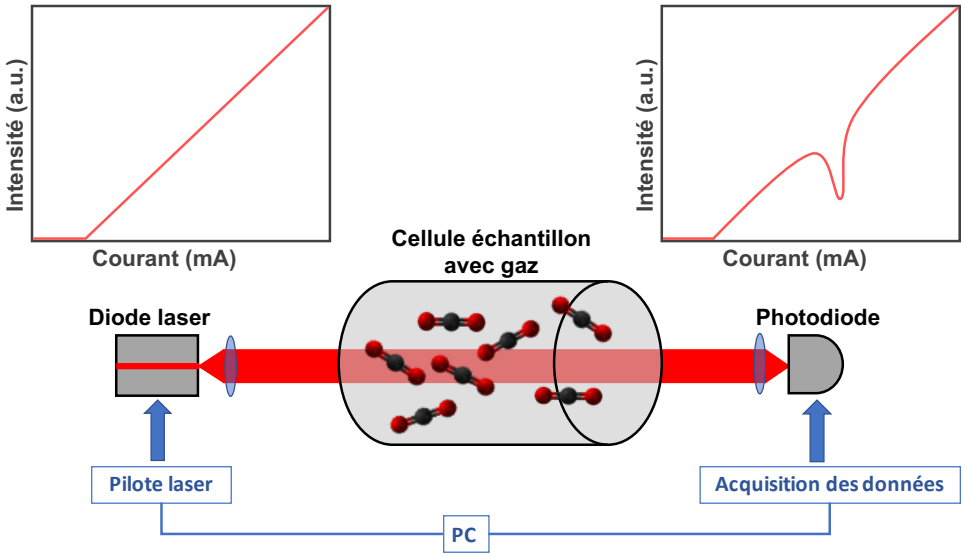

FIGURE 18 – Représentation schématique de la technique de Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS).

Le CO_2 possède un spectre d'absorption dans l'infrarouge, essentiellement du proche infrarouge au moyen infrarouge (Figure 19). La méthode optique est donc la spectrométrie laser infrarouge.

Les sources laser infrarouge accordables sont nombreuses : diodes laser de type télécom, diode laser à antimoniure, oscillateur paramétrique optique accordable (OPO), laser à cascade quantique,... (Curl and Tittel [2002]) Les techniques de spectroscopie laser infrarouge sont variées (Curl and Tittel [2002]) : les cellules multipassages pour la spectroscopie avec long trajet optique, la spectroscopie intra-cavité, la spectroscopie photoacoustique (Zeninari et al. [2010]), la spectroscopie par modulation d'onde (Benoy et al. [2017]),... Pour finir, il existe divers applications de la spectroscopie laser infrarouge : la spectroscopie moléculaire, l'étude de cinétiques chimiques, les applications analytiques (détection et quantification de gaz par exemple),... (Curl and Tittel [2002]). Enfin la tech-

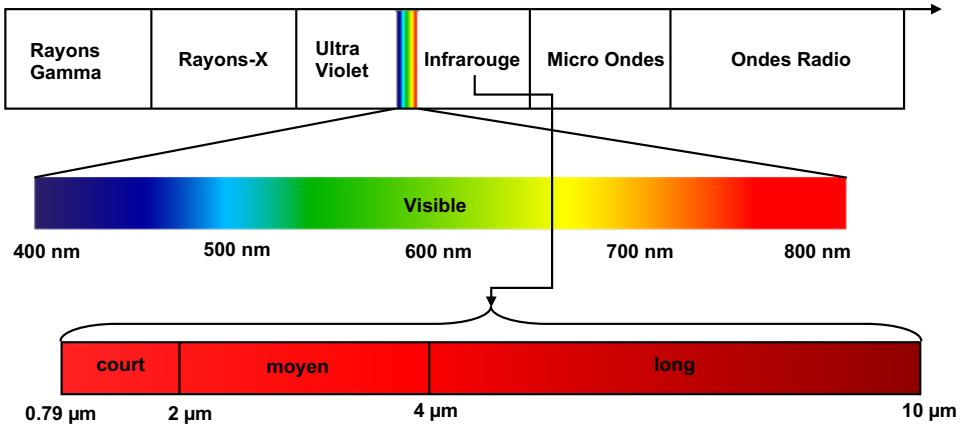

FIGURE 19 – Décomposition du spectre électromagnétique en longueur d'onde.

nique de spectroscopie d'absorption directe ou Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) est utilisée pour des applications variées (Weldon et al. [1995],Johnstone et al. [2008], Ma et al. [2017], Zimmerman et al. [2014]) et c'est cette technique qui sera développée dans ces travaux de thèse. Son principe est schématisé en Figure 18.

Chapitre 2 : Mesure du CO_2 gazeux par spectrométrie laser infrarouge en conditions de dégustation

Dans ce deuxième chapitre, nous allons présenter le matériel et les méthodes utilisés pour réaliser la mesure de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre de champagne, en conditions de dégustation.

Nous commencerons par présenter la méthode de spectrométrie utilisée, soit la spectrométrie laser d'absorption directe, et un premier senseur réalisé à des fins d'applications oenologiques (Mulier et al. [2009]). Puis, nous détaillerons le développement du spectromètre laser infrarouge adapté à la mesure de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre de champagne : le CO_2-DLS. Le développement et la validation de cet instrument a fait l'objet d'une publication (Moriaux et al. [2018a]). Nous développerons ensuite le couplage du CO_2-DLS à une micro-chromatographie en phase gazeuse, instrument utilisé précédemment au sein de l'équipe, afin de déterminer la concentration en CO_2 gazeux. L'accord des mesures réalisées par ces deux instruments a permis à nouveau de valider la mesure réalisée par le CO_2-DLS. Nous développerons ensuite les modifications apportées au CO_2-DLS en vue de réaliser un balayage de l'espace de tête.

Nous exposerons ensuite les vins étudiés dans le cadre de ces travaux de thèse et les particularités des conditions de dégustation dans lesquelles nous nous sommes placés afin de réaliser différentes séries d'expériences. Comme la teneur en CO_2 dissous du champagne détermine la quantité de CO_2 disponible au dégazage, son dosage est réalisé en bouteille ou après service (des pertes de CO_2 dissous au service ayant été mise en évidence). Les protocoles de dosages en bouteille ou après service seront donc aussi détaillés. Pour finir, la méthodologie et le protocole général, mis en place pour mener l'étude de l'influence de différents paramètres de dégustation sur la désorption du CO_2 en conditions réelles de dégustation, seront développés.

Enfin, nous détaillerons l'analyse sensorielle réalisée dans le cadre de ces travaux afin d'en comparer les résultats à ceux de type expérimentaux, obtenus avec le CO_2-DLS et la μGC. Et pour terminer, nous développerons les différents traitements statistiques appliqués aux résultats obtenus.

4

Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)

4.1 Principe TDLAS

4.1.1 Définition et utilisation

Le spectromètre laser infrarouge développé, dans le cadre de l'étude de la désorption du CO_2, fait appel à une technique appelée TDLAS, pour Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy. Il s'agit de spectrométrie d'absorption où la source lumineuse utilisée est un laser monochromatique balayable ou accordable en longueur d'onde, ici des diodes laser DFB (distributed feedback laser) qui sont des diodes laser rendues monochromatiques par la présence d'un réseau sur la diode elle-même, permettant de sélectionner la longueur d'onde d'émission. Un laser monochromatique est un laser émettant à une longueur d'onde connue, il est choisi en fonction de la région spectrale étudiée et plus précisément de la raie d'absorption, caractéristique d'un gaz et sélectionnée pour la détection et la quantification du dit gaz. Nous discuterons de la sélection de la raie d'absorption étudiée dans la partie 5.3.

Il a été démontré que les diodes laser accordables sont des sources appropriées pour les études à haute résolution des raies de transition (Vallon et al. [2010]). En effet la diode laser est dite balayable car la longueur d'onde peut être modulée par une variation de l'intensité du courant d'injection ou un ajustement de la température du laser. Le balayage du laser par la modulation de sa température permet d'accéder à une gamme spectrale large de l'ordre de $10\,cm^{-1}$. En revanche, en raison de l'inertie thermique du système ces variations sont limitées dans le temps (variations lentes). Dans notre cas, nous utilisons un balayage via la modulation du courant d'injection du laser, celle-ci est rapide et permet le balayage d'une zone spectrale plus limitée, de l'ordre de $1\,cm^{-1}$, centrée sur la raie d'absorption choisie afin d'obtenir une description précise de celle-ci.

Cette technique présente différents avantages. Tout d'abord sa rapidité qui permet une fréquence de mesure élevée. De plus, les diodes laser DFB font preuve d'une pureté spectrale et d'une brillance élevées (largeur de raie d'émission inférieure à 10 MHz d'après

Corsi et al. [1999]). Enfin, la mesure est précise puisque le balayage d'une seule raie d'absorption donne accès à une information détaillée de l'allure de la raie, or la mesure de la concentration du gaz d'intérêt, le CO_2 dans le cadre de ces travaux, va correspondre à un paramètre ajusté de l'équation décrivant la raie d'absorption. C'est pourquoi cette génération de diodes laser, émettant à température ambiante dans l'infrarouge, semble adéquate pour le développement de capteurs de CO_2 compacts et particulièrement bien adaptés à la surveillance atmosphérique Zeninari et al. [2006], Menzies et al. [2014], Kooikans et al. [2016].

Les propriétés d'émission spectrale des diodes laser les rendent particulièrement bien adaptées à la surveillance des gaz par TDLAS Werle et al. [2004]. Notamment des capteurs laser compacts utilisant des diodes lasers émettant à 2,68 µm à température ambiante, ont été développés pour la détection fine du CO_2 en phase gazeuse Werle et al. [2004], Joly et al. [2007], Vallon et al. [2010].

Dans le cadre de ces travaux, l'espace gazeux à étudier est l'espace de tête d'un verre dans lequel est servi un volume défini de champagne. L'espace de tête se définit comme l'espace gazeux au-dessus du liquide et en dessous du buvant. La désorption du CO_2 dissous va conduire à l'enrichissement de l'espace de tête du verre en CO_2 gazeux. La technique de TDLAS apparaît comme parfaitement adaptée pour quantifier de manière précise et rapide la concentration en CO_2 gazeux et ainsi permettre la mesure de la cinétique de désorption du CO_2.

4.1.2 Schéma général de fonctionnement

De manière schématique, un instrument reposant sur la spectrométrie d'absorption directe se compose de trois parties :

- une source lumineuse
- un échantillon de gaz à analyser
- un détecteur pour mesurer l'intensité lumineuse absorbée

Après mise en forme du faisceau par un élément optique, celui-ci est séparé en deux parties. Une première partie traverse une cavité Fabry-Pérot, comme indiqué en Figure 20. Une première photodiode réceptrice permet la mesure de ce signal, utilisé ensuite afin d'obtenir la correspondance en nombre d'onde de la zone spectrale balayée. La seconde partie traverse un milieu absorbant avec l'espèce de gaz d'intérêt soit la cellule de gaz échantillon représentée sur le schéma en Figure 20. Cela entraîne une réduction de l'intensité du signal transmis, par rapport à l'intensité du signal incident, qui est mesuré par une seconde photodiode détectrice adaptée à la gamme de longueurs d'onde mesurées. C'est cette réduction du signal qui est utilisée afin de déterminer la concentration du gaz étudié comme expliqué dans la partie précédente (voir partie 3.3).

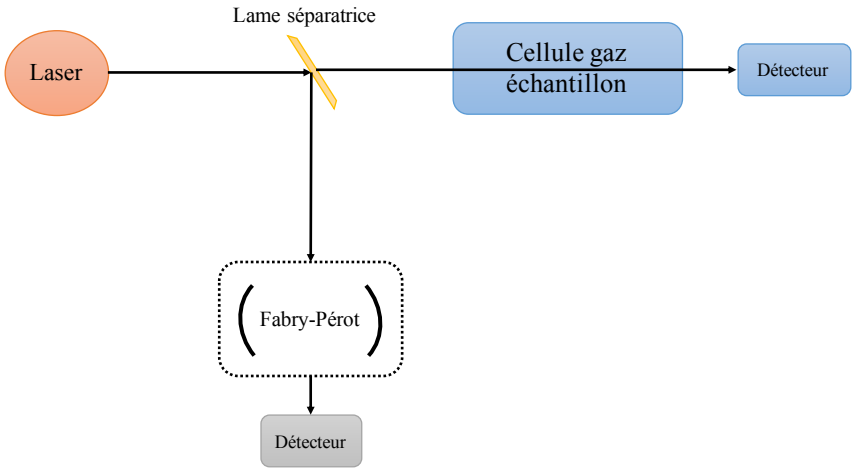

FIGURE 20 – Schéma de principe de la technique TDLAS

Dans le cadre de ces travaux de thèse, et selon le principe de la technique exposé ci-dessus, le spectromètre laser développé se compose donc lui aussi d'une cavité Fabry-Pérot, et du détecteur associé à cette voie, et de trois parties, définies telles que :

- une source lumineuse : dans le cas du CO_2-DLS, cette partie est composée de deux diodes laser émettant à deux longueurs d'ondes différentes.
- un échantillon de gaz à analyser : l'échantillon de gaz correspond ici à l'espace de tête du verre dans lequel la quantification du CO_2 gazeux est réalisée.
- un détecteur pour mesurer l'intensité lumineuse absorbée : il est unique et adapté à la gamme de longueur d'onde balayée et placé après le verre analysé.

4.2 Un premier senseur pour la détection du CO_2 pour des applications œnologiques

Un premier senseur a été développé en 2009 pour la détection du CO_2 dans le cadre d'applications œnologiques (Mulier et al. [2009]). Il mesure la concentration en CO_2 gazeux au-dessus d'un verre dans lequel a été servi une boisson pétillante, comme le champagne. L'instrument est basé sur la technique d'absorption directe avec comme source lumineuse un laser émettant dans le proche infrarouge. L'instrument est décrit dans les travaux de Mulier et al. [2009], et est présenté en Figure 21.

La diode laser utilisée émet à 2,68 µm et permet le balayage d'une raie d'abosrption du CO_2 à 3728,41 cm^{-1}. Le faisceau laser est séparé en deux parties par une lame séparatrice. Une première partie traverse un étalon Fabry-Pérot et est détecté avec une photodiode InAs. La seconde partie est destinée à la mesure du CO_2 au-dessus du verre et est détectée avec une photodiode InAs.

D'après les travaux de Mulier et al. [2009], la fréquence d'obtention de spectres est relativement élevée par rapport à l'étude menée puisque celle-ci est fixée à 100 Hz. Cependant, afin de réduire le bruit optique de la mesure, il est nécessaire de moyenner 20 spectres, ce qui réduit la fréquence de la mesure à 5 Hz. Il peut être noté que la forme

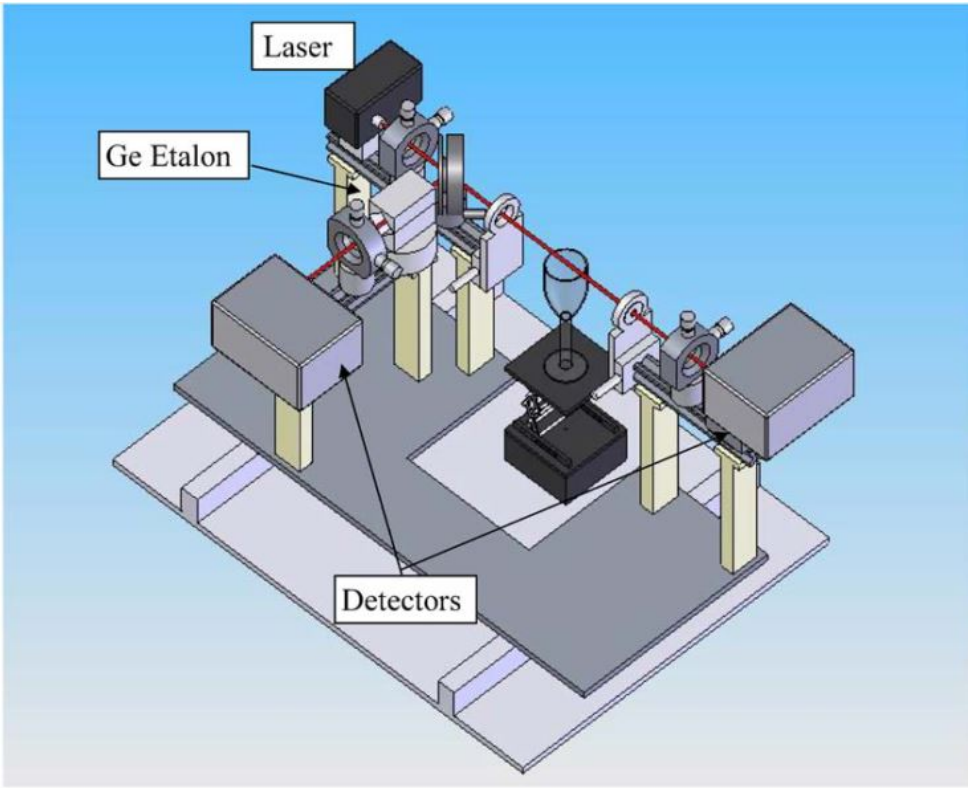

FIGURE 21 – Spectromètre laser infrarouge développé au cours des travaux de thèse de Maxime Mulier, présentés dans Mulier et al. [2009]

du faisceau laser est ovoïde et sa taille comprise entre 8 et 10 mm, ce qui engendre une mesure peu précise spatialement. Le trajet optique étant réalisé intégralement dans l'air ambiant, le CO_2 atmosphérique a donc une influence sur l'allure de la raie d'absorption balayée, cette contribution est donc prise en compte dans les mesures. De plus, la mesure étant réalisée au-dessus d'un verre, la longueur d'interaction avec le CO_2 gazeux issu de la désorption est approximative. Les perturbations de l'air ambiant impliquent aussi d'importantes fluctuations dans les mesures de suivi de la concentration en CO_2 au-dessus du verre. Ces fluctuations sont limitées par l'utilisation d'une large boite et d'une plus petite engendrant une accumulation du CO_2 proche du verre, et faussant ainsi les résultats.

L'instrument permet donc la mesure du CO_2 atmosphérique avec une très bonne certitude, 370 ± 12 ppmv d'après Mulier et al. [2009]. Cependant la mesure de la concentration en CO_2 gazeux issu de la désorption au-dessus du verre est sujette à plusieurs approximations dûes principalement aux perturbations par l'air ambiant. Enfin, l'instrument mesure une gamme de concentrations en CO_2 gazeux restreinte, soit en dessous de 15 %, ce choix se justifiant par la configuration de la mesure. En effet, le maximum de concentration en CO_2 gazeux, enregistré dans les travaux présenté dans Mulier et al. [2009], est de 2,5 % au-dessus d'un verre de champagne.

La configuration de la mesure avec ce premier senseur permet plus difficilement de distinguer l'impact de différents paramètres de dégustation. C'est pourquoi, afin de mieux caractériser l'impact de ces différents paramètres, il est pertinent de chercher à réaliser la mesure du CO_2 gazeux issu de sa désorption dans l'espace de tête du verre et non plus au-

dessus du verre. Différents phénomènes physiques, telle que la diffusion passive à l'interface liquide/air, sont impliqués dans la désorption du CO_2. Quantifier la concentration en CO_2 dans l'espace de tête du verre permet alors de mieux caractériser la désorption du CO_2 hors du vin de Champagne. De plus, la désorption du CO_2 dans l'espace de tête pourrait être reliée au relarguage de certains arômes lors de la dégustation, c'est pourquoi expliquer sa cinétique est un point crucial à étudier.

Ainsi, dans le cadre de ces travaux de thèse, il s'agit de réaliser la mesure dans l'espace de tête du verre afin d'obtenir dans le futur une cartographie complète des concentrations en CO_2 gazeux mesurées dans l'espace de tête restreint d'un verre de champagne, et ce en fonction du temps. Et comme décrit dans les travaux de Cilindre et al. [2010] et Liger-Belair et al. [2012b], une concentration en CO_2 gazeux supérieure à 15 % peut être mesurée, par microchromatographie en phase gazeuse, dans l'espace de tête de verres de champagne pendant les dix premières minutes qui suivent le versement. Afin de répondre à ces objectifs, un nouveau dispositif expérimental était donc nécessaire, dans le but de pouvoir mesurer la concentration en CO_2 gazeux sur une large gamme de concentration adaptée à cette nouvelle configuration de mesure.

5

Développement du spectromètre laser infrarouge : le CO_2-DLS

5.1 Nouvelle configuration de mesure

Afin de caractériser au mieux la désorption du CO_2 et ce dans des conditions réelles de dégustation, le développement d'un nouveau spectromètre laser infrarouge permettant la mesure de la concentration en CO_2 gazeux selon une nouvelle configuration a été réalisé dans ces travaux de thèse.

Il s'agit de caractériser au mieux la désorption du CO_2 à partir de phénomènes physico-chimiques connus et déjà exposés. L'appréciation de la quantité de CO_2 dans l'espace de tête pourrait être reliée au relarguage de différentes molécules d'intérêt organoleptique et de composés organiques volatils (COV), comme l'éthanol. Des mesures de la concentration en CO_2 dans l'espace de tête de verres, plus précisément à 0,5 cm sous le buvant, ont déjà été réalisées et sont reportées dans les travaux de Cilindre et al. [2010] et Liger-Belair et al. [2012b]. Cependant, dans ces travaux, les mesures sont limitées dans le temps et l'espace par les caractéristiques de l'instrument utilisé. La mesure précise de la concentration en CO_2 dans l'espace de tête par spectrométrie laser infrarouge paraît pertinente et permettra d'éviter les limitations spatio-temporelles de la mesure actuelle.

5.2 Milieu d'étude

L'espace de tête du verre de champagne est un espace gazeux, initialement constitué d'air atmosphérique et donc majoritairement constitué de diazote (N_2) et dioxygène (O_2). Durant le service du champagne, l'espace de tête du verre s'enrichit notamment en CO_2, avec des concentrations potentiellement supérieures à 12,5 % d'après les travaux de Cilindre et al. [2010] et Liger-Belair et al. [2012b]. Il est donc nécessaire d'envisager la quantification du CO_2 sur une large gamme de concentration. L'espace de tête s'enrichit aussi en COV, comme l'éthanol, issus du champagne et dont le rôle sur la perception du vin a été mis en évidence notamment dans les travaux de Meillon [2009]. Il s'agit du COV majeur du vin, qui dans le cadre de ces travaux de thèse peut être quantifié par

un autre instrument (cet aspect est développé en partie 5.5.1). Enfin le champagne étant majoritairement constitué d'eau, l'espace de tête gazeux du verre peut voir augmenter son humidité relative.

L'échantillon de gaz à analyser est délimité par le verre en lui-même, dont la forme et les caractéristiques vont dépendre du modèle de verre (les différents verres utilisés sont présentés en partie 6.2.2). La Figure 22 correspond à la transmission à travers un verre INAO en fonction de la longueur d'onde de la source lumineuse. Cette figure permet de mettre en évidence qu'au-dessus de 4,5 µm, le verre absorbe totalement l'intensité lumineuse et ce sont pour des longueurs d'onde inférieures à 2,7 µm que le verre absorbe moins de 30 % de l'intensité lumineuse. Cette transmittance supérieure à 70 %, indique que le verre atténue mais n'empêche pas la transmission de l'intensité lumineuse. Il est donc possible d'utiliser les diodes laser, émettant dans l'infrarouge, afin de réaliser la mesure dans l'espace de tête du verre.

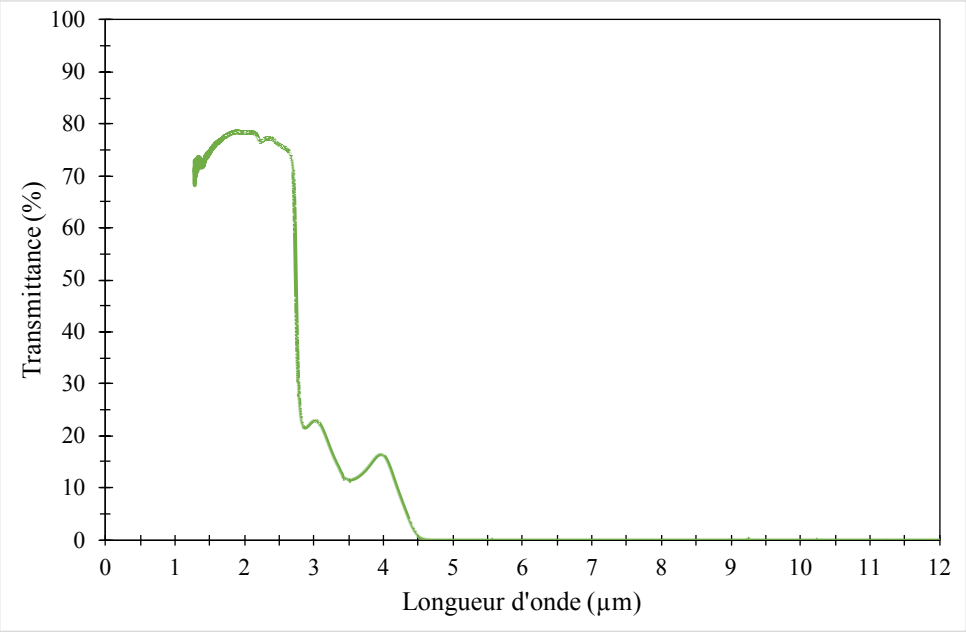

FIGURE 22 – Transmittance d'un verre INAO en fonction de la longueur d'onde de la source lumineuse

Dans le cadre de ces travaux, l'utilisation de deux lasers émettant à des longueurs d'onde différentes est nécessaire afin de couvrir une large gamme de concentration. Ces deux lasers seront présentés dans la partie suivante. Un premier laser émet à 2,004 µm et d'après la Figure 22, son passage dans le verre conduit à la transmission de 78,2 % de l'intensité lumineuse. Un second laser émet à 2,682 µm, son passage dans le verre quant à lui, conduit à la transmittance de 73 % de l'intensité lumineuse. La mesure est donc possible par les deux lasers choisis pour leurs zones spectrales où le CO_2 présente de fortes transitions de vibration-rotation adaptées au TDLAS au trajet optique court de l'espace de tête d'un verre.

5.3 Large gamme de mesure de la concentration en CO_2 gazeux : choix de la zone spectrale

5.3.1 Laser 1 : laser à 2,004 µm

Afin de mesurer le CO_2 gazeux selon cette configuration, le choix de la gamme spectrale dans laquelle est réalisée la mesure est donc à rediscuter.

Un laser émettant à 2,004 µm, est utilisé, il est nommé laser 1 et noté L1. Ce laser donne accès à une zone spectrale comprise entre 4989 cm^{-1} et 4995 cm^{-1} (en faisant varier la température de régulation de la diode laser comme expliqué dans la partie 4.1).

Dans la zone spectrale balayée par L1, on note la présence d'une seule raie d'absorption de l'eau (H_2O), centrée à 4992,92 cm^{-1}. Et comme présentée en Figure 23, pour une concentration de 3 % d'H_2O, à pression atmosphérique et température ambiante (20 °C), l'absorbance sur un trajet optique de 4,8 cm (longueur du trajet optique du même ordre de grandeur que celui rencontré au travers des différents verres utilisés dans ces travaux) est égale à 0,9993. L'impact de la raie d'H_2O est donc négligeable sur l'allure des raies accessibles par le balayage de L1. C'est pourquoi, il n'est pas nécessaire de prendre en compte la contribution de l'eau dans l'espace de tête du verre, sur la quantification du CO_2 gazeux dans cette zone spectrale.

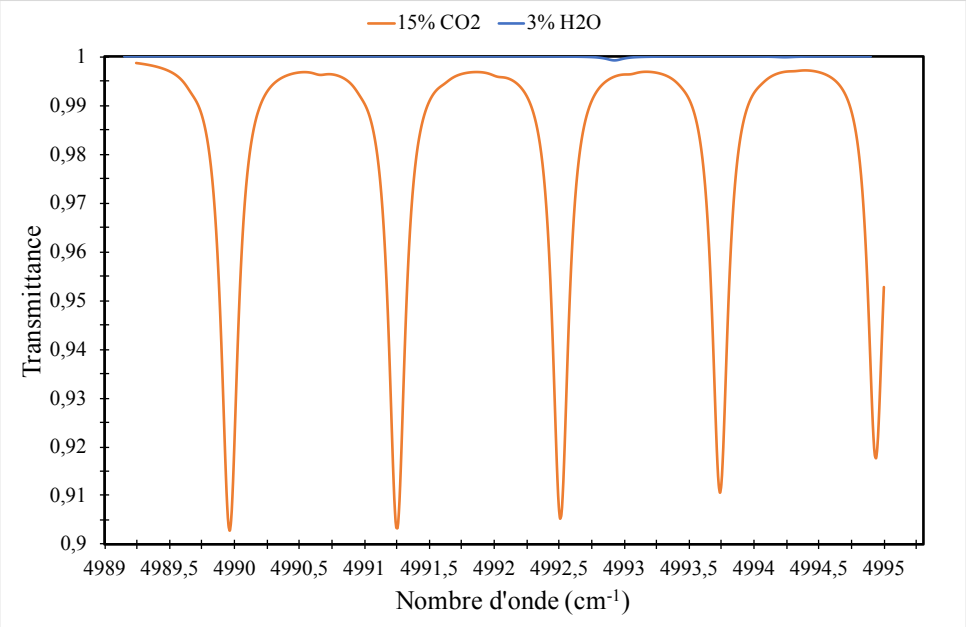

FIGURE 23 – Spectres synthétiques générés à partir de la base de données HITRAN Rothman et al. [2017] pour 3% en H_2O (équivalent à 70 % d'humidité), à 20 °C et pression atmosphérique, sur la gamme spectrale couverte par le laser 1 émettant autour de 2,004 µm et une longueur d'interaction fixée à 4,8 cm.

Dans le cadre de ces travaux, nous avons choisi de balayer la raie d'absorption à 4992,52 cm^{-1} afin de réaliser la détection et la quantification du CO_2. En effet, avec ce laser DFB, un balayage du laser autour de la raie d'absorption choisie est possible sur

$1\,cm^{-1}$ avec une température de fonctionnement régulée à 25 °C, soit une température légèrement supérieure à la température du laboratoire et donc facilement régulable.

Les spectres synthétiques d'absorption pour différentes concentrations en CO_2, sur la zone spectrale balayée par L1 (2,004 µm), sont présentés en Figure 24. Cela nous permet de mettre en évidence qu'en balayant le laser autour de la raie située à $4992{,}52\,cm^{-1}$, il est possible de détecter et de quantifier le CO_2 entre 5 % et 100 %. Il peut tout de même déjà être noté que la quantification d'une concentration en CO_2 proche de 5 % peut être faussée dans un signal bruité et que les 400 ppm de CO_2 atmosphérique ne sont pas détectables avec une longueur d'interaction fixée à 4,8 cm. Il apparaît donc que L1 scannant la raie d'absorption du CO_2 à $4992{,}52\,cm^{-1}$ permet aisément la quantification du CO_2 gazeux sur une longueur de trajet optique de 4,8 cm, pour des concentrations supérieures à 10 %. Et il est donc nécessaire d'utiliser un autre laser afin de pouvoir quantifier les faibles concentrations en CO_2 sur cette longueur d'interaction et dans ces conditions environnementales.

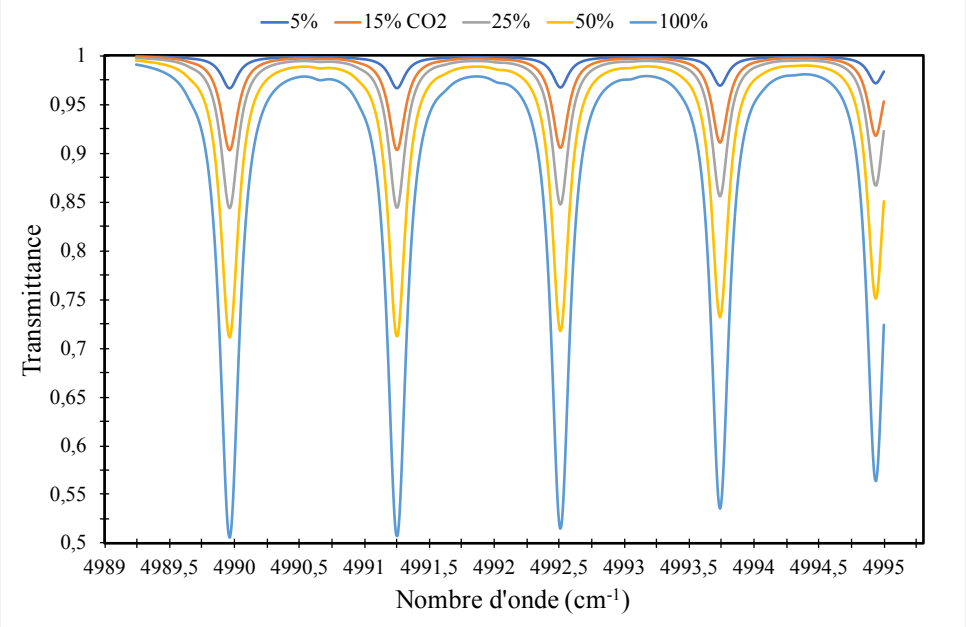

FIGURE 24 – Spectres synthétiques générés à partir de la base de données HITRAN Rothman et al. [2017] pour différentes concentrations en CO_2, à température ambiante et pression atmosphérique, sur la gamme spectrale couverte par le laser 1 émettant à 2,004 µm et une longueur d'interaction fixée à 4,8 cm

5.3.2 Laser 2 : laser à 2,682 µm

La zone spectrale couverte par un laser DFB émettant à 2,68 µm (appelé laser 2 et noté L2 par la suite), permet de couvrir une zone spectrale théorique entre $3726\,cm^{-1}$ et $3733\,cm^{-1}$ (en faisant varier la température de régulation de la diode laser comme expliqué dans la partie 4.1).

Dans la zone spectrale balayée par L2, on note la présence de plusieurs raies d'absorption d'H_2O significatives. Le spectre synthétique d'absorption de la molécule H_2O,

pour une concentration fixée à 3 %, à pression atmosphérique et température ambiante (20 °C), et pour un trajet optique égal à 4,8 cm est présenté en Figure 25. Celui-ci nous permet d'affirmer que la molécule d'H_2O n'a pas ou peu d'influence sur les profils ou les pieds de raie, soit sur l'allure globale des trois raies d'absorption du CO_2 comprises entre 3728 cm^{-1} et 3732 cm^{-1}, ce qui permet de pouvoir négliger la contribution de l'eau dans les calculs permettant la mesure de la concentration en CO_2 gazeux. Néanmoins, c'est l'absence d'épaulement des pieds de la raie d'absorption centrée à 3728,41 cm^{-1} qui permet de sélectionner plus particulièrement cette raie d'absorption afin de réaliser la mesure de la concentration en CO_2 gazeux dans ce milieu d'étude.

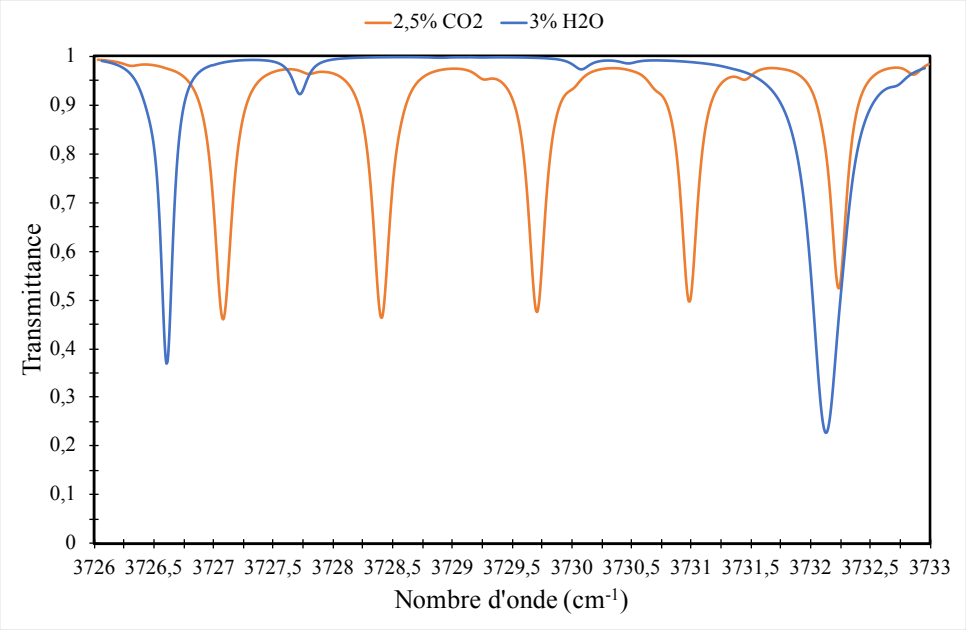

FIGURE 25 – Spectres synthétiques générés à partir de la base de données HITRAN Rothman et al. [2017] pour 3% en H_2O (équivalent à 70 % d'humidité), à 20 °C et pression atmosphérique, sur la gamme spectrale couverte par le laser 2 émettant à 2,682 µm et une longueur d'interaction fixée à 4,8 cm

De plus, cette raie d'absorption est balayable sur 1 cm^{-1} par la diode DFB pour une température de fonctionnement régulée à 20 °C, soit une température proche de la température du laboratoire et donc facilement maintenue.

La Figure 26 présente des spectres synthétiques d'absorption du CO_2 à différentes concentrations (à 20 °C et pression atmosphérique) sur la gamme spectrale couverte par L2 émettant à 2,682 µm et une longueur d'interaction fixée à 4,8 cm. Elle permet de mettre en évidence qu'avec le balayage de L2 autour de la raie d'absorption du CO_2 à 3728,41 cm^{-1}, la quantification du CO_2 gazeux apparaît possible entre 2,5 % et 15 %. La déformation des pieds de raies, due aux conditions atmosphériques et aux concentrations en CO_2 elles-mêmes, explique l'importance de balayer le laser autour de la raie de CO_2 largement (sur 1 cm^{-1}) pour pouvoir les prendre en compte dans la mesure. Il peut aussi être noté que la concentration ambiante du CO_2, 400 ppm, est très vite négligeable dans la mesure sur la longueur d'interaction considérée. En effet, le maximum d'absorption en présence de 400 ppm (0,04 %) de CO_2 représente moins de 5 % du maximum d'absorption

engendré par 2,5 % de CO_2 dans les mêmes conditions. C'est pourquoi dans la suite des calculs la contribution du CO_2 atmosphérique en plus de celle de l'H_2O dans l'espace de tête d'un verre seront négligées.

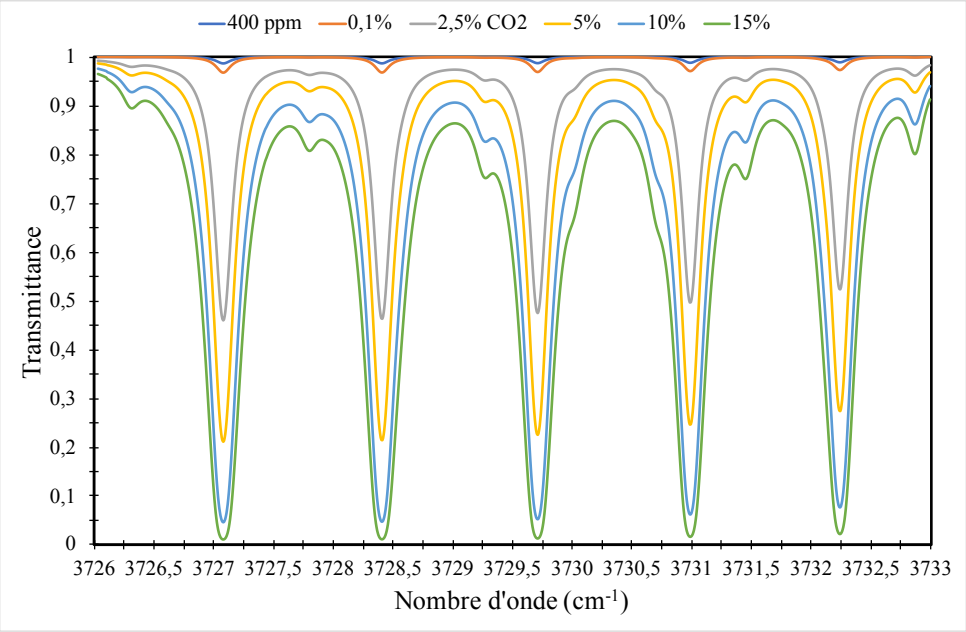

FIGURE 26 – Spectres synthétiques générés à partir de la base de données HITRAN Rothman et al. [2017] pour différentes concentrations en CO_2, à 20 °C et pression atmosphérique, sur la gamme spectrale couverte par le laser 2 émettant à 2,682 µm et une longueur d'interaction fixée à 5 cm

La quantification du CO_2 gazeux en conditions de dégustation, en dessous de 15 % est donc permise par l'utilisation de L2 scannant la raie d'absorption du CO_2 centrée à 3728,41 cm^{-1}.

5.3.3 Absorption de l'éthanol dans l'infrarouge

Il est important de noter que l'espace échantillon de gaz, réduit à l'espace de tête d'un verre de champagne dans notre cas, est constitué de CO_2 mais aussi d'autres espèces gazeuses telles que le O_2 et le N_2 qui sont des espèces non réactives en spectrométrie infrarouge ainsi que l'H_2O et l'éthanol (C_2H_5OH), composés majoritaires du champagne. Ces deux espèces pourraient être présentes dans l'espace de tête du verre en faible quantité. C'est pourquoi la potentielle contribution de H_2O a déjà été discutée précisément pour chaque laser.

En ce qui concerne l'éthanol, les travaux de Cilindre et al. [2011] discutent des mesures de la concentration en éthanol, réalisées à 0,5 cm en dessous du buvant du verre. Dans le cadre de ces travaux un volume de 100 mL de champagne à 20 °C est servi en flûte avec ou sans effervescence. D'après les résultats présentés, les mesures réalisées au centre de la flûte ou sur le bord mettent en évidence des concentrations en éthanol toujours inférieures à 1 %. Ainsi, des spectres synthétiques d'absorption pour différentes concentrations en éthanol sont présentés en Figure 27, la Figure 27(a) correspond aux spectres

pour trois concentrations en éthanol différentes (1, 2,5 et 5 %) sur une large gamme spectrale. Les Figures 27(b) et (c) correspondent aux zooms des spectres synthétiques sur les zones spectrales balayées par les deux lasers utilisés dans l'instrument, laser 1 et 2 respectivement. Ces Figures permettent de mettre en évidence que la contribution de l'éthanol potentiellement présent à l'état gazeux dans l'espace de tête d'un verre de champagne est donc négligeable quelque soit le laser et pour des concentrations inférieures à 5 % et un trajet optique de l'ordre de 5 cm.

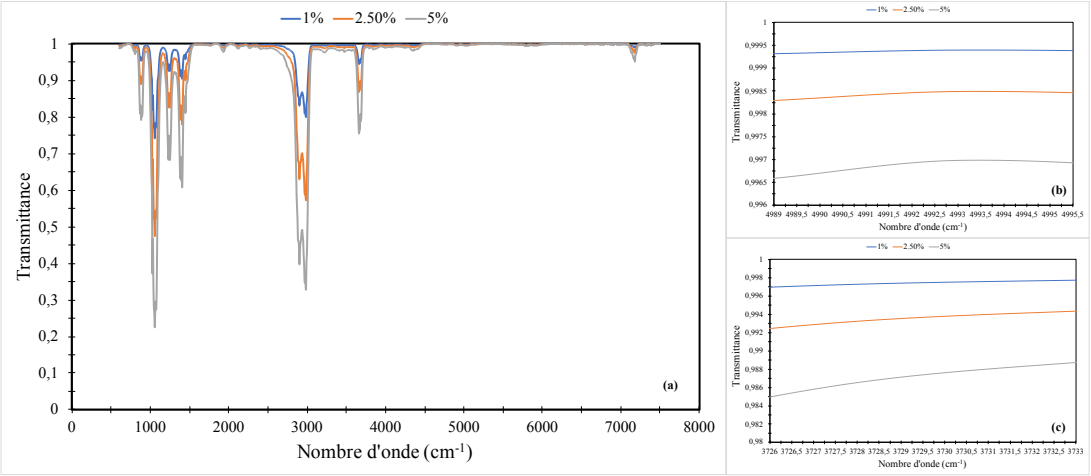

FIGURE 27 – Spectres synthétiques générés à partir de la base de données HITRAN Rothman et al. [2017] sur une large gamme spectrale pour différentes concentrations en éthanol, à 20 °C et pression atmosphérique, et pour une longueur d'interaction de 4,8 cm (a). Zoom sur la zone spectrale balayée par le laser 1 émettant à 2,004 µm (b). Zoom sur la zone spectrale balayée par le laser 2 émettant à 2,682 µm (c).

5.4 Dispositif expérimental : Mesure en 1 point

5.4.1 Introduction sur le CO_2-DLS

L'instrument developpé est basé sur la technique de TDLAS. Il a été développé afin d'effectuer des mesures à travers l'espace de tête du verre dans lequel une boisson gazeuse a été versée. Cette configuration de mesure, à travers l'espace de tête du verre c'est-à-dire au-dessus du liquide et en dessous du buvant, permet de réaliser les mesures de concentrations en CO_2 gazeux en conditions réelles de dégustation. Dans ces conditions, les mesures sont moins sensibles aux mouvements de l'air ambiant que dans le cas de l'installation précédente Mulier et al. [2009]. De plus, la longueur du trajet d'absorption est fixée par la géométrie du verre et connue avec précision.

Une vue générale du spectromètre laser infrarouge est présentée en Figure 28(a). Le CO_2-DLS se compose d'une partie optique, présentée en Figure 28(b) et d'une partie découplée permettant les mesures œnologiques, en Figure 28(c).

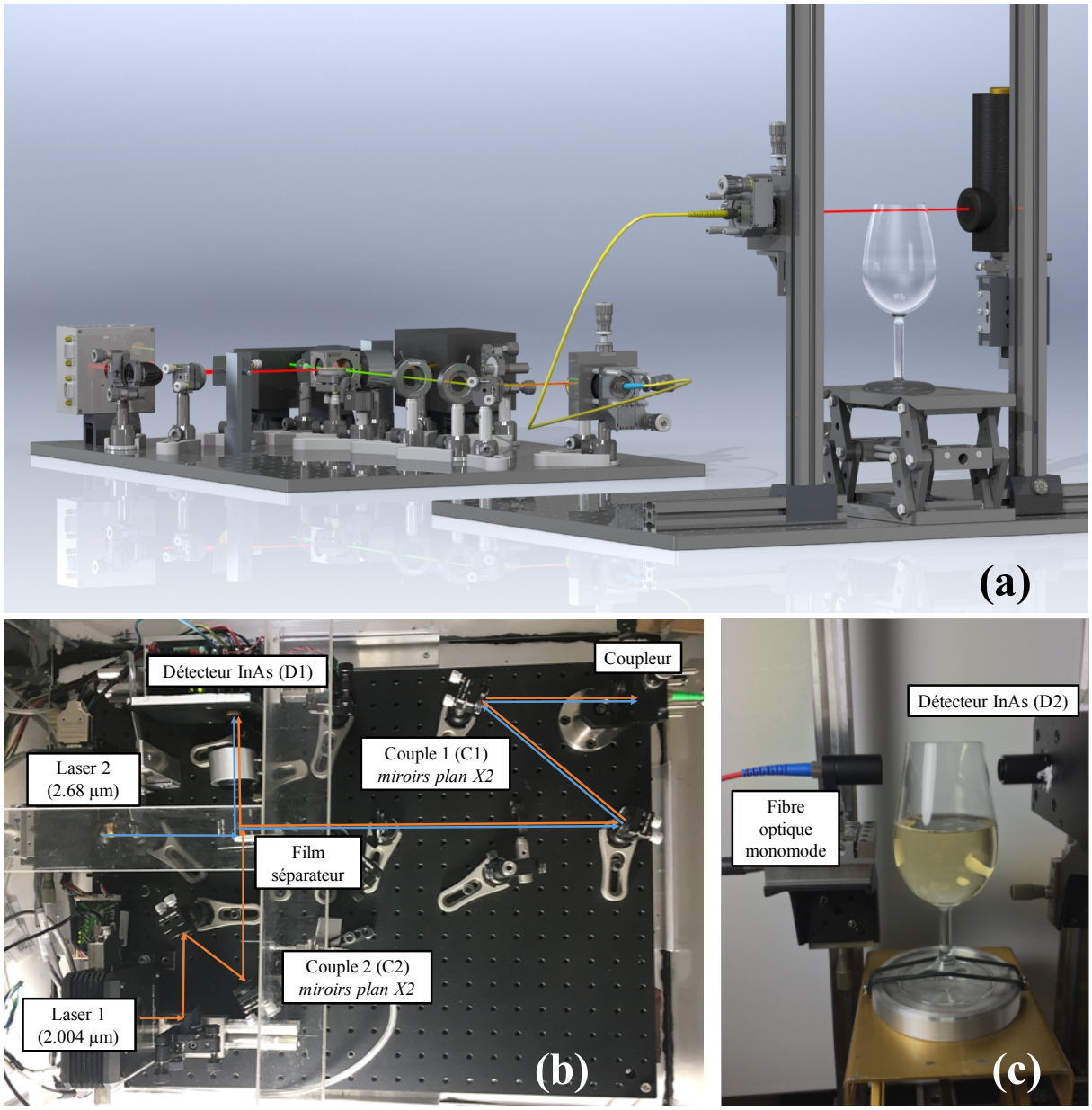

FIGURE 28 – Représentation 3D du CO_2-DLS, les lignes rouge et verte représentent le faisceau infrarouge (a). Photographie de la partie optique de l'instrument. Le trajet optique du laser 1 (2,004 µm) est matérialisé en orange et celui du laser 2 (2,682 µm) est matérialisé en bleu (b). Photographie détail, du détecteur faisant face à la fibre optique qui couple la partie optique à la partie permettant la mesure du CO_2 gazeux dans l'espace de tête du verre (c).

Dans la partie optique de l'instrument (Figure 28(b)) se trouvent les sources lumineuses, soit deux lasers émettant une radiation lumineuse dans l'infrarouge à deux longueurs d'onde distinctes : le laser 1 émet à 2,004 µm (L1) et le laser 2 émet à 2,682 µm (L2). Dans cette partie de l'instrument se trouvent aussi les optiques pour la collimation et les éléments assurant le contrôle des deux lasers. En sortie de cette partie, les deux lasers sont injectés dans une fibre optique (Thorlabs), la reliant à la partie découplée de l'instrument destinée à la mesure œnologique. Dans cette dernière se trouve l'échantillon de gaz à analyser, soit le verre sur son support, et une photodiode détectrice permettant la mesure de l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon.

5.4.2 Description du CO_2-DLS

5.4.2.1 Sources lasers et montage optique de l'instrument

Le CO_2-DLS est donc composé de deux parties. Nous avons décidé de réduire la partie optique à une unique table optique de $46 \times 60\,cm^2$ afin de limiter la taille de l'instrument et le rendre compact malgré une utilisation fixe. On retrouve ainsi dans cette partie les deux lasers L1 et L2. L1 et L2 sont des diodes DFB monomodes, accordables avec une sélection précise de la longueur d'onde cible, et émettent en continu à température ambiante. Les caractéristiques techniques des deux lasers sont données dans le Tableau 6. Les deux lasers sont contrôlés par des contrôleurs externes électroniques LDTC 0520, qui assurent la régulation en courant et en température ce qui permet de fixer la longueur d'onde émise par chaque laser. Ainsi le balayage des lasers, autours des transitions moléculaires sélectionnées, est réalisé grâce à un signal en dents de scie imposé en courant. Ces contrôleurs externes sont compacts et donc facilement positionnés sur la table optique et ont la possibilité d'être entièrement pilotés par PC.

Le faisceau laser de L1 est collimaté par un miroir parabolique hors axe (1" de diamètre, 2" de longueur focale) et celui de L2 par une lentille inclinée en CaF_2 de 10 mm de distance focale. Nous avons utilisé un miroir parabolique hors-axe, pour la collimation du faisceau laser de L1 car le retour optique du laser était plus important que pour L2. Et le choix de la lentille pour la collimation du faisceau laser de L2 s'est portée sur une lentille de CaF_2 car il s'agit d'un matériau adapté à cette longueur d'onde et de 10 mm de focale ce qui réduit la taille du faisceau elliptique à $3.6 \times 1{,}8$ mm.

Les deux faisceaux laser sont ensuite combinés à partir d'un film séparateur (45/55 pour une plage de longueurs d'onde : 3,0 - 5,0 µm). Contrairement à une lame séparatrice, il ne provoque pas de déplacement du faisceau laser, ce qui permet la construction d'un trajet optique unique pour les deux lasers.

Le faisceau transmis de L1 et le faisceau réfléchi de L2 traversent un étalon Fabry-Pérot (Laser Components, modèle L5940, longueur d'environ $2{,}54 \pm 0{,}05$ cm, ISL $= 0{,}045\,cm^{-1}$) et sont détectés avec une photodiode InAs refroidie par un Peltier à double étage (D1 sur la Fig. 28, Judson modèle J12TE2-66D-R01M).

Le faisceau réfléchi de L1 et le faisceau transmis de L2 sont envoyés par une fibre optique en fluorozirconium, monomode, APC/PC d'un cœur de 19 µm de diamètre, à

Tableau 6 – Caractéristiques techniques des deux lasers.

Paramètres	Laser 1 (L1) 2,004 µm	Laser 2 (L2) 2,682 µm
Fournisseur	Eblana	Nanoplus
Montage	Plaque refroidissante thermoélectrique	Refroidisseur thermoélectrique intégré TO8
Courant injecté (mA)	30	50
Puissance optique de sortie (mW)	3 @25 °C	2 @20 °C
Gamme spectrale (cm^{-1})	1 @25 °C et I : 0 - 110 mA	1 @20 °C et I : 0 - 87 mA
Gamme spectrale monomode (cm^{-1})	4989 - 4995	3726 - 3733

l'aide d'une lentille de 10 mm de distance focale, vers le support de verre. La fibre optique assure donc le couplage des deux parties de l'instrument et permet de s'affranchir de l'influence de l'air ambiant et de la potentielle absorption du CO_2 gazeux ambiant. Il s'agit d'une fibre en fluorozirconium qui permet la propagation de la lumière pour des longueurs d'onde comprises entre 1,6 µm et 4,5 µm. Le côté PC de la fibre (pour contact physique) est poli sans angle, tandis que le côté APC (pour contact physique anglé) est poli et présente un angle de 8°. Du côté PC, toute lumière réfléchie est réfléchie directement vers la source de lumière. Du côté APC, la face anglée de la fibre fait réfléchir la lumière dans le revêtement de la fibre vers la source lumineuse. Donc le coté APC est placé du coté montage optique afin de supprimer tout retour optique possible du laser, le coté PC est tourné vers le verre et une lentille traitée anti-reflet est placée en sortie de fibre afin de collimater le faisceau. L'injection dans la fibre se fait par l'intermédiaire d'un couple de miroirs plan (de 1"), noté C1 en Figure 28(b), placé entre la lame séparatrice et le coupleur de fibre. Et un second couple de miroirs plan (de 1"), noté C2 en Figure 28(b), est utilisé pour la correction du faisceau L1 (réglage de la hauteur notamment) afin qu'il puisse être injecté dans la fibre optique. C2 est placé entre le miroir parabolique et la lame séparatrice.

Afin de minimiser la dérive thermique de la longueur d'onde émise par chaque laser, les deux lasers restent allumés pendant toute la durée de l'expérience (le protocole expérimental sera développé en partie 6.4.1). Ce sont des volets pneumatiques qui permettent d'obturer sélectivement L1 ou L2. Le premier volet pneumatique permettant l'obturation de L1 est placé en amont de la lame séparatrice après C2 et celui destiné à l'obturation de L2 est placé lui aussi avant la lame séparatrice et après la lentille de collimation du faisceau. Il est important de placer les obturateurs en amont de la lame séparatrice afin de ne

pas être gêné pour l'enregistrement du signal issu du Fabry-Pérot. Le contrôle de ces deux obturateurs se fait via PC par le biais de l'ouverture/fermeture de vannes électroniques.

Les éléments optiques sont enfermés dans une boîte en PMMA (PolyMéthAcrylate de Méthyle), celle-ci est remplie d'azote gazeux afin de limiter l'absorption par le CO_2 ambiant. En effet, le trajet optique de cette partie de l'instrument pour les lasers L1 et L2 représente 78 cm et 100 cm, respectivement. Or, l'influence des 400 ppm de CO_2 de l'air ambiant est négligeable pour la raie balayée par L1 (Figure 29(a)) mais ne l'est pas pour la raie balayée par L2, puisque celle-ci apparaît clairement comme le montre la Figure 29(b).

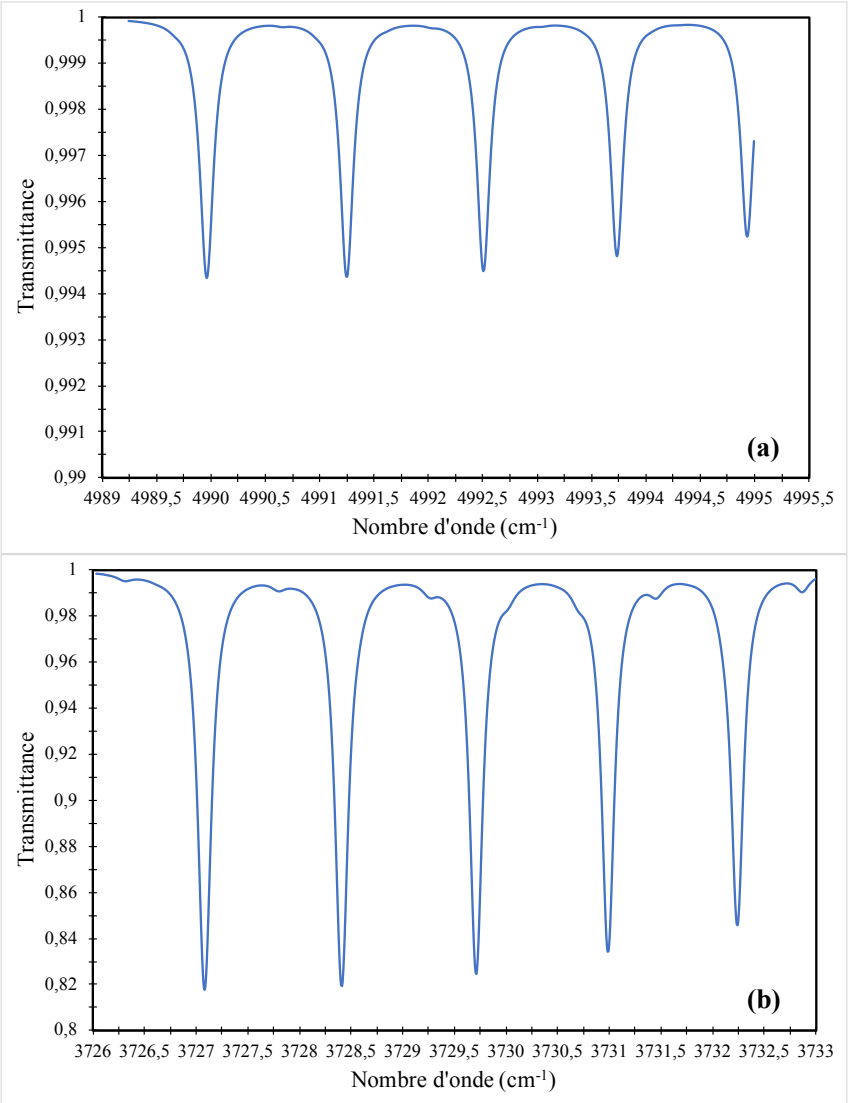

FIGURE 29 – Spectre synthétique généré à partir de la base de données HITRAN Rothman et al. [2017] pour une concentration en CO_2 proche de celle du CO_2 ambiant soit 400 ppm, à température ambiante et pression atmosphérique, sur la gamme spectrale couverte par le laser 1 émettant à 2,004 µm et une longueur d'interaction fixée à 100 cm (a) et sur la gamme spectrale couverte par le laser 2 émettant à 2,682 µm et une longueur d'interaction fixée à 78 cm (b)

La deuxième partie de l'instrument destinée à la mesure œnologique se trouve à l'extérieur de la boîte, cette partie de l'instrument est couplée à la partie optique du CO_2-DLS par le biais de la fibre optique. Cette partie est constituée de 4 éléments : un coupleur de sortie fibre avec collimateur qui réduit la taille du faisceau laser à 1,9 mm de diamètre, le

verre positionné sur son support adapté et réglable en hauteur, une lentille de CaF_2 de 10 mm de distance focale et une photodiode InAs détectrice (D2 sur la Fig. 28, Judson modèle J12TE2-66D-R01M, refroidi par Peltier). La lentille de 10 mm de focale ajoutée en amont de la photodiode permet de réduire son champ de vision à la trajectoire directe du faisceau laser. D2 est montée sur des réglages x et z afin de pouvoir optimiser les réglages optiques en fonction du verre utilisé.

Il peut être noté que nous avons observé une petite déviation du faisceau laser due à la paroi du verre mais pas d'effet Fabry-Pérot. Afin de limiter la longueur du chemin optique au diamètre du verre, la distance entre la fibre et le verre, et celle entre le verre et le détecteur sont réduites à 1 cm de chaque côté du verre. Ainsi, l'absorption du CO_2 ambiant est négligeable dans les calculs et le trajet optique est réduit à l'espace de tête du verre.

Cette configuration de type "mesure en 1 point et détecteur D2 refroidi par Peltier", a permis plusieurs séries de mesures (Moriaux et al. [2018a]). Cependant à la suite des travaux présentés dans Moriaux et al. [2018a], la photodiode détectrice D2 a été remplacée par une photodiode détectrice InAs refroidie à l'azote liquide, qui a notamment permis une amélioration de la qualité du signal par l'importante réduction du bruit. Un pré-amplificateur (marque Femto, modèle DLPCA-200) a aussi été ajouté après la photodiode détectrice, avec un gain fixé à 10^6. Le choix du gain a été défini par l'amplitude du signal obtenu, soit un signal maximum enregistré égal à 2 V, ce qui permet d'enregistrer un signal dans la gamme d'entrée de la carte d'acquisition utilisée. Il s'agit, cette fois, de la configuration de mesure de type : "mesure en 1 point et détecteur cryogénique (D2)".

5.4.2.2 Contrôle de l'instrument et de l'acquisition

L'instrument est entièrement contrôlé par un programme, développé dans le cadre de nos travaux. Le programme utilise le logiciel Labview, il utilise une carte FPGA National Instruments (NI-7852R) pour le contrôle des lasers (température de fonctionnement fixée, génération du signal en dents de scie de balayage des lasers, génération du signal TTL déclencheur et acquisition des données). Les paramètres utilisés pour le contrôle des lasers sont résumés dans le Tableau 7.

Le FPGA (Field-Programmable Gate Array) est un circuit intégré reprogrammable. Ainsi l'application est implémentée directement dans les circuits et son exécution ne s'additionne pas à celle de logiciels ou du système d'exploitation du PC. Chaque tâche de traitement indépendante est affectée à une section spécifique du circuit, et peut donc s'exécuter en toute autonomie sans dépendre aucunement du reste de l'application.

Le taux d'échantillonnage est fixé à 10000 échantillons par seconde. Il permet d'obtenir les signaux enregistrés avec une résolution temporelle très élevée. La fréquence de boucle correspond à la fréquence de génération de point par la carte pour le contrôle des lasers. Celle-ci est fixée à 10 kHz afin de définir au mieux les rampes de courant, générées sans saut de courant, permettant le balayage des lasers. Les offsets appliqués permettent de s'approcher du seuil de déclenchement du laser tout en restant en dessous de celui-ci afin

Tableau 7 – Paramètres de contrôle des lasers du CO_2-DLS : valeurs utilisées pour la validation et les applications œnologiques.

Paramètres	Laser 1 (L1) à 2,004 µm	Laser 2 (L2) à 2,682 µm
Taux d'échantillonage (kSamples/s)	10	10
Fréquence de boucle (kHz)	10	10
Fréquence de la rampe (Hz)	13	13
Amplitude du signal de rampe (mV)	350	100
Offset appliquée à la rampe (mV)	450	350
Amplitude du signal TTL (mV)	2500	2500

de conserver la possibilité d'avoir accès au niveau de signal en l'absence d'éclairement des détecteurs. Les amplitudes des rampes appliquées aux lasers sont choisies afin de balayer le plus largement la longueur d'onde sans saturation des signaux.

Quatre signaux sont enregistrés de manière synchrone :

- le signal TTL synchrone aux rampes de courant des lasers
- le signal enregistré par D1 (FP)
- le signal enregistré par D2 (spectre)
- le signal en dents de scie appliqué au laser actif

L'intégralité des données sont enregistrées au format TDMS (Technical Data Management System, enregistrement en continu de données brutes et des métadonnées au format binaire) ce qui permet une transmission des données à très haute vitesse et un encombrement faible du disque. Ces quatres signaux sont enregistrés car ils participent aux étapes du traitement du signal.

Enfin, le changement de laser, de L1 à L2 peut être exécuté soit manuellement en utilisant l'interface du programme développé en Labview, soit automatiquement par le biais d'une estimation de la profondeur d'absorption : quand la profondeur de l'absorption devient plus faible qu'un seuil (déterminé empiriquement, et correspondant à une concentration en CO_2 gazeux de l'ordre de 15%), les obturateurs pneumatiques sont déclenchés et le signal en dents de scie acquis change, passant de celui de L1 à celui de L2.

5.4.3 Acquisition des données et traitement du signal

5.4.3.1 Format des données et découpage

Les quatres signaux enregistrés sont traités afin de déterminer la concentration en CO_2 présent dans l'espace de tête du verre. Les signaux périodiques sont acquis en continu.

Le signal TTL est utilisé pour séparer les différentes périodes enregistrées. En effet ce signal est un signal carré synchronisé avec la courbe en dents de scie injectée au laser, avec le niveau haut du TTL qui correspond à la partie croissante du signal en dents de scie. Cette première étape permet donc d'obtenir un "scan", correspondant aux parties A, B et C, sur la représentation schématique du signal retranscrit en Figure 30.

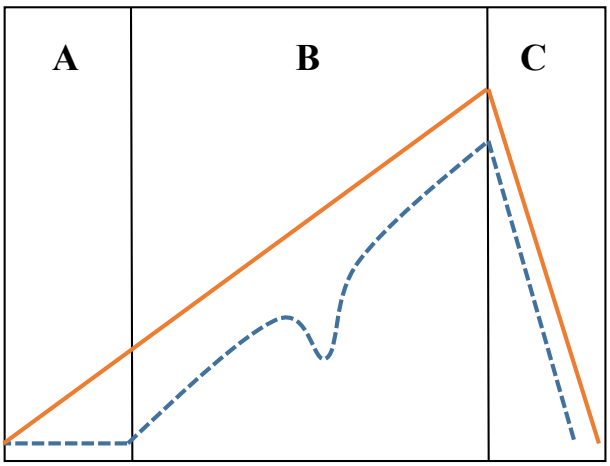

FIGURE 30 – Représentation schématique des signaux enregistrés, avec la rampe de courant en orange (ligne pleine), le signal enregistré en rouge (ligne en pointillé). Partie sous le seuil du laser (a). Partie utilisée pour l'estimation de la ligne de base de l'intensité (I_0) et pour l'intensité transmise (I) (b). Et la partie correspondant au retour du laser à la fréquence initiale (c).

La partie A correspond au signal sous le seuil de laser, et il est utilisé pour la détermination du "zéro optique". La valeur moyenne du signal sur la partie A est soustraite au signal afin d'éliminer les variations ne provenant pas du laser (courant nocturne du détecteur, influence de la lumière ambiante,...). Ensuite, la partie B est utilisée pour estimer l'intensité transmise (I). La partie C correspond au retour du laser à la fréquence initiale et n'est pas utilisée.

5.4.3.2 Traitement du signal FP

Dans une seconde étape, le signal de FP est utilisé pour obtenir l'échelle relative en nombre d'onde. Les positions des pics de FP sont détectées et une interpolation avec un polynôme d'ordre 4 est effectuée. Ce sont 26 pics qui sont utilisés pour L1 et 16 pour L2. L'intervalle spectral libre (FSR) du FP est égale à $4,4 \times 10^{-2}$ cm^{-1} pour L1 et $4,5 \times 10^{-2}$ cm^{-1} pour L2. En effet, la valeur du FSR est dépendante de l'indice de réfraction de l'étalon Fabry-Pérot en germanium utilisé, c'est pourquoi les valeurs du FSR changent en fonction de la longueur d'onde du laser. Les valeurs du FSR sont calculées en fonction de la longueur d'onde et des caractéristiques de l'étalon Fabry-Pérot (issues des données du fabricant). L'échelle relative en nombre d'onde fournie par l'étalon Fabry-Pérot est ajustée en utilisant un outil de détection de "creux" sur le rapport I/I_0 pour détecter la position de la raie de CO_2. La position de la raie de CO_2 applique un offset sur l'échelle reconstruite à partir du FP, qui débutait alors à 0.

5.4.3.3 Traitement du spectre et ajustement non-linéaire contraint

Un ajustement contraint non-linéaire de courbe est effectué sur I/I_0, avec I_0 qui correspond à la partie B (Figure 30) en début d'enregistrement (avant le service). Dans le cas de L1, la raie de CO_2 utilisée est à 4992,516 cm^{-1} et dans le cas de L2, elle est à 3728,410 cm^{-1} (données issues de la base HITRAN Rothman et al. [2017]).

La mesure étant réalisée à pression atmosphérique, l'effet Doppler est négligeable, ainsi, la forme de la raie est modélisée avec un profile Lorentzien, tel que :

$$T(\sigma) = \exp\left(-\frac{lNC}{\pi} \times \left(\sum_{i}^{N} s_i \times f_i(\sigma)\right)\right) \tag{5.1}$$

Avec

$$f_i(\sigma) = \frac{\gamma_l}{(\sigma - \sigma_{0,i})^2 + \gamma_l^2} \tag{5.2}$$

Et

$$\gamma_l = \left(\gamma_{air} \times (1 - C) + \gamma_{CO_2} \times C\right) \times p \tag{5.3}$$

Avec :

- σ le nombre d'onde (cm^{-1})
- l la longueur d'interaction (cm)
- N le nombre de molécules ($molec/cm^{-3}$))
- C le rapport du mélange en CO_2
- γ_l la demi-largeur de collision (cm^{-1})
- γ_{air} le coefficient d'élargissement de l'air (cm^{-1}/atm)
- γ_{CO_2} le coefficient d'élargissement du CO_2 (cm^{-1}/atm)
- $\sigma_{0,i}$ le centre de raie (cm^{-1})

Pour L1, l'ajustement est centré sur la raie R20 de la bande de CO_2 est $(20^01)_2 \leftarrow (00^00)_1$ et la contribution de 5 autres raies est considérée afin de prendre en compte leur influence sur l'allure de la raie d'intérêt. Les paramètres de raies sont donnés dans le Tableau 8. Pour L2, l'ajustement est centré sur la raie R18 de la bande de CO_2 est $(10^01)_1 \leftarrow (00^00)_1$ et la contribution de 6 autres raies est considérée. Les paramètres de raies sont donnés dans le Tableau 9. Deux paramètres sont ajustés pendant la procédure de traitement : tout d'abord le rapport en CO_2 du mélange, noté C, ce paramètre est contraint entre 0 et 100 %, soit la gamme de concentration réaliste et l'autre paramètre est la position des raies moléculaires, $\sigma_{0,i}$, sur lequel est réalisé un ajustement global, afin de compenser le manque de précision de l'outil de détection de "creux" utilisé. Le nombre maximum d'itérations est fixé à 100 et la tolérance à 10^{-5}.

Tableau 8 – Données HITRAN pour le laser 1 : 2,004 µm Rothman et al. [2017], avec ν la position de la raie, S_w l'intensité de la raie à 296 K en abondance naturelle, γ_{air} le coefficient d'élargissement de l'air et γ_{CO_2} le coefficient d'élargissement du CO_2.

ν (cm^{-1})	S_w ($cm^{-1}/(molec \cdot cm^{-2})$)	γ_{air} (cm^{-1})	γ_{CO_2} (cm^{-1})
4991,622374	$7,272.10^{-24}$	0,068	0,08
4992,030619	$8,251.10^{-24}$	0,068	0,081
4992,51574	$1,206.10^{-21}$	0,0722	0,099
4992,550544	$5,523.10^{-24}$	0,0678	0,078
4993,057391	$6,318.10^{-24}$	0,0679	0,079
4993,449435	$4,124.10^{-24}$	0,0676	0,076

Tableau 9 – Données HITRAN pour le laser 2 : 2,682 µm Rothman et al. [2017], avec ν la position de la raie, S_w l'intensité de la raie à 296 K en abondance naturelle, γ_{air} le coefficient d'élargissement de l'air et γ_{CO_2} le coefficient d'élargissement du CO_2.

ν (cm^{-1})	S_w ($cm^{-1}/(molec \cdot cm^{-2})$)	γ_{air} (cm^{-1})	γ_{CO_2} (cm^{-1})
3727,070290	$1,052.10^{-21}$	0,0871	0,116
3727,082774	$5,851.10^{-20}$	0,0749	0,102
3727,798731	$1,255.10^{-21}$	0,0863	0,115
3728,410059	$5,720.10^{-20}$	0,0733	0,1
3728,556937	$1,442.10^{-21}$	0,0853	0,114
3729,262945	$1,613.10^{-21}$	0,0843	0,112
3729,712209	$5,444.10^{-20}$	0,0721	0,099

Des exemples d'ajustements sont donnés en Figure 31(a) et 31(b) qui correspondent à un ajustement non-linéaire pour le spectre d'un mélange à 90 % de CO_2 et pour un mélange à 2,5 % de CO_2 obtenus avec L1 et L2, respectivement.

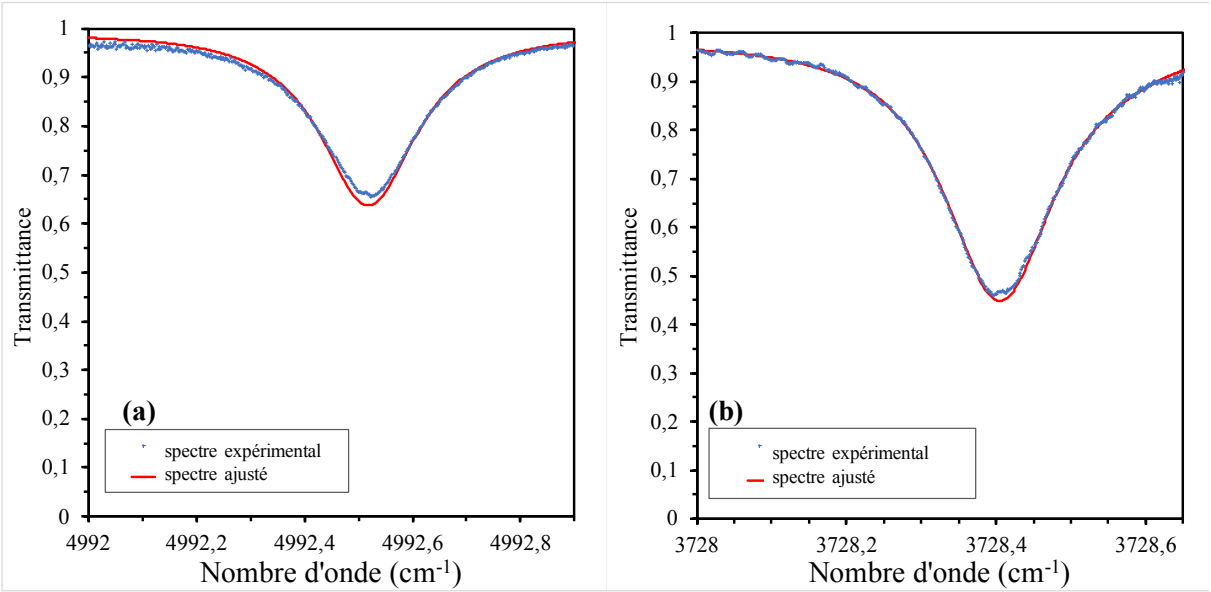

FIGURE 31 – Ajustement non-linéaire contraint obtenu avec le laser à 2,004 µm (L1), 90% de CO_2 (a) et avec le laser à 2,682 µm (L2), 2,5% de CO_2 (b) dans la cellule de gaz. Les résidus sont de $7,57 \times 10^{-4}$ et $1,14 \times 10^{-3}$ pour L1 (a) et L2 (b), respectivement.

5.4.4 Validation du CO_2-DLS : analyses de mélanges de gaz

Dans le but de réaliser la validation de l'instrument, nous avons réalisé l'analyse de mélanges de gaz étalon, CO_2 / air sec. Afin d'être au plus proche des conditions qui correspondent à l'analyse dans l'espace de tête d'un verre, nous avons conçu une cellule-flûte. Cette cellule est présentée en Figure 32, elle est constituée d'une pièce servant de base sur laquelle est collée une flûte (sans pied), le buvant est fermé par un adaptateur collé, réalisé au laboratoire qui permet le branchement d'un tuyau de polyuréthane (4 mm de diamètre interne et 6 mm de diamètre externe) et d'une jauge capacitive 1000 Torr assurant la mesure de la pression dans la cellule. Une vanne est ajoutée au tuyau permettant le passage ou non du flux de gaz entrant dans la cellule, ainsi que son pompage.

Cette cellule permet la mesure de la concentration en CO_2 des mélanges de gaz pouvant se faire sur une longueur d'interaction équivalente ou proche de celles rencontrées dans les tests en conditions de dégustation. Ceci était important pour la phase de développement de la méthode de traitement des données. En effet, l'absorbance étant directement dépendante de la longueur d'interaction laser - gaz étudié, il s'agissait de définir la plage de concentration couverte par chacun des deux lasers de manière expérimentale. Dans le cas de la cellule-flûte, la longueur du trajet considéré est égale à 6 cm.

FIGURE 32 – Photographie de la cellule d'analyse de gaz, conçue à partir d'un verre de type flûte et utilisée pour l'analyse de mélanges étalons de gaz (CO_2 et air sec).

Les mélanges étalon de gaz sont préparés à l'aide d'un mélangeur de flux de gaz (GasMix, Alytech). Ce mélangeur est composé de différents débitmètres massiques, chaque

bouteille de gaz pur étant reliée à une voie indépendante et donc un débitmètre massique. Différents mélanges de gaz sont préparés à des concentrations en CO_2 variant de 2,5% à 100% avec une erreur relative sur la concentration variant de 0,001% à 0,4%. Une large gamme de concentrations en CO_2 a été testée afin d'être au plus proche de l'application œnologique.

La cellule-flûte, décrite ci-dessus, est remplie par le mélange de gaz (CO_2 + air sec) jusqu'à pression atmosphérique mesurée par la jauge. La ligne de base est enregistrée avec la cellule-flûte vide soit pour une pression égale à 0,02 Torr (après pompage), puis une centaine de spectres sont enregistrés pour chaque concentration en CO_2 testée.

Dans le cas de L1 (2,004 µm), la gamme de concentrations préparée est comprise entre 10 et 100% et le résultat des différents ajustements est donné en Figure 33(a). Pour L2 (2,682 µm), la gamme de concentrations est entre 2,5% et 15% et le résultat des différents ajustements réalisés est donné en Figure 33(b). Chaque point correspond à la moyenne de la valeur de la concentration en CO_2 mesurée, après l'ajustement non-linéaire, pour 100 spectres enregistrés lors de l'analyse de chaque mélange de gaz de concentration en CO_2 gazeux connue. Les écart-types sur la centaine de spectres enregistrée sont aussi présentés sur la Figure 33 pour chaque mélange de concentration analysé. Ainsi la Figure 33(a) représente la concentration ajustée en fonction de la concentration théorique pour L1 et le coefficient de la droite de régression est de 1,07. Dans le cas de L2, en Figure 33(b), le coefficient de la droite de régression est de 1,09. La validation technique a permis de mettre en évidence que le CO_2-DLS permet de mesurer la concentration en CO_2 gazeux des mélanges de gaz à concentrations connues en démontrant un très bon accord avec les valeurs des concentrations théoriques en CO_2 gazeux des mélanges étalons.

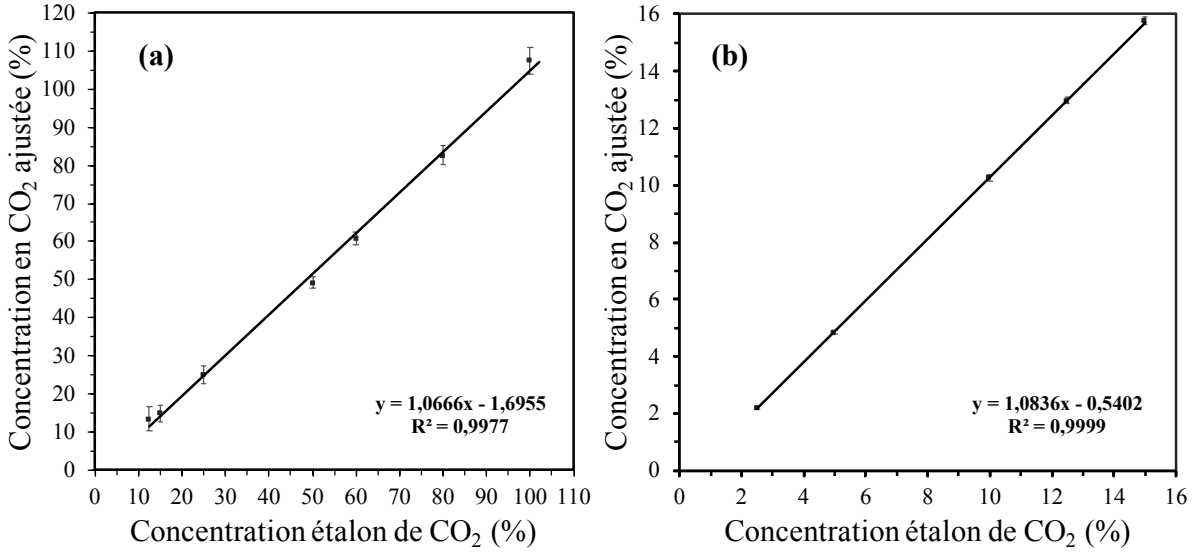

FIGURE 33 – Validation technique : concentration ajustée en CO_2 en fonction de la concentration du mélange préparé : L1 (a) et L2 (b)

5.5 Couplage du CO_2-DLS à une μGC

5.5.1 Présentation de la μGC

Dans le cadre de nos travaux, nous avons choisi de comparer les données de la spectroscopie laser infrarouge à celle d'une autre technique, la chromatographie en phase gazeuse, déjà utilisée précédemment au laboratoire.

En général, la micro-chromatographie en phase gazeuse (μGC) est utilisée afin de suivre des gaz d'intérêt environnementaux, tels que le CO_2, le N_2O et le CH_4 (Etiope [1997]; Mondini et al. [2010]). La micro-chromatographie en phase gazeuse est couplée à un détecteur à conductivité thermique (TCD). Cette technique a déjà été utilisée dans le cadre d'analyse du CO_2, N_2 et O_2 dans l'espace de tête de boissons avec un système d'échantillonage développé pour ponctionner dans l'emballage de la boisson (Cook et al. [1985]).

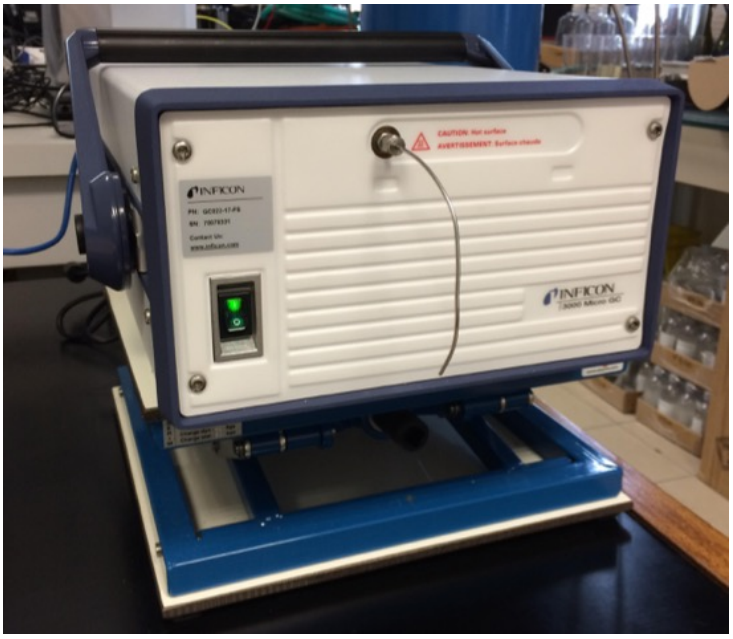

FIGURE 34 – Photographie de la microchromatographie en phase gazeuse - MicroGC 3000, Inficon, SRA Instruments, France

La μGC, présentée en photographie sur la Figure 34, comporte deux voies (A et B) et un TCD (MicroGC 3000, Inficon, SRA Instruments, France). En voie A, la température de la colonne PoraPlot U (PPU) est fixée à 75 °C pour la détection et la quantification du CO_2. L'analyse de l'éthanol peut être réalisée en voie B, par la colonne OV-1 avec une température fixée à 45 °C. Le temps d'injection dans les deux colonnes est de 50 ms et le temps d'échantillonnage est de 10 s. Avec ces paramètres, la fréquence d'obtention des chromatogrammes est de un par minute. L'acquisition des données et la détermination de l'aire du pic du CO_2 et de l'éthanol sont réalisées en utilisant le logiciel Soprane (version 3.5.8, S.R.A. Instruments). Les paramètres d'analyses du CO_2 et de l'éthanol ainsi que les paramètres d'intégration sont répertoriés dans la Tableau 10.

Tableau 10 – Paramètres de l'analyse par μGC pour la détermination de la concentration en CO_2 et en éthanol gazeux dans l'espace de tête d'un verre de champagne.

Molécule détectée	**CO_2**	**C_2H_5OH**
Voie	A	B
Colonne	PPU	OV-1
Paramètres de la méthode d'acquisition		
Température de la colonne	75 °C	45 °C
Gaz vecteur	hélium	hélium
Pression de la colonne	25 psi	25 psi
Temps d'échantillonnage	10 s	10 s
Temps d'injection	50 ms	50 ms
Sensibilité du détecteur	standard	haute
Détection	on	on
Temps d'analyse	37 s	37 s
Paramètres d'intégration du pic		
Sensibilité de la pente	5 µV/s	5 µV/s
Largeur du pic	3,5 s	0,5 s
Détection ON au temps	20 s	24 s
Détection OFF au temps	28 s	37 s

En ce qui concerne le CO_2, la calibration est réalisée par l'analyse de mélanges étalons de gaz à concentration définie en CO_2 préparés à l'aide du mélangeur de flux de gaz (GasMix, Alytech), comme présenté en partie 5.4.4. Des mélanges de gaz (CO_2 + air sec) à différentes concentrations en CO_2 gazeux sont préparés, entre 2.5 et 100 % de CO_2 dans de l'air sec, avec une erreur relative sur la concentration variant de 0,001 % à 0,4 %. La calibration est réalisée avec une connexion directe entre le mélangeur de gaz et la valve d'injection de l'échantillon de la μGC, en utilisant un tube en acier inoxydable, ce qui ne permet aucune perte de gaz ni perturbation par l'air ambiant, et ainsi permet de conserver une concentration constante du gaz étalon, à une pression égale à 1 bar. La droite de calibration est présentée en Figure 35, celle-ci prend en compte 14 mesures pour un total de 6 concentrations différentes, et montre un excellent coefficient de corrélation égal à 0,9995.

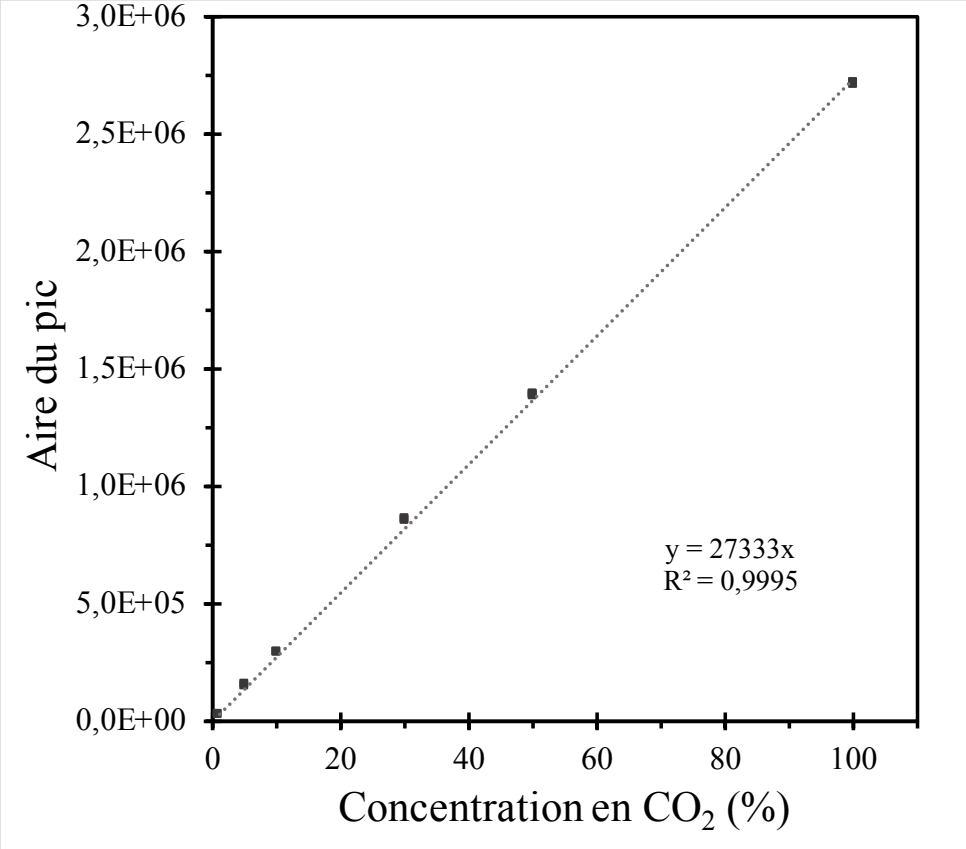

FIGURE 35 – Droite de calibration de la μGC : six concentrations en CO_2 analysées

5.5.2 Concordances des mesures réalisées par la μGC et le CO_2-DLS

Nous avons cherché à vérifier l'accord des mesures réalisées par deux instruments : la μGC qui est un instrument commercial et certifié et qui a déjà été utilisé dans les travaux de Cilindre et al. [2011], et le CO_2-DLS qui est un instrument développé et validé (Moriaux et al. [2018a]) au cours de ces travaux de thèse. La vérification de l'accord entre ces deux instruments permet ainsi la validation du CO_2-DLS pour réaliser la mesure de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête de verres de champagne en conditions réelles de dégustation.

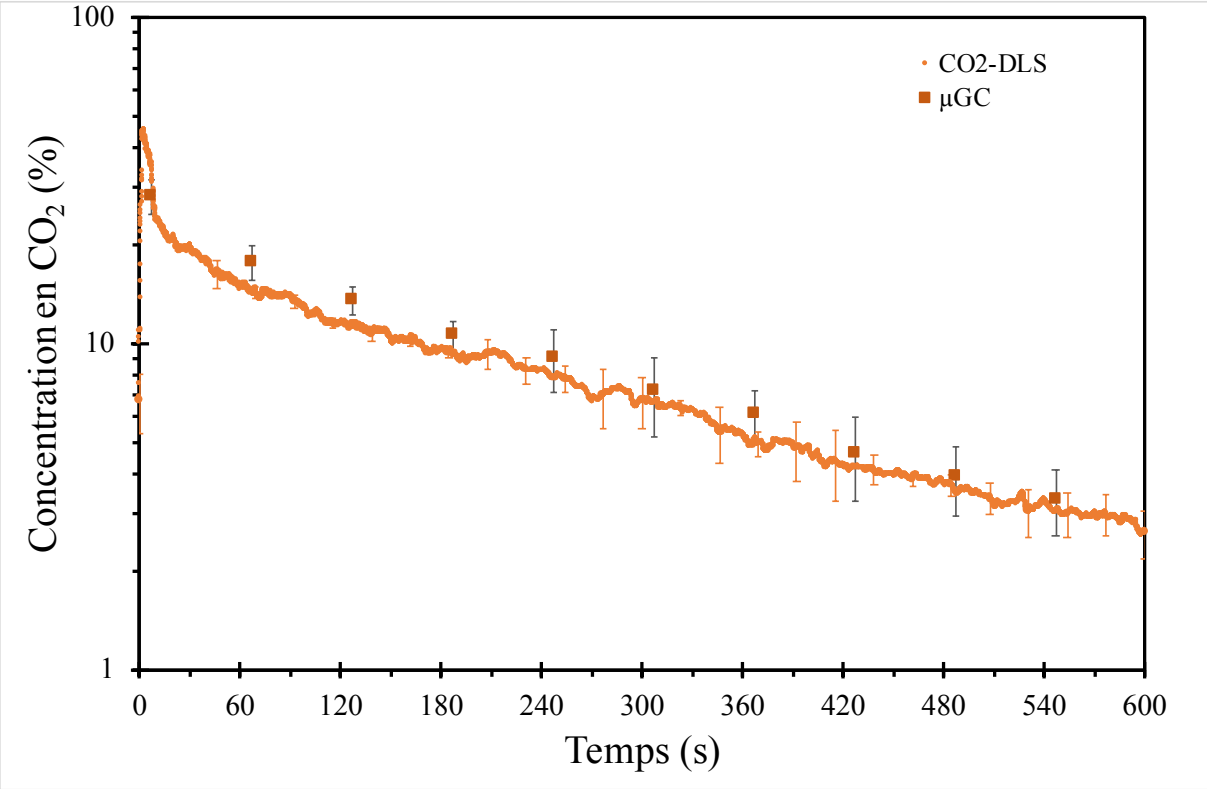

FIGURE 36 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne, durant 10 min suivant le début du service. 100 mL de champagne à 20 °C est servi en verre INAO, gravé avec 20 points d'impact soit 20 sites de nucléation de bulles (n=4). Les carrés correspondent aux données obtenues avec la μGC, avec une fréquence d'acquisition égale à 0,02 Hz, alors que les points correspondent aux données obtenues avec le CO_2-DLS, avec une fréquence d'acquisition égale à 13 Hz.

En Figure 36, la mesure est réalisée dès le début du versement par cette approche combinée et nonintrusive, en utilisant le CO_2-DLS (configuration mesure en 1 point avec détecteur refroidi à l'azote), couplé avec la μGC. Ce graphique correspond à la moyenne de 4 réplicats d'une même modalité : service de 100 mL de champagne servi à 20 °C en verre INAO gravé avec 20 points d'impact. Les mesures sont réalisées simultanément par les deux instruments à 0,5 cm sous le buvant du verre. La Figure 36 montre, dans un premier temps, l'évolution typique de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre de champagne en fonction du temps, développée en partie 9.1.

Dans un second temps, sur la Figure 36, il est intéressant de noter qu'il y a de manière globale un bon accord entre les concentrations en CO_2 gazeux mesurées par les deux instruments. Cet accord entre les deux instruments permet donc la validation des mesures réalisées par le CO_2-DLS.

De plus, en comparant les deux types de données, lors des premières secondes suivant le début service, le CO_2-DLS a l'avantage de mesurer la concentration maximale en CO_2 gazeux (≈45 %) atteinte alors que la μGC, assurant l'échantillonnage de l'espace de tête toutes les minutes (pendant 10 s), ne le permet pas (≈30 %). Il en est de même pendant la première minute suivant le service, le CO_2-DLS peut produire de manière précise et fiable les mesures de la concentration en CO_2 gazeux avec une résolution temporelle de 80 ms et permet donc la description précise du début de la décroissance exponentielle observée. Enfin, en vue d'une étude plus précise de la phase de service, une meilleure résolution temporelle apparaît nécessaire, celle-ci pouvant être obtenue en augmentant la fréquence d'échantillonnage du CO_2-DLS. Une série de tests a ainsi été réalisée avec une fréquence d'échantillonnage fixée à 42 Hz.

Néanmoins, sur la Figure 36, il peut être noté que les concentrations en CO_2 gazeux mesurées par la μGC sont légèrement plus élevées (différence <3 %) que celles mesurées par le CO_2-DLS (pendant environ 3 min après la fin de la phase de service). Or, les deux types de mesures sont réalisées à une hauteur identique dans l'espace de tête du verre, mais à des positions différentes. En effet, la mesure est réalisée suivant un diamètre du verre (plan de symétrie du verre) avec le CO_2-DLS alors qu'elle est réalisée proche du buvant du verre par la μGC (et donc excentrée). Cette observation vient fortement appuyer une hypothèse, émise dans les travaux de Cilindre et al. [2011], selon laquelle la composition de l'espace de tête du verre n'est peut-être pas identique entre le centre du verre et proche du bord. En effet, une tendance selon laquelle les concentrations en CO_2 gazeux mesurées proche du buvant de la flûte sont légèrement supérieures à celles mesurées à travers le centre du verre a déjà pu être mise en évidence (Cilindre et al. [2011]).

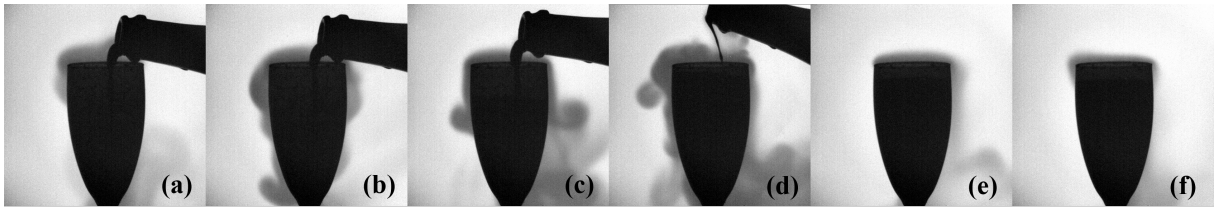

FIGURE 37 – Séquence temporelle montrant le service d'un champagne (stocké à 20 °C) dans une flûte, vue en imagerie infrarouge. Le CO_2 gazeux désorbe massivement du champagne et s'écoule progressivement en léchant la paroi extérieure en verre. L'intervalle de temps entre les images successives est de 3 s. Cette Figure est issue des travaux de Liger-Belair et al. [2012b]

Pour finir, le versement est caractérisé par d'importantes pertes en CO_2 dissous de la phase liquide, agitée par les courants de convection et les turbulences au fur et à mesure que le champagne envahit progressivement le verre. Le CO_2 en phase gazeuse désorbe donc massivement de la phase liquide pour atteindre rapidement le buvant du verre. Comme le CO_2 gazeux est plus dense que l'air (≈ 1,8 g/L à 20 °C pour le CO_2 gazeux, contre ≈

1,2 g/L pour l'air sec), il tend à s'écouler naturellement le long de la paroi extérieure en verre, comme l'illustre la séquence temporelle réalisée par caméra infrarouge en Figure 37 (Liger-Belair et al. [2012b]). Cela peut entraîner une augmentation significative de la concentration de CO_2 gazeux entre le détecteur (D2) et le verre ainsi qu'entre la sortie de la fibre optique et le verre de dégustation, surestimant ainsi la concentration globale de CO_2 gazeux dans le verre. Mais il convient de noter que, plusieurs secondes après le service, le CO_2 gazeux reste piégé dans le verre, sans en ressortir en s'écoulant le long de la paroi extérieure du verre, comme le montrent les deux dernières images de la séquence temporelle en Figure 37, prises seulement trois et six secondes après la fin du service. De plus, la surestimation de la mesure serait très faible, puisque ce film de CO_2 gazeux traversé (2 fois) par le faisceau laser du CO_2-DLS ne représente que quelques millimètres de chaque côté par rapport au diamètre du verre qui est toujours supérieur à 4 cm.

5.5.3 Mesure en 1 point

Dans la configuration du CO_2-DLS décrite précédemment, la mesure de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête du verre se fait en 1 point fixe bien défini, ce qui peut impliquer certaines limitations.

En Figure 36 sont présentées les données qui correspondent au suivi de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête de verres INAO gravés, pour un service de 100 mL de champagne à 20 °C. Se pose alors la question de l'homogénéité de l'espace de tête du verre de champagne en fonction du temps soit pendant le service, quelques secondes après la fin du service ou encore au bout de 10 min. Et pour répondre à cette question avec un dispositif qui réalise la mesure en un point fixe, il s'agirait de multiplier les expériences et donc le nombre de services et de bouteilles de champagne, ce qui impliquerait aussi plus de variabilité dans les essais due à la multiplication des échantillons.

Il en est de même pour tester une même condition mais selon différents points de vue. En effet si les tests sont réalisés d'un point de vue "œnologique", cela correspondrait à réaliser des tests en fonction de la position du nez du dégustateur considéré comme fixe et proche du buvant. Dans ce cas le niveau de la mesure est fixé par rapport au buvant du verre et le même niveau est appliqué pour chaque condition testée. En revanche si le but est de comparer la désorption du CO_2 et les phénomènes physiques impliqués, telle que la diffusion passive du CO_2 à l'interface liquide/air, le niveau de la mesure est plutôt fixé en fonction de la hauteur par rapport à la surface du liquide. Pour conclure, il s'agit de réaliser des suivis de concentrations en CO_2 gazeux selon une même modalité mais à différents niveaux dans l'espace de tête du verre. Et dans la configuration d'une mesure en un point fixe, il faudrait ainsi multiplier les essais.

C'est pourquoi développer une partie à l'instrument consacrée au balayage de l'espace de tête du verre avec la technique du CO_2-DLS est apparu nécessaire, dans le but *in fine* d'obtenir l'évolution du nuage de CO_2 dans l'espace de tête du verre en fonction du temps et en déclinant plusieurs conditions de dégustation.

5.6 Balayage de l'espace de tête : évolution de l'instrument

5.6.1 Différences sur le montage optique

Afin de réaliser des mesures de la concentration en CO_2 gazeux en de multiples points et en un temps très court dans l'espace de tête du verre de champagne, une évolution du dispositif expérimental était nécessaire. La partie comprenant les sources lasers de l'instrument, présentée en Figure 28B est entièrement conservée. C'est une seconde partie optique consacrée au balayage de l'espace de tête du verre qui est développée.

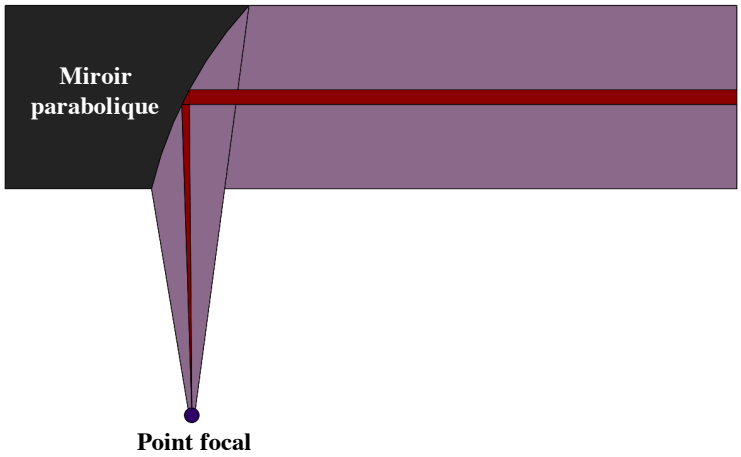

FIGURE 38 – Schéma de principe : miroir parabolique hors axe

Il s'agit de balayer différents points de l'espace de tête d'un verre en déplaçant uniquement le faisceau laser. Ce balayage repose sur l'utilisation de miroirs paraboliques hors-axe, dont un schéma de principe est présenté en Figure 38. Lorsqu'une source lumineuse, émettant sous la forme d'un cône (en violet sur la Figure 38), est placée au foyer du miroir parabolique hors-axe, la lumière est renvoyée de manière parallèle par le miroir. Et lorsqu'il s'agit d'un pinceau (en rouge sur la Figure 38) à l'intérieur de ce cône de lumière divergent, il est lui aussi renvoyé de manière parallèle par le miroir. Ainsi, en se déplaçant dans ce cône de lumière c'est-à-dire en sélectionnant différents pinceaux de lumière la position du faisceau varie tout en conservant la même direction. C'est donc sur ce principe que cette partie optique, consacrée au balayage de l'espace de tête du verre, est conçue. Ce dispositif permet d'imposer un mouvement au faisceau laser et de faire varier sa position horizontalement et verticalement.

Une représentation 3D est présentée en Figure 39(a) et une photographie en Figure 39(d). Cette partie est constituée d'un coupleur de fibre réflectif, permettant le bran-

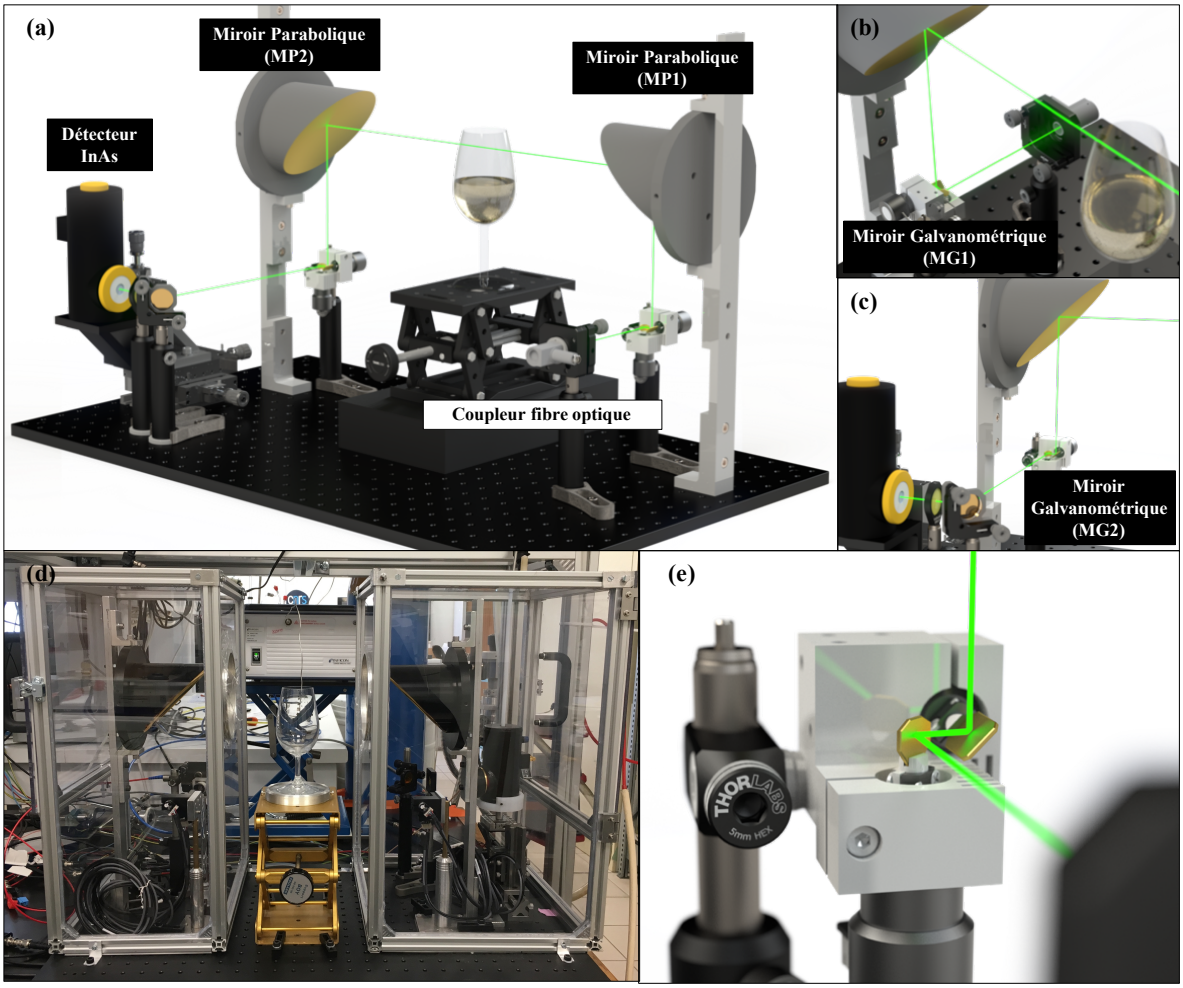

FIGURE 39 – Représentation 3D de la partie du CO_2-DLS consacrée au balayage de l'espace de tête d'un verre de champagne (a), des éléments optiques de la partie en amont du verre (b) et après le verre (c). Photographie générale de la partie consacrée au balayage couplée au CO_2-DLS (d). Représentation 3D d'un miroir galvanométrique Thorlabs et du trajet optique du faisceau laser (e). Le trajet optique du laser est matérialisé en vert.

chement de la fibre optique (côté PC) et la collimation du faisceau. Un premier couple de miroirs galvanométriques (miroir x et miroir y), noté MG1, modèle 6210H (Cambridge technology), visible en Figure 39(b), permet de fixer les coordonnées des points balayés dans l'espace de tête du verre. Et le second couple de miroirs galavanométriques (même modèle que MG1), noté MG2, visible en Figure 39(c), permet de diriger le faisceau laser infrarouge sur une unique photodiode InAs cryogénique (identique à celle précédemment utilisée). Une représentation 3D des miroirs galvanométriques et du trajet du faisceau laser est présentée en Figure 39(e). Et ce sont deux miroirs paraboliques hors axe, MP1 et MP2, de 101,6 mm de diamètre et 152,4 mm de distance focale, qui permettent le balayage de l'espace de tête des différents verres utilisés et la focalisation du faisceau laser infrarouge sur le second couple de miroirs galvanométriques (Figure 39(a)). On note que l'alignement est tel que le faisceau laser passe par le foyer de MP1, cependant les contraintes mécaniques du montage imposent au faisceau laser de passer par le foyer d'un seul des deux miroirs de MG1. Il en est de même pour MP2 et MG2. Les deux couples de miroirs galva-

nométriques sont controlés chacun par un contrôleur externe, et les moteurs des miroirs x et y sont indépendants. Au centre, un support ajusté est placé pour les différents verres testés et réglable en hauteur.

La partie balayage comporte ainsi deux sous-parties : avant le verre (Figure 39(b)) et après le verre (Figure 39(c)). Chacune de ces sous-parties sont enfermées dans des boites en PMMA comportant des portes permettant l'accès aux différents réglages et câbles. Ces boites sont comme pour la partie optique mises sous azote afin de limiter l'impact du CO_2 ambiant sur le spectre. Il est important de noter que le trajet optique est, avec ces deux parties enfermées dans des boites, rallongé de 75 cm. Le trajet optique total décrit par L1 est alors de 175 cm, cependant la contribution du CO_2 ambiant reste négligeable (voir Figure 40(a)). La distance parcourue par le laser dans l'air ambiant entre le verre et les deux sous-parties de la partie balayage représente 14 cm. L'absorption par le CO_2 ambiant (400 ppm) sur cette distance est inférieure à 0,1 % par le laser 1 (Figure 40(a)) et de l'ordre de 2,5 % par le laser 2 (Figure 40(b)). La contribution du CO_2 ambiant est ainsi considérée comme négligeable dans les mesures réalisées par L1 mais devra être prise en compte pour la mesure de faibles concentrations en CO_2 par L2.

Le développement de cette nouvelle partie optique permettant le balayage de l'espace de tête d'un verre implique aussi une augmentation de la fréquence d'acquisition des données dans le but de pouvoir réaliser la mesure de la concentration en CO_2 gazeux à plusieurs points dans l'espace de tête d'un verre de manière simultanée. L'objectif étant de balayer le nombre de points prédéfinis dans l'espace de tête en un temps suffisamment court afin que les variations de concentrations en CO_2 ne soient pas significatives. C'est pourquoi l'échelle de temps est fixée à 1 s pour le balayage des points prédéfinis. Dans la suite de ces travaux les points sont nommés comme des pixels et cette configuration de mesure est définie comme "configuration de type balayage". Ainsi les données enregistrées seront plus nombreuses, c'est pourquoi il est nécessaire de faire évoluer l'acquisition des données.

5.6.2 Evolution de l'acquisition

Dans le but de pouvoir enregistrer des quantités de données plus importantes et de manière plus rapide, l'acquisition des données a évolué. En effet, l'instrument est toujours entièrement contrôlé par un programme, développé dans le cadre de nos travaux et utilisant le logiciel Labview. Ce programme contrôle une carte FPGA National Instruments (NI-7852R) utilisée pour le contrôle des lasers (génération du signal triangulaire de balayage des lasers, génération du signal TTL déclencheur et acquisition des données), ainsi que pour le contrôle des moteurs des miroirs galvanométriques, MG1 et MG2. Les paramètres utilisés pour le contrôle des lasers sont résumés dans le Tableau 11.

Un numériseur haute densité, NI5105, est utilisé pour l'acquisition des signaux. L'enregistrement de 5 voies à une fréquence de 4.10^6 échantillons/s, génère une quantité de données supérieure à la capacité de la mémoire embarquée de la carte d'acquisition. C'est pourquoi, il a été mis en place un système de mémoire tampon. Dans cette configura-

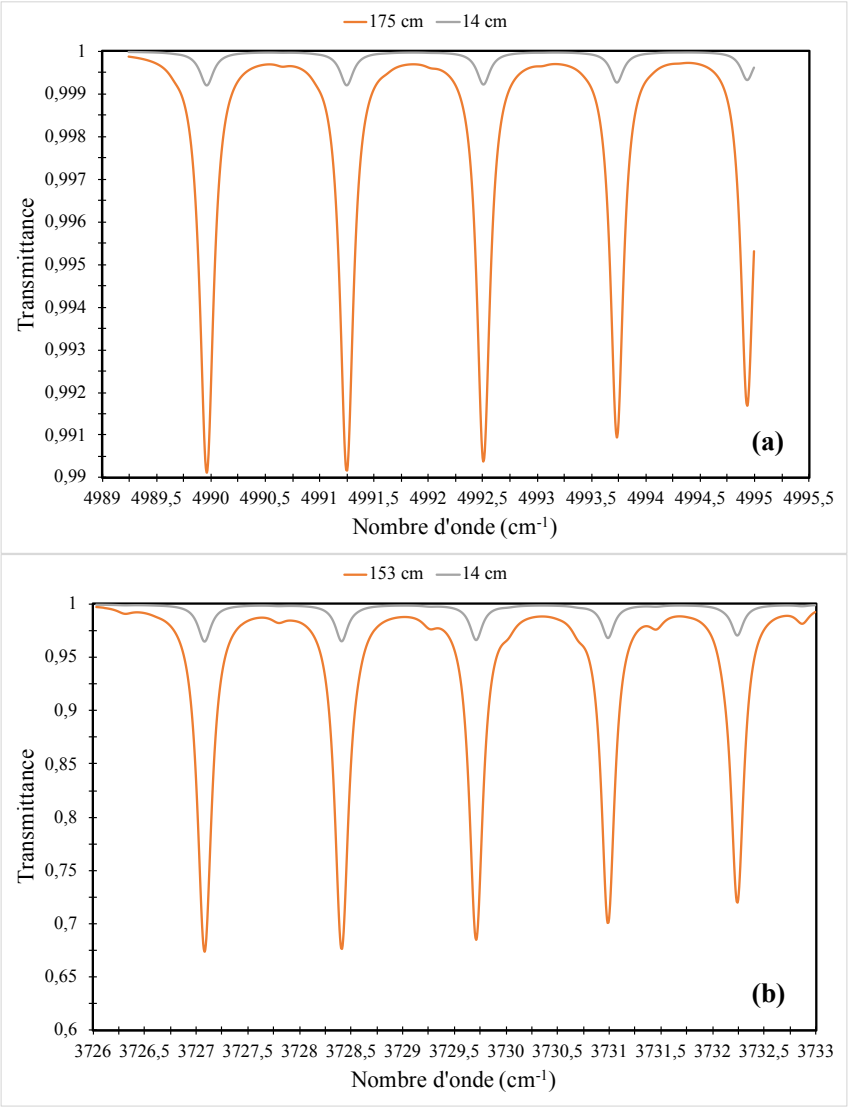

FIGURE 40 – Spectre synthétique généré à partir de la base de données HITRAN Rothman et al. [2017] pour une concentration en CO_2 proche de celle du CO_2 ambiant soit 400 ppm, à température ambiante et pression atmosphérique, sur la gamme spectrale couverte par le laser 1 émettant à 2,004 µm et une longueur d'interaction fixée à 175 cm (a) et sur la gamme spectrale couverte par le laser 2 émettant à 2,682 µm et une longueur d'interaction fixée à 153 cm (b)

tion, les données enregistrées sur le disque arrivent par paquets constitués chacun de la succession des voies sur un intervalle de temps défini. Pour faciliter l'automatisation du traitement, les fichiers de données regroupent tous le même nombre de paquets. De cette manière, les fichiers ne contiennent pas d'enregistrement orphelin d'une seule voie. Leur taille est fixée à 165 Mo pour en faciliter la visualisation.

Cette fois, ce sont cinq signaux qui sont enregistrés :

- le signal TTL
- le signal enregistré par D1 (FP)
- le signal enregistré par D2 (spectre)
- le signal correspondant à la lecture de la position du miroir x de MG1
- le signal correspondant à la lecture de la position du miroir y de MG1

La carte NI5105 le permettant, le calibre de chaque voie (gamme du signal enregistré

Tableau 11 – Paramètres de contrôle des lasers du CO_2-DLS : valeurs utilisées pour la calibration et les applications œnologiques dans le cadre du développement de la partie scanning de l'instrument.

Paramètres	Laser 1 (L1) à 2,004 µm	Laser 2 (L2) à 2,682 µm
Taux d'échantillonage (kSamples/s)	1	1
Fréquence de boucle (kHz)	40000	40000
Fréquence de la rampe (Hz)	42	42
Amplitude du signal de rampe (mV)	350	110
Offset appliqué à la rampe (mV)	350	335
Amplitude du signal TTL (mV)	2500	2500

centrée sur 0) de la carte est adapté en fonction du signal enregistré afin d'améliorer la précision des données enregistrées. La sélection des différents calibres est recensée dans le Tableau 12, le calibre maximum étant égal à 30 V soit ±15 V.

Tableau 12 – Attribution des voies enregistrées et des calibres attribués par la carte d'acquisition

Voie	Signal enregistré	Calibre (V)
0	position miroir x	10
1	position miroir y	10
2	TTL	10
3	signal D1 (FP)	2
4	signal D2	1

Afin de réduire la taille des fichiers générés lors de l'acquisition, l'intégralité des données est enregistrée dans un format binaire ce qui permet une transmission des données à très haute vitesse. L'utilisation d'un format binaire permet la réduction de la taille des fichiers générés lors de l'acquisition par rapport au format TDMS.

Le passage de L1 à L2 est éxécuté manuellement par l'interface d'un programme. Cependant pour le balayage de l'espace de tête, seul L1 est utilisé afin d'étudier précisément la phase de service du champagne.

5.6.3 Etape de définition du mapping et zoom sur la partie prétraitement

Les fichiers sont générés lors de l'acquisition, leur structure est représentée Figure 41 (a) : c'est une succession de morceaux réguliers de chacune des 5 voies enregistrées en boucle.

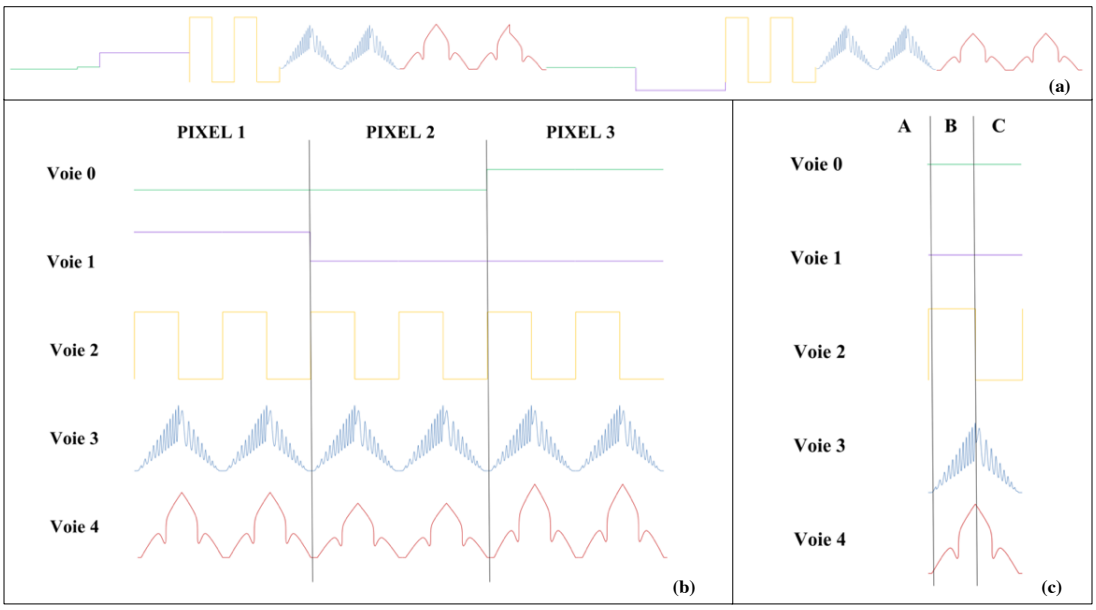

FIGURE 41 – Représentation schématique des signaux tels qu'enregistrés dans les fichiers .scope, accumulation successive des 5 voies enregistrées (a). Représentation schématique des données enregistrées pendant le balayage de trois pixels, avec en voie 0 la position du miroir x (MG1) en vert, en voie 1 la position du miroir y (MG1) en violet, en voie 2 le signal TTL en jaune, en voie 3 le signal enregistré par D1 (FP) en bleu et en voie 4 le signal enregistré par D2 (spectres) en rouge (b). Zoom des signaux enregistrés lors du balayage d'un seul pixel, en A la partie sous le seuil du laser, en B la partie utilisée pour l'estimation de la ligne de base de l'intensité (I_0) et pour l'intensité transmise (I) et en C la partie correspondant au retour du laser à la fréquence initiale (partie décroissante du signal triangulaire de contrôle du laser) (c).

La première étape consiste à reconstruire chacune des voies enregistrées par "découpage-collage" afin d'obtenir l'évolution chronologique de chacune d'entre elle, tel que :

- X.split : positions de X1 (voie 0)
- Y.split : positions de Y1 (voie 1)
- TTL.split : signal TTL (voie 2)
- FP.split : signal enregistré par D1 (FP) (voie 3)
- spectre.split : signal enregistré par D2 (spectres à traiter) (voie 4)

Les voies 0 et 1 représentent alors respectivement le mouvement dans le temps des miroirs selon l'axe X et Y. Un couple de valeurs définit un pixel. Les voies 2,3 et 4 (Figure 41 (b)) sont alors reconstituées pour chaque pixel en comparant chaque couple de valeurs XY aux valeurs prédéfinies. Enfin, la partie utile des signaux (partie A et B Figure 41 (c)) est prélevée afin de former un jeu de données exploitable pour chaque pixel. Le traitement de chaque pixel repose sur le même principe que celui décrit précédemment en partie 5.4.3. Toutefois, afin d'accélérer le traitement, les programmes ont été adaptés pour traiter les fichiers directement au format binaire. La mesure de la concentration en CO_2 gazeux par le laser 1 est le résultat de l'ajustement non-linéaire contraint du rapport I/I_0. Les paramètres de l'ajustement restent identiques à ceux décrits en partie 5.4.3.

5.6.3.1 Traitement du spectre et ajustement non-linéaire contraint.

Un exemple d'ajustement est donné en Figure 42, ce graphique présente un ajustement non-linéaire d'un spectre d'un mélange gazeux à 50 % de CO_2 obtenu avec L1.

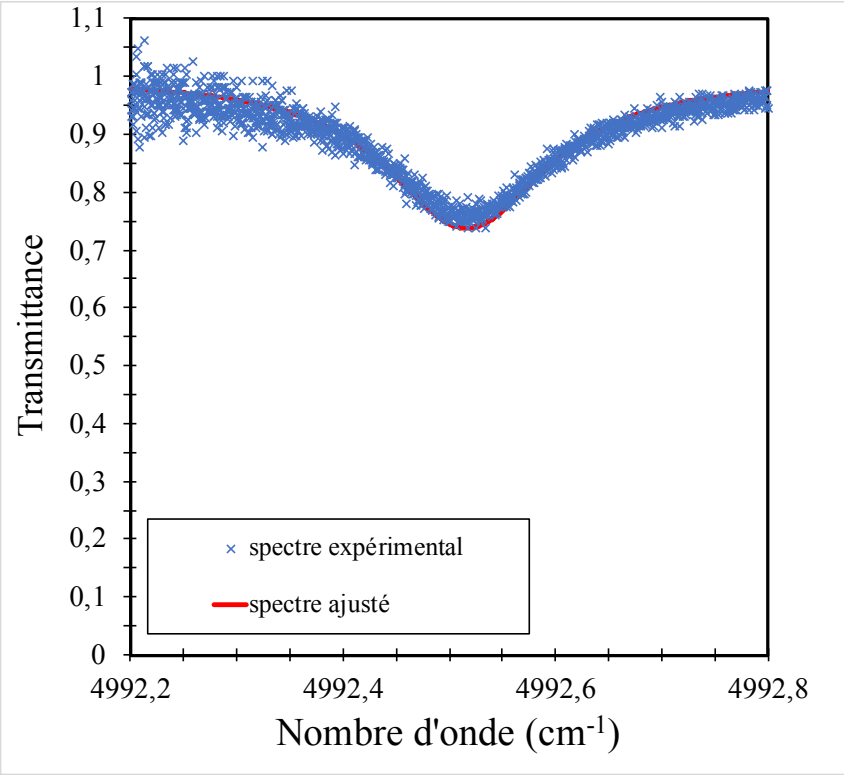

FIGURE 42 – Ajustement non-linéaire contraint obtenu avec le laser à 2,004 µm (L1), 50% de CO_2. Les résidus moyens sont égaux à 4×10^{-3}.

Suite aux modifications, d'un point de vue optique, apportées par le développement du montage consacré au balayage mais aussi au niveau de l'acquisition des données (fréquence de balayage du laser et d'acquisition différentes et type de données différent), le CO_2-DLS et sa partie balayage ont été validés sur le même schéma que celui précédemment présenté.

5.7 Validation du CO_2-DLS avec sa partie balayage

5.7.1 Validation de la partie balayage avec le laser 1

Rappelons que la partie balayage de l'instrument a d'abord été développée dans le but d'étudier précisément la phase de service du champagne. Or, suite aux premiers tests réalisés avec le CO_2-DLS avec le dispositif de mesure en 1 point, nous avons mis en évidence que c'est durant cette phase de service que la gamme de concentration mesurée est la plus large. Le laser 1 permettant d'avoir accès à la plus large gamme de concentration en CO_2 comme démontré en partie 5.4.4. Nous avons décidé d'utiliser L1 afin d'étudier cette phase de service. C'est pourquoi nous avons réalisé la validation du CO_2-DLS avec sa partie balayage avec L1 uniquement. De plus, comme expliqué en partie 5.6.1, il est nécessaire

de purger l'intégralité du trajet optique avec de l'azote gazeux afin de s'affranchir de l'influence du CO_2 ambiant sur le spectre si l'on utilise L2.

5.7.2 Utilisation d'une nouvelle cellule de gaz et du GasMix

En raison de l'endommagement de la cellule flûte développée et sur le même principe que celle-ci (décrite en partie 5.4.4), nous avons développé une cellule à partir d'un verre INAO. Nous avons ensuite utilisé la même méthode que précédemment afin de réaliser la validation du CO_2-DLS avec sa partie destinée au scanning.

Les mélanges de gaz sont préparés par le mélangeur de flux de gaz décrit plus haut (voir 5.4.4). Différents mélanges de gaz sont préparés à des concentrations en CO_2 variant de 10 % à 100 % afin de couvrir la gamme de concentration quantifiable par L1, avec une erreur sur la concentration variant de 0,001% à 0,4%.

La cellule-INAO est remplie par le mélange de gaz (CO_2 + air sec) jusqu'à pression atmosphérique. La ligne de base est enregistrée avec la cellule vide puis, une centaine de spectres sont enregistrés pour chaque concentration en CO_2 testée.

5.7.3 Mesures sur des mélanges étalons de gaz

La validation de l'instrument étant réalisée en utilisant uniquement L1 (2,004 µm), la gamme de concentrations en CO_2 préparée est comprise entre 10 et 100% et le résultat des différents ajustements est donné en Figure 43. Chaque point correspond à la moyenne de la valeur de la concentration en CO_2 mesurée, après l'ajustement non-linéaire, pour 100 spectres enregistrés lors de l'analyse de chaque mélange de gaz de concentration en CO_2 gazeux connue. Les écart-types sur la centaine de spectres enregistrée sont aussi présentés sur la Figure 43 pour chaque mélange de concentration analysé. Ainsi la Figure 43 représente la concentration ajustée en fonction de la concentration théorique pour L1 et le coefficient de la droite de régression est de 0,99. La validation technique de la partie scanning du CO_2-DLS a permis de mettre en évidence que l'instrument et sa partie balayage permettent de mesurer la concentration en CO_2 gazeux des mélanges de gaz à concentrations connues en démontrant un très bon accord avec les valeurs des concentrations théoriques en CO_2 gazeux des mélanges étalons.

Afin d'obtenir, des cinétiques de suivis de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête de verres de champagne, un protocole adapté aux conditions réelles de dégustation mais contraint par l'instrument a été développé.

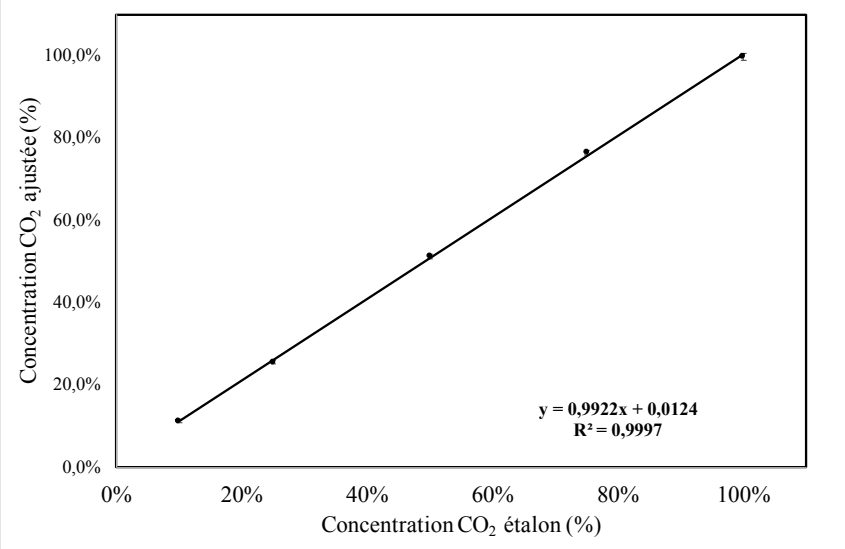

FIGURE 43 – Validation technique pour le laser 1 émettant à 2,004 µm : concentration ajustée en CO_2 en fonction de la concentration du mélange étalon préparé

6

Analyses en conditions de dégustation

6.1 Vins étudiés

Dans le cadre du développement de l'instrument CO_2-DLS et de la mise en place d'un protocole adapté aux conditions réelles de dégustation, les vins utilisés étaient majoritairement des mousseux de diverses origines.

Dans le cadre des différents essais réalisés afin d'étudier l'impact de différents paramètres de dégustation, ce sont des vins de Champagne qui ont servi d'échantillons. Ainsi lors d'une première série d'essais (Moriaux et al. [2018a]) menés afin d'étudier l'impact de la température de service et de la forme du verre, le vin utilisé provenait d'un premier lot d'un vin de Champagne commercial (noté lot 1), Brut Royal Pommery. Ce vin de Champagne était récemment élaboré, en bouteilles standard de 75 cL. Le Brut royal Pommery est issu d'un mélange de Chardonnay, Pinot Noir et Pinot Meunier (12,3 % vol.). Depuis leur élaboration, les bouteilles avaient été stockées dans une cave fraîche à 12 °C.

Lors d'une seconde série d'essais (Moriaux et al. [2018b]) visant à étudier l'impact de la forme du verre, de l'intensité d'effervescence et du volume servi sur la désorption du CO_2 dans l'espace de tête d'un verre, le vin utilisé provenait d'un second lot d'un vin de Champagne commercial (noté lot 2), Brut Royal, Champagne Pommery (12,3 % vol.). A nouveau, depuis leur élaboration, les bouteilles avaient été stockées dans une cave fraîche à 12 °C.

Enfin lors d'une troisième série d'essais dont le but était d'étudier plus précisément la phase de service du champagne en fonction de différents paramètres de dégustations (forme du verre et température de service), c'est un vin de Champagne commercial, provenant d'un lot de Champagne Pierre Laurent brut (12,5 % vol.) qui a été utilisé.

Pour finir, dans le cadre de l'organisation d'une étude sensorielle, durant laquelle des dégustations de champagne ont été menées, c'est un lot de champagne Nicolas Feuillate brut réserve exclusive (12 % vol.) qui a pu être utilisé. C'est un assemblage de 20 % de chardonnay, 40 % de pinot noir et 40 % de pinot meunier et il présente un taux de sucre de 10 g/L.

Le Tableau 13 présente les quantités moyennes de CO_2 dissous mesurées en bouteille (avant service) pour les différents champagne étudiés lors des essais présentés dans la suite des résultats. La méthode de dosage est présentée en partie 6.3.1.

Tableau 13 – Quantité de CO_2 dissous mesurées en bouteille pour les différents vins étudiés.

Champagne	Lot	Quantité moyenne de CO_2 dissous (g/L)	Ecart-type de la mesure
Brut Royal Pommery	1	10,3	0,1
Brut Royal Pommery	2	10,4	0,2
Pierre Laurent		9,9	0,1
Brut réserve Nicolas Feuillate		10,1	0,1

6.2 Conditions de dégustation testées

6.2.1 Une effervescence standardisée

Afin de réaliser les différents essais dans des conditions d'effervescence standardisées, il est important que cette effervescence soit identique d'un verre à un autre, d'un essai à un autre. C'est pourquoi nous avons utilisé des verres gravés. En effet, comme expliqué en partie introductive, pour favoriser la formation de bulles dans les verres, nos échantillons de verres sont gravés sur leur fond avec une structure en forme d'anneau par des impacts de faisceau laser (Figure 44(c)). C'est le point d'impact du faisceau laser qui est à l'origine d'une fusion locale du verre. Pendant son refroidissement un réseau de fissures se développe à la surface du verre, celui-ci est visible sur la photographie d'un seul point d'impact observé au microscope électronique à balayage (MEB) en Figure 44(d). De minuscules poches d'air sont piégées par ce réseau de fissures pendant le service du champagne, ce qui favorise la nucléation hétérogène non-classique de bulles décrite dans les travaux de Liger-Belair et al. [2005]. Ainsi chaque point d'impact correspond à un site de nucléation de bulles et comme le nombre d'impacts par verre est connu, le nombre de trains de bulles l'est aussi (Figure 44(a et b)). Ces verres suivent un protocole de lavage drastique développé en partie 6.2.3, qui permet d'assurer une effervescence artificielle et standardisée (Liger-Belair et al. [2013b]).

6.2.2 Présentation des différentes formes de verres

Tout d'abord 3 types de verres utilisés sont des verres gravés, leurs caractéristiques physiques sont mentionnées dans le Tableau 14 :

- le verre INAO, en Figure 45(a) est un verre certifié par l'Institut National des Appellations d'Origines. Il est conçu avec une base de pied plate et un ballon avec une forme d'œuf allongé d'un diamètre d'ouverture de 4,6 cm (Liger-Belair

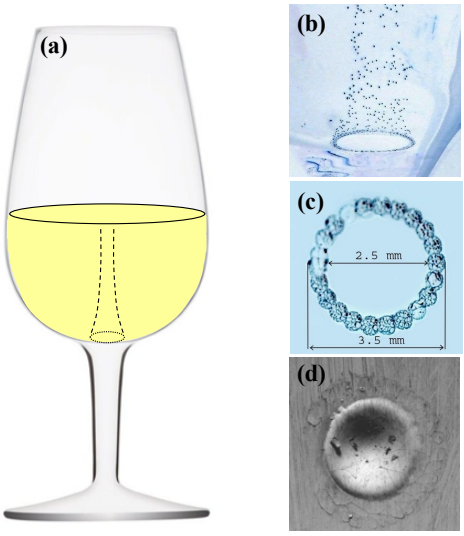

FIGURE 44 – Schéma de la production de bulles à partie du cercle de 20 impacts laser dans le fond du verre INAO. Le volume servi de champagne est de 100 mL (a). Détail photograpique de la gravure en forme d'anneau constitué de 20 impacts laser, qui sont à l'origine de l'effervescence standardisée via la nucléation de bulles hétérogène et non-classique Liger-Belair [2016] (b). Détail sur l'anneau de gravures au fond du verre (c). Zoom sur un point d'impact du faisceau laser (diamètre du point autour de 400 µm (d).

et al. [2013b]). Sa forme est simple et permet une dégustation optimale des vins tranquilles comme pétillants. Des verres INAO avec 0 impact laser, 10, 20, 50 et 84 impacts laser sont disponibles. Différents nombres d'impacts laser au fond des verres impliquent donc un nombre différent de sites de nucléation et ainsi des degrés d'effervescence différents. Plus le nombre d'impacts laser est important plus l'effervescence est importante et ces différents verres permettent alors de tester l'effet de l'intensité de l'effervescence sur la désorption du CO_2 dans l'espace de tête d'un verre de champagne.

- la flûte, en Figure 45(b) est un long verre à pied fin, à la vasque profonde et conique et à l'ouverture étroite (voir Tableau 14. Les flûtes gravées utilisées dans le cadre de nos travaux ont une hauteur de 21 cm. Les flûtes sont gravées avec 20 sites de nucléation.
- la coupe, en Figure 45(c) est un verre très bas (11 cm) à l'ouverture très large, le diamètre au buvant du verre est ici de 8,4 cm, les mesures sont données ici par rapport au modèle de coupe gravée utilisée dans le cadre de nos travaux. La coupe est elle aussi gravée de 20 impacts laser.

L'impact de différentes formes de verres sur la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre de champagne et donc sur la désorption du CO_2 peut ainsi être testé avec des conditions d'effervescence standardisées puisque les verres INAO, type flûte et type coupe sont tous trois disponibles avec 20 sites de nucléation de bulles. Et des conditions drastiques de lavages des verres réduiront l'effervescence à ces seuls trains de bulles.

Nous avons aussi réalisé des essais avec le verre Prestige, en Figure 45(d). Il s'agit d'un

verre de la marque Veuve Cliquot. Il est soufflé bouche. Il s'agit d'un verre haut (proche de 25 cm de haut), la tige est assez longue, le ballon très évasé (volume total d'environ 630 mL) et l'ouverture plutôt étroite (6 cm de diamètre). Ce verre n'est pas gravé, mais sa géométrie étant très éloignée des verres précédemment cités, réaliser des tests avec ces verres apparaît comme pertinent et nouveau.

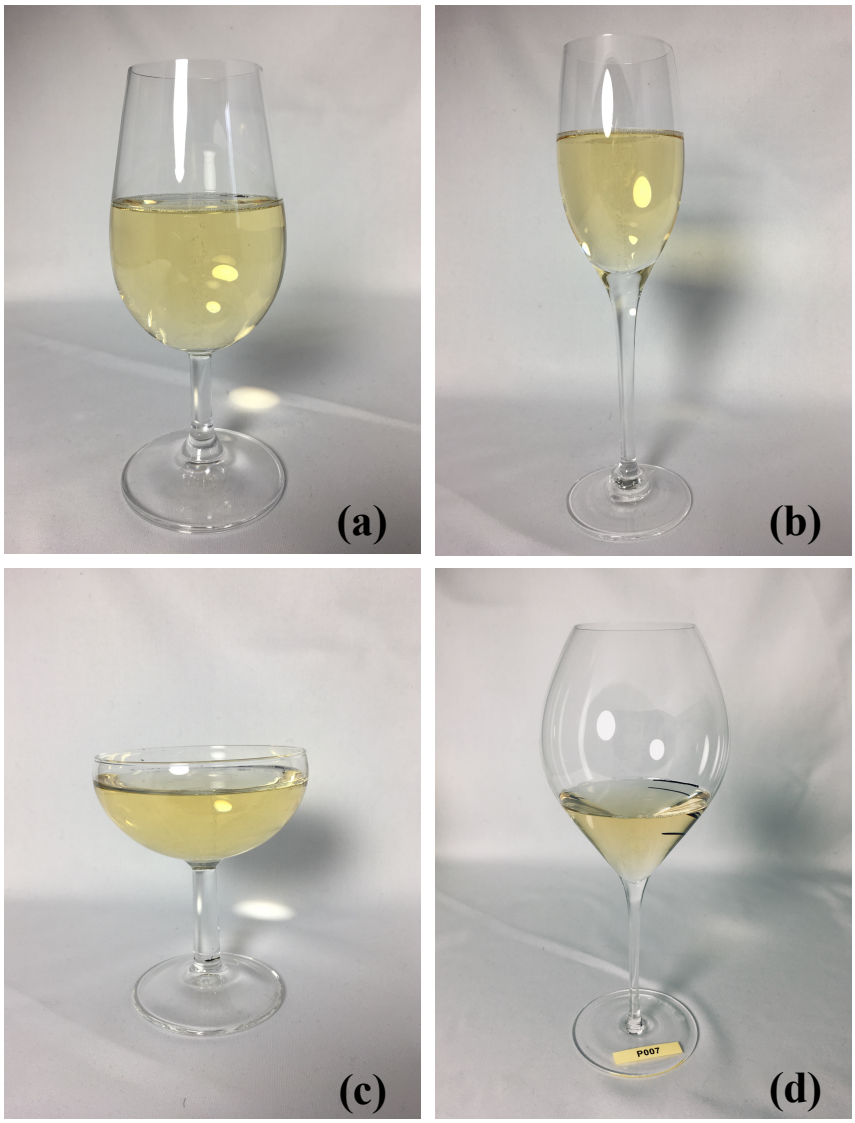

FIGURE 45 – Photographie de quatres formes distinctes de verres servis de 100 mL de champagne : un verre INAO (a), un verre de type flûte (b), un verre de type coupe (c) et un verre Prestige (d)

Ainsi, les verres utilisés ont des géométries caractéristiques bien différentes, par exemple la coupe et le verre Prestige ont des diamètres au plus large proche mais le volume total du verre Prestige est 3,5 fois supérieur à celui de la coupe. Avec des ratios et des hauteurs du réceptacle proches, les verres INAO et les verres type flûte paraissent similaires, cependant, ils différent par le volume total de leurs réceptacles (Tableau 14). Il est à noter dans le Tableau 14, que pour un volume servi de 100 mL par exemple, les hauteurs de liquide sont différentes selon la forme du verre.

Tableau 14 – Caractéristiques physique des quatre verres utilisés.

Forme du verre	INAO	Flûte	Coupe	Prestige
Poids (g)	135,6	107,3	122,8	117,5
Volume total du resceptacle (mL)	211,8	173,8	172,5	635
Volume espace de tête pour 100 mL de champagne servi (mL)	111,8	73,8	72,5	535
Diamètre au buvant (D_b) (cm)	4,6	4,5	8,4	6,2
Diamètre au plus large (D_l) (cm)	6,5	5,8	8,9	9,8
Ratio : D_l/D_b	1,1	1,3	1,1	1,6
Hauteur du réceptacle (cm)	9,3	9,5	4	13,5
Hauteur du liquide pour 100 mL de champagne servi (cm)	4	6	2,2	5

6.2.3 Nettoyage des verres

Dans le cadre des mesures de CO_2 gazeux dans l'espace de tête des verres visant à discriminer différentes applications œnologiques et à mettre en évidence ou non l'impact de différentes conditions de dégustation, un protocole de lavage drastique des verres est appliqué.

Avant chaque expérience, les verres sont soigneusement trempés dans une solution aqueuse d'acide formique diluée au tiers. Les verres sont ensuite lavés, rincés avec de l'eau distillée et séchés retournés soit naturellement à température ambiante soit grâce à une étuve pendant environ 30 min à 60 °C. Ce nettoyage permet d'éviter la formation de cristaux de carbonate de calcium à la surface du verre, ainsi que l'adsorption de toute particule, type poussière atmosphérique, agissant comme des sites de nucléation "naturels" de bulles. Ainsi, l'effervescence est strictement limitée aux sites de nucléation soit les points correspondant aux impacts laser au fond du verre (voir partie 6.2.1). Par conséquent, les différences dans la cinétique de la libération du CO_2 entre des verres ayant les mêmes conditions d'effervescence ne sont attribuées qu'à l'un des paramètres de dégustation étudié, par exemple la forme du verre, la température de service du champagne ou le volume de champagne servi. L'influence de l'intensité de l'effervescence peut également être mise en évidence dans ces travaux, en comparant les verres INAO avec un nombre de sites de nucléation différent, par exemple entre des verres avec 0 point d'impact et 84 points d'impact.

6.3 Mesure du CO_2 dissous

6.3.1 Dosage du CO_2 dissous en bouteille

La teneur en CO_2 dissous en bouteille diffère en fonction du champagne mais aussi de son âge, son mode de conservation ou encore son dosage. Un même champagne peut aussi voir sa concentration en CO_2 dissous varier d'un lot à un autre. De plus, la teneur en CO_2 dissous d'un champagne détermine la quantité de CO_2 disponible au dégazage, c'est pourquoi il est important de mesurer la teneur en CO_2 dissous en bouteille.

Le dosage du CO_2 dissous est une détermination titrimétrique de la concentration en CO_2 dissous dans le champagne et les vins effervescents, il s'agit d'une méthode officielle recommandée par l'Office National de la Vigne et du Vin (OIV) basée sur les travaux de Caputi et al. [1970]. Il s'agit de la méthode OIV-MA-AS314-01, méthode de type II. Ce protocole est détaillé dans Liger-Belair et al. [2009a]. Ce protocole permet de mesurer la teneur en CO_2 dissous dans la bouteille et donc le "stock" de CO_2 à l'origine de la désorption du gaz au moment du service et une fois le vin servi.

Dans le cas des vins pétillants et des vins mousseux, l'échantillon de vin est d'abord refroidi près de son point de congélation afin de limiter les pertes au moment du débouchage. Après ouverture de la bouteille, un volume autour de 50 mL est soutiré et servira de témoin après décarbonication (agitation sous vide pendant 10 min, à 200 tours/min). Le volume exact du vin témoin est noté v. Le reste de la bouteille est alcalinisé à l'aide de 35 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 32 % versé directement dans la bouteille, afin de fixer le CO_2 sous forme de carbonate ($CO_3{}^{2-}$). Le titrage est réalisé une fois le vin revenu à tempéraure ambiante avec une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 0,05 M en présence d'enzyme : l'anhydrase carbonique (Anhydrase Carbonique Isozyme II, Sigma-Aldrich, US). L'eau distillée utilisée lors du dosage doit être décarboniquée, sur le même principe que pour l'échantillon témoin de vin.

Le dosage est réalisé sur 10 mL de vin alcalinisé, en présence de 30 ml d'eau distillée décarboniquée et de 50 µL d'anhydrase carbonique. Tout d'abord, un ajout progressif d'H_2SO_4 à 0,5 M, permet d'amener le pH vers 9,5 puis avec de l'H_2SO_4 à 0,05 M de l'amener exactement à 8.6. Cette étape permet d'abord la neutralisation de la soude en excès puis la conversion du carbonate en bicarbonate ($HCO_3{}^-$). Ensuite, à l'aide d'une burette de 25 mL (précision à 0,1 mL), l'H_2SO_4 à 0,05 M est versé afin d'amener le pH à 4. Cette étape correspond à la neutralisation du bicarbonate en acide carbonique (H_2CO_3) puis en CO_2 et la teneur en CO_2 est déduite du volume d'acide versé pour passer d'un pH égal à 8,6 à un pH égal à 4, noté V'.

Le titrage du témoin, de volume v, est réalisé de la même manière mais en absence d'enzyme, il permet de déduire la consommation d'hydroxyde de sodium par les acides du vin. Le volume d'acide versé pour passer d'un pH égal à 8,6 à un pH égal à 4 est cette fois noté V".

On peut donc déterminer la teneur en CO_2 dissous avec les paramètres suivants :

- V, le volume total dans la bouteille

- V', le volume d'H_2SO_4 à 0,05 M pour le dosage du CO_2 dissous en bouteille (en mL)
- V'', le volume d'H_2SO_4 à 0,05 M pour le dosage du CO_2 dissous du témoin (en mL)
- v, le volume prélevé pour le titrage du témoin (en mL)
- c, quantité de CO_2 dissous (en g/L)

Or 1 mL de solution d'acide sulfurique à 0,05 M correspond à 4,4 mg de CO_2. Et donc la quantité de CO_2 (c) en g/L est donnée par la relation 6.1.

$$c = 0,44 \times (V' - V") \times \frac{(V - v + 35)}{(V - v)} \tag{6.1}$$

Dans le cadre des différents tests réalisés au cours de ces travaux de thèse, ce protocole est ainsi réalisé pour chaque lot de champagne utilisé.

6.3.2 Dosage du CO_2 dissous après service

Il a déjà été mis en évidence dans les travaux de Liger-Belair et al. [2010a] que les pertes en CO_2 dissous durant les quelques secondes de l'étape de service du champagne sont significatives. Ces pertes peuvent donc être corrélées aux concentrations en CO_2 gazeux mesurées dans l'espace de tête de verres, pendant l'étape de service du champagne. De plus, le CO_2 dissous disponible après service au dégazage voit sa quantité varier en fonction des conditions de dégustation (température de service, forme du verre, intensité de l'effervescence). C'est pourquoi le titrage du CO_2 dissous après service est important. Il s'agit de la même méthode que celle développée dans la partie précédente 6.3.1 avec quelques adaptations.

Dans ce cas, le vin est alcalinisé immédiatement après l'étape de service par l'addition de 4,5 mL d'hydroxide de sodium à 32 %, pour un volume de vin servi de 100 mL. L'alcalinisation doit se faire rapidement afin d'éviter de prendre en compte les pertes en CO_2 dissous dues à la diffusion progressive et inéluctable du CO_2 sous la forme de bulles ou par l'interface air/champagne. Puis, la détermination de la concentration en CO_2 dissous suit exactement le même protocole que celui pour le titrage en bouteille (partie 6.3.1).

Les paramètres permettant la détermination de la teneur en CO_2 dissous sont les suivants :

- V, le volume total de vin alcalinisé dans chaque verre (en mL)
- V', le volume d'H_2SO_4 à 0,05 M pour le dosage du CO_2 dissous d'un verre (en mL)
- V'', le volume d'H_2SO_4 à 0,05 M pour le dosage du CO_2 dissous du témoin (en mL)
- c, quantité de CO_2 dissous (en g/L)

Comme 1 mL de solution d'acide sulfurique à 0,05 M correspond à 4,4 mg de CO_2, la quantité de CO_2 (c) en g/L est donnée par la relation 6.2.

$$c = 0,44 \times (V' - V") \times \frac{V}{(V - 4,5)} \tag{6.2}$$

La détermination de la teneur en CO_2 dissous en verre est importante car elle donne le point de départ, c'est à dire la qauntité de CO_2 dissous disponible à la désorption pendant

la dégustation. Cette teneur est dépendante de la modalité testée, c'est à dire de la forme du verre, du volume servi, de la température de service ou encore de la manière de servir (Liger-Belair et al. [2010a], Liger-Belair et al. [2010a], Liger-Belair et al. [2012c], Liger-Belair et al. [2013b]). Ce protocole a donc été appliqué au cours de ces travaux, pour différentes modalités de dégustation testées. Les dosages ont été réalisés sur 4 services successifs, chacun titré 2 fois.

6.4 Mesure du CO_2 gazeux

Afin de réaliser la mesure du CO_2 gazeux dans l'espace de tête de verres de champagne, deux configurations principales sont utilisées dans ces travaux : mesure en 1 point fixe ou balayage de l'espace de tête du verre. Afin de comparer les résultats obtenus avec le CO_2-DLS, l'instrument a été couplé à la μGC dans le cadre d'essais de mesure en 1 point fixe dans l'espace de tête. Les trois configurations expérimentales sont développées ci-après.

6.4.1 Protocole de mesure en 1 point fixe par le CO_2-DLS

Le protocole mis en place pour la mesure des concentrations en CO_2 gazeux dans l'espace de tête des verres, en vue de comparer différentes conditions de dégustation, est conçu pour être au plus proche de conditions de dégustations réelles, mais contraint par l'instrument. Ainsi, l'intégralité des expériences a été réalisé dans une salle thermorégulée ($21 \pm 2\,°C$). Les vins de Champagne sont conservés à la température désirée pour les tests pendant une journée avant chaque série d'expériences. Le verre choisi est auparavant marqué au niveau du volume de liquide qui sera servi pour la condition testée. Il est placé sur son support ajusté au niveau du pied ce qui permet d'éviter tout potentiel déplacement du verre. Avant chaque expérience, le maximum du signal est obtenu en ajustant les axes x et z de la position du détecteur D2. Le faisceau laser traverse l'espace de tête du verre à une hauteur bien définie et il est important de ne pas déplacer le verre pendant le service afin de ne pas déformer le signal par rapport à la ligne de base enregistrée à vide en amont d'un suivi. Dans la pratique, la distance entre la surface du vin et le faisceau laser est au minimum de 2 cm. En effet, la présence de mousse sur le trajet du laser, notamment pendant la phase de service, réduit voire entraîne l'extinction du signal empêchant alors toute mesure. De plus, la persistence de liquide sur les parois et les gouttelettes d'aérosol de champagne formées dans les dix premières secondes suivant le début du service engendrent une déformation du signal qui fausse la mesure de la concentration en CO_2 gazeux. Les valeurs mesurées par le CO_2-DLS correspondent donc à une concentration intégrée de CO_2 gazeux le long du trajet du laser, et ne montrent donc pas de différences potentielles dans la distribution spatiale des gaz. Notons, que la distance de ce trajet optique dans l'espace de tête du verre est dépendante de la géométrie du verre utilisé et de la hauteur à laquelle est réalisée le suivi de la concentration en CO_2.

L'enregistrement de la ligne de base est réalisé pour chaque verre vide, une fois les réglages réalisés. L'acquisition des signaux commence avec le laser L1 avant la phase de

service. Ensuite, le volume de champagne défini est très soigneusement versé dans le verre, posé sur son support, de façon à ne pas couper le faisceau laser. Le versement est lent, afin de limiter la formation de mousse et le dépôt de liquide sur la paroi du verre qui généraient la mesure. Il s'agit d'un service droit, la bouteille forme un angle droit avec le verre et le liquide tombe donc directement au fond du verre. La durée du service peut varier entre 15 et 25 s. Le suivi de la désorption du CO_2 commence immédiatement après le début du service et dure entre 5 et 10 min selon la série d'expériences. Pour des suivis longs, le passage du laser L1 au laser L2 est effectué automatiquement lorsque la concentration de CO_2 en phase gazeuse tombe en dessous de $\approx 15\,\%$.

6.4.2 Protocole de mesure en 1 point fixe par le CO_2-DLS couplé à la μGC

Dans le cadre des expériences où le CO_2-DLS et la μGC sont couplés pour réaliser la mesure du CO_2 gazeux, la procédure utilisée est sensiblement identique à celle décrite dans la partie précédente (6.4.1). A ceci près que la valve d'injection de la μGC est placée au même niveau que celui du trajet optique du faisceau laser, mais près du bord du verre (à 5 mm du bord). L'installation des deux instruments couplés est présentée en Figure 46A ainsi qu'un détail des mesures pour un verre INAO, en Figure 46B. Le suivi de la désorption du CO_2 commence toujours immédiatement après le début du processus de service par le CO_2-DLS, et 10 s après le début du service par la μGC. Ainsi, la concentration de CO_2 en phase gazeuse est mesurée simultanément par la μGC et le CO_2-DLS pour chaque réplicat d'une condition testée. L'échantillonnage de l'espace de tête du verre de champagne est effectué par la μGC pendant 10 s, et est répété toutes les 60 s. Le flux aspiré par la valve de la μGC est approximativement de 10 mL/min. Durant les 10 s d'échantillonage, la μGC aspirerait approximativement un volume de 1,5 mL de l'espace de tête du verre. Ainsi, le volume collecté est très inférieur au volume total de l'espace de tête des verres, qui varie entre 60 et 160 mL en fonction du type de verre et du volume versé (dans le cadre des tests ou le CO_2-DLS est couplé à la μGC) et il n'impacterait pas la mesure réalisée par le CO_2-DLS. De plus, la valve d'aspiration de la μGC est placée proche du bord du verre tandis que le faisceau laser traverse le verre dans son plan de symétrie, comme expliqué précédemment. Ainsi, l'impact hypothétique de l'échantillonage par la μGC sur la mesure en infrarouge est négligé dans la suite de ces travaux.

Dans le cadre des séries d'expériences menées avec ce couplage entre le CO_2-DLS et la μGC, les suivis sont stoppés 10 min après le début du versement.

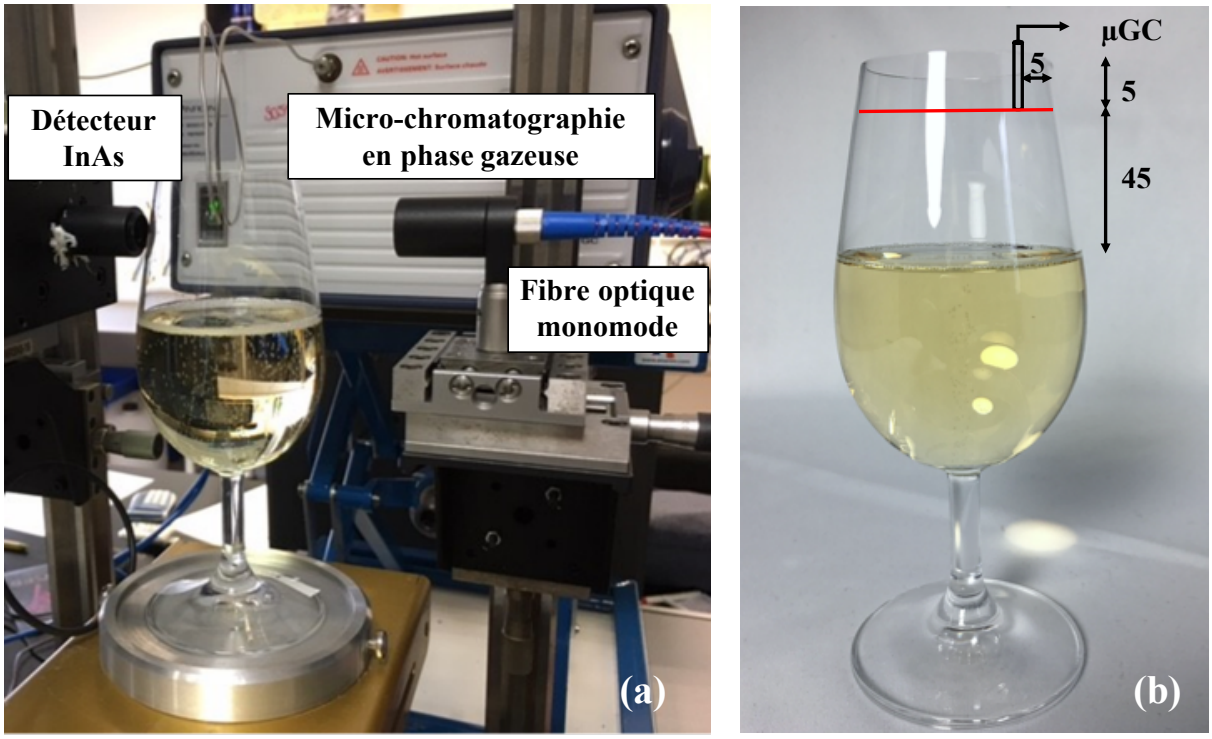

FIGURE 46 – Photographie de l'installation permettant le couplage du CO_2-DLS et de la μGC (A). Photographie d'un verre INAO, contenant 100 mL de champagne. Le trajet optique du CO2-DLS, matérialisé en rouge, est fixé à 5 mm sous le buvant du verre (dans son plan de symétrie). La position bien définie de la valve assurant l'échantillonage de l'espace de tête par la μGC est indiquée, proche du bord du verre et à 5 mm sous son buvant.

6.4.3 Protocole de mesure de type balayage par le CO_2-DLS

La procédure utilisée pour réaliser un balayage de l'espace de tête d'un verre de champagne est semblable à celle établie pour la mesure en 1 point, décrite plus haut en partie 6.4.1.

Les différences de protocole sont liées au balayage en lui-même. En effet les pixels auxquels sont réalisés les mesures de la concentration en CO_2 gazeux, sont prédéfinis et enregistrés dans un fichier. Afin de compenser au mieux la déviation engendrée par le verre, un programme permet pour un couple de coordonnées (correspondant aux positions des miroirs X et Y de MG1) de réaliser un balayage avec les miroirs X et Y de MG2 sur la photodiode réceptrice D2. Les positions des miroirs X et Y de MG2 sont enregistrées lorsque le signal détecté par D2 est le plus intense. Ce sont donc les 4 coordonnées enregistrées qui permettent de définir les pixels auxquels sont réalisés les mesures.

Du nombre de pixels balayés dépend aussi la vitesse de balayage de l'espace de tête. En effet, le but étant de balayer l'intégralité des pixels définis en moins de 1 s, le temps consacré à chaque pixel est plus ou moins court. Par exemple, dans le cadre des essais qui sont présentés dans la suite, trois pixels sont balayés dans l'espace de tête des différents verres, chaque position est maintenue 300 ms et la fréquence de balayage du laser est fixée à 42 Hz. Ces paramètres permettent d'obtenir au minimum 10 spectres à chaque pixel.

De plus pour chaque essai, l'acquisition des données est prévue pour une durée plus longue que nécessaire ce qui permet l'enregistrement des différentes lignes de base, nécessaires au traitements des données, en début de fichier. Il est important de noter que pour chaque pixel est associée une ligne de base différente.

Enfin, dans le cadre des tests réalisés avec la partie balayage du CO_2-DLS, l'acquisition est réalisée durant 5 min après le début du service et seul L1 est utilisé. En effet comme expliqué précédemment, le but de ces essais est de suivre précisément la phase de service du champagne en fonction de différentes conditions de dégustation.

7

Analyse sensorielle et traitement statistique des données

Afin de comparer les résultats expérimentaux obtenus avec le CO_2-DLS et la μGC, nous avons organisé une analyse sensorielle. L'analyse sensorielle est basée sur des méthodes permettant de mesurer des perceptions sensorielles. Il s'agit de percevoir un ou plusieurs attributs, de les identifier, les discerner, les évaluer voir les comparer. Dans le cadre de ces travaux, le but de l'analyse sensorielle est d'évaluer l'intensité de deux stimuli, le CO_2 et l'éthanol gazeux, uniquement à l'aide de l'olfaction.

7.1 Etude sensorielle : cinétique d'intensité en CO_2 et en éthanol gazeux

L'organisation de séances de dégustation a été entrepise dans le cadre du stage de Mlle. Charlotte Bereschel en troisème année de licence de biologie, parcours oenologie (Université de Reims). L'objectif de ces séries de dégustations était d'étudier l'impact d'un paramètre de dégustation, en l'occurence la température de service du champagne, sur la perception des vapeurs de CO_2 et d'éthanol au buvant de l'espace de tête du verre. Cette expérience permet de déterminer ou non les différences entre les modalités testées et leurs variations au cours du temps. Dans cette série de tests : il s'agit donc de juger à l'aide uniquement de l'olfaction l'intensité du gaz carbonique gazeux et de l'éthanol gazeux perçus dans l'espace de tête, au buvant de verres INAO, à différents temps après le service.

Pour ces séances, c'est un panel averti, maîtrisant la dégustation de vins effervescents, qui a été réuni. Il est consitué de 11 personnes, soit professionnels de la filière soit étudiants de l'URCA des filières liées à l'oenologie. Ce sont deux séances d'une heure et demie (explications et visite du laboratoire comprises) qui ont été organisées, la première avec 5 panélistes et la seconde avec 6 panélistes. Avant les séances, les verres INAO ont été lavés selon le protocole présenté en partie 6.2.3 et marqués pour un service de 50 mL de champagne. Les verres INAO sont gravés de 20 points d'impact afin d'obtenir une effervescence standardisée.

Les panélistes devaient venir en bonne santé, il leur avait été demandé de ne pas fumer, ni boire de café, ni prendre de repas dans les 2 heures avant le début du test, de ne pas utiliser de cosmétique à forte odeur ou de parfum, et d'être calme, concentré et intéressé. Il en a été de même pour les assistants. Les panélistes n'ont pas été renseignés sur les tests réalisés et modalités testées.

Il a été demandé aux panélistes d'évaluer, sur une échelle de 0 à 10 (0 correspondant à une intensité nulle), l'intensité du CO_2 et de l'éthanol gazeux perçue indépendamment l'une de l'autre dans l'espace de tête du verre, pour deux modalités de température de service du champagne : 12 °C et 20 °C. Il leur a été demandé de fournir une note toutes les minutes, de T0 (juste après le service) jusqu'à T5 (5 minutes après le service). Pour cela, un chronomètre était fourni à chaque sujet afin qu'il puisse effectuer ses mesures en autonomie. Chaque bouteille est cachée par une chaussette afin d'être certain qu'aucune influence de l'aspect visuel ne puisse avoir lieu. La première bouteille servie était celle à 12 °C, suivie de 30 secondes plus tard celle à 20 °C. Il leur fallait par conséquent évaluer olfactivement leurs verres toutes les 30 secondes. Le service du champagne (50 mL) est droit et les deux personnes effectuant le service étaient les mêmes durant les deux séances afin de limiter les variations entre les services et les séances. Les verres ne devaient pas être soulevés ou agités par les panélistes pendant cette première partie et il a été mentionné de ne tenir compte d'aucun aspect visuel lors de l'évaluation. Enfin chaque panéliste réalisait deux fois l'évaluation de ces deux verres, entre ces deux évaluations un temps d'attente était imposé.

7.2 Traitement statistique des données issues de l'évaluation sensorielle

Un test ANOVA classique a été réalisé sur les données obtenues à la suite des tests sensoriels à l'aide du logiciel JMP Pro 12 (SAS Institute). Afin de prendre en compte la variabilité due aux différences de notation de chaque juge (différentes utilisation de l'échelle de 0 à 10 puisque les juges n'avaient pas suivi d'entraînements au préalable qui auraient permi une normalisation de l'échelle entre les juges), il a été décidé d'effectuer un test de Fisher en utilisant le facteur de correction de O'Mahony (Lawless and Heymann [2010]). Il a été décidé de prendre en compte un risque de 5, 10 et 15 % afin de mettre en évidence d'éventuels différences entre les données.

7.3 Traitement statistique des données expérimentales : données CO_2-DLS et μGC et dosages du CO_2 dissous

La signification statistique a été déterminée par un test ANOVA unidirectionnelle avec le t-test de Student en utilisant le logiciel JMP Pro 12 (SAS Institute) pour déterminer

si les concentrations moyennes de CO_2 gazeux mesurées par le CO_2-DLS et la μGC sont considérées comme statistiquement différentes d'une condition de dégustation à l'autre. Les différences à $P<0,05$ sont considérées comme significatives.

Pour analyser les données μGC (CO_2 et éthanol), tous les points d'un suivi sont pris en compte. Pour comparer les données issues du CO_2-DLS, un point toutes les minutes est pris en compte. Dans les cadre des essais où le CO_2-DLS et la μGC sont couplés, ce sont 10 points d'un suivi en infrarouge, correspondant au même temps d'échantillonnage que les données obtenues en μGC (soit chaque minute aussi), qui sont pris en compte. Dans le cadre d'essais uniquement réalisés à l'aide du CO_2-DLS, ce sont les concentrations en CO_2 en fin de service qui sont considérées puis à chaque minute. Les données obtenues dans le cadre des dosages en CO_2 dissous sont analysés sur le même principe.

Chapitre 3 : Analyse du CO_2 et de l'éthanol dans l'espace de tête de verres de champagne

Ce troisième et dernier chapitre sera consacré à la présentation des différents résultats obtenus lors de l'analyse du CO_2 et de l'éthanol gazeux dans l'espace de tête de verres de champagne.

Nous exposerons tout d'abord les différents résultats obtenus dans le cadre de l'étude de la concentration en éthanol gazeux dans l'espace de tête de verres de champagne par μGC. Nous avons décliné différents paramètres de dégustation afin d'en étudier l'impact sur l'évaporation de l'éthanol. Nous développerons pour commencer, l'impact de la température de service, puis celui de l'intensité d'effervescence, celui du volume servi et enfin celui de la forme du verre. Nous discuterons aussi l'impact de la hauteur à laquelle la mesure est réalisée dans l'espace de tête du verre.

Puis, nous présenterons les résultats obtenus dans le cadre de l'étude de la désorption du CO_2 dans l'espace de tête d'un verre de champagne, par spectrométrie laser infrarouge. Le CO_2-DLS a permis d'étudier l'impact de différents paramètres de dégustation sur la concentration en CO_2 gazeux, en décrivant de manière précise l'évolution de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre, notamment l'étape de service jusque là jamais décrite avec autant de précision. Afin de mieux comprendre la cinétique de concentration en CO_2 gazeux, nous avons développé un modèle mathématique décrivant la phase de décroissance exponentielle. Pour commencer, ce seront donc la cinétique type d'évolution de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre et le modèle de décroissance exponentielle développé, qui seront discutés. Nous détaillerons ensuite l'impact de l'intensité d'effervescence, puis celui du volume servi, de la forme du verre et enfin de la température de service sur la concentration en CO_2 gazeux mesurée. Une partie de ces résultats a notamment fait l'objet d'une communication orale (*"Monitoring gas-phase CO_2 in the headspace of champagne glasses through combined diode laser spectrometry and micro-gas chromatography analysis." IVAS, Juin 2017, Salamanca, Espagne*) et d'un article (Moriaux et al. [2018b]). Au fur et à mesure de la présentation des différents impacts testés, nous discuterons la véracité du modèle mathématique établi en démontrant la nécessité d'y apporter des modifications.

Pour finir, nous présenterons les résultats d'une analyse sensorielle réalisée afin d'étudier l'impact de la température de service sur l'intensité perçue de l'éthanol gazeux et du CO_2 gazeux et d'en comparer les résultats aux résultats expérimentaux.

8

Mesure de la concentration en éthanol dans l'espace de tête d'un verre de champagne

8.1 Impact de la température de service

La température d'un liquide a une influence sur son évaporation, donc nous avons testé l'impact de la températre de service sur la concentration en vapeurs d'éthanol dans l'espace de tête d'un verre de champagne. Pour cela, la concentration en éthanol gazeux a été mesurée en temps réel, dans l'espace de tête de verres INAO pendant les 10 minutes suivant le service du champagne, aux trois températures de service définies : 4 °C, 12 °C et 20 °C. Cet ensemble de suivis a été obtenu parallèlement à l'étude de l'impact de la température de service sur la désorption du CO_2 dans l'espace de tête d'un verre pour une hauteur de mesure fixée à 2 cm sous le buvant du verre et donc à 3 cm au dessus de la surface du liquide (service de 100 mL de champagne). Les mesures sont ici réalisées uniquement par la μGC à une fréquence de 0,02 Hz et sont présentées en Figure 47 (avec n le nombre de versements effectués).

Tout d'abord, ces résultats mettent en évidence trois suivis de concentrations moyennes distincts en fonction de la température de service du champagne. Le maximum de vapeur d'éthanol est atteint en fin de service, puis la concentration en éthanol gazeux décroît pendant les deux premières minutes, suivant la fin du service, pour enfin être stable durant tout le reste du suivi. Pendant les 10 min de suivi, les concentrations moyennes en éthanol gazeux mesurées dans l'espace de tête de verres contenant du champagne servi à 20 °C sont signficativement supérieures à celles mesurées au-dessus d'un champagne servi à 12 °C qui sont elles-même significativement supérieures à celles mesurées au-dessus d'un champagne servi à 4 °C (Tableau 15). Dans le Tableau 15, l'utilisation de lettres différentes permet de matérialiser une différence significative entre les données comparées à un même temps, avec un risque de 5 % de se tromper. En revanche lorsque les lettres sont identiques, cela signifie qu'aucune différence statistiquement significative est mise en évidence entre les données comparées pour un même temps d'analyse. Les concentrations mesurées au-

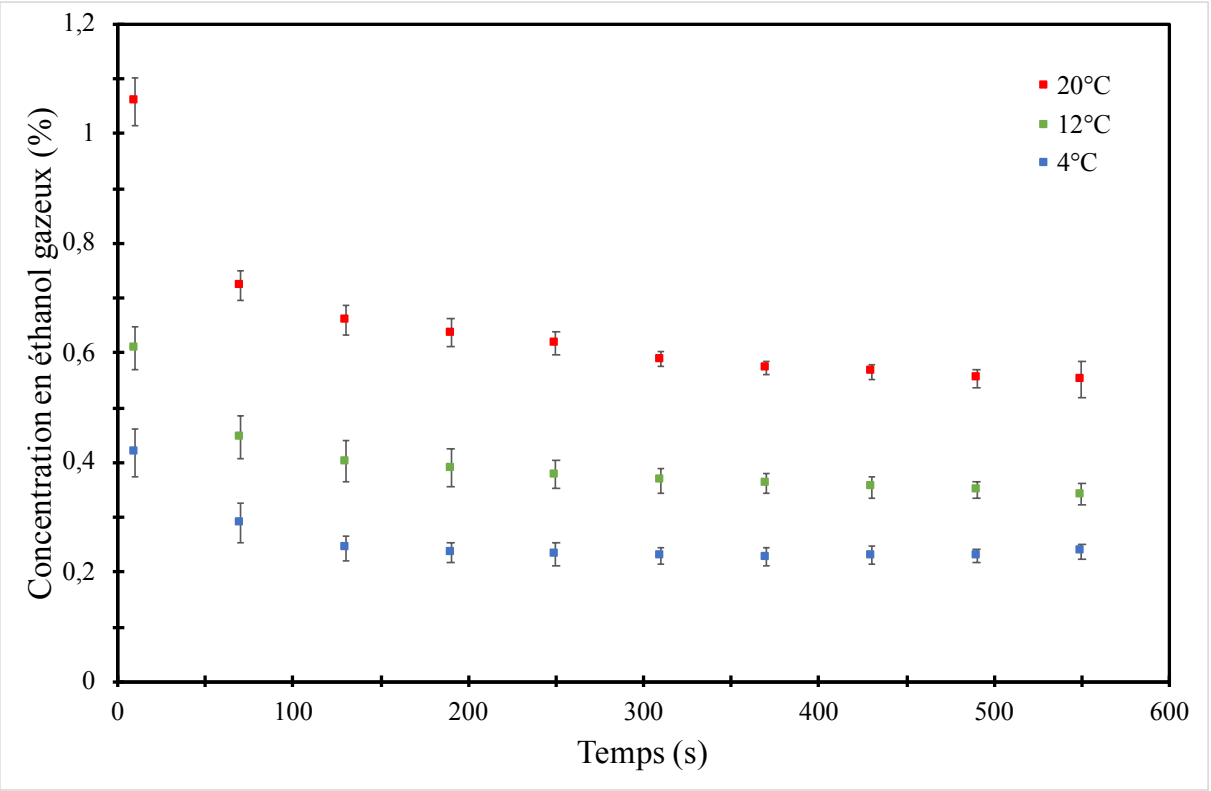

FIGURE 47 – Evolution de la concentration en éthanol gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne, durant 10 min suivant le début du processus de service. 100 mL de champagne sont servis en verres INAO (20 points d'impact). La température de service du champagne est de 4 °C pour les données en bleu (n=4), de 12 °C pour les données en vert (n=4) et de 20 °C pour les données en rouge (n=4). Les données sont obtenues avec la μGC, avec une fréquence d'acquisition égale à 0,02 Hz.

dessus d'un champagne à 20 °C sont en moyenne 2,5 fois supérieures à celles mesurées au-dessus d'un champagne servi à 4 °C et 1,5 fois supérieures à celles mesurées au-dessus d'un champagne servi à 12 °C. Et de même, les concentrations mesurées au-dessus d'un champagne à 12 °C sont en moyenne 1,5 fois supérieures à celles mesurées au-dessus d'un champagne servi à 4 °C.

Tableau 15 – Analyse statistique (ANOVA à 1 facteur, avec test de Student) des données correspondant à l'impact de la température de service. (P value fixée à 5 %).

Données μGC	10 s	70 s	130 s	190 s	250 s	310 s	370 s	430 s	490 s	550 s
4 °C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
12 °C	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
20 °C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

Ainsi, ces données permettent de mettre en évidence que plus la température de service du champagne est élevée plus l'espace de tête du verre est concentré en vapeur d'éthanol. L'éthanol s'évapore progressivement et continuellement du champagne puisque l'atmosphère ouverte au-dessus du verre n'atteint jamais la pression de vapeur saturante du

mélange binaire eau/éthanol et la pression de vapeur saturante d'une phase liquide est fortement dépendante de sa température. De manière générale, plus la température de la phase liquide est basse, plus la pression de vapeur saturante de la phase liquide est basse, et par conséquent plus le taux d'évaporation de la phase liquide est faible. C'est pourquoi il est tout à fait cohérent de mesurer de plus faibles concentrations en éthanol gazeux, au-dessus de la surface du champagne, lorsque la température du champagne est faible (Figure 47).

Cette conclusion et les résultats présentés en Figure 47 sont en accord avec les travaux de Liger-Belair et al. [2013b] qui mettent en évidence la même tendance selon laquelle les concentrations en éthanol gazeux mesurées à 0,5 cm en dessous du buvant, dans l'espace de tête d'une flûte de 100 mL de champagne servis à 20 °C sont 1,5 à 2 fois supérieures à celles mesurées pour une température de service de 12 °C. L'espace de tête au-dessus de la surface du champagne est donc plus concentré en vapeurs d'éthanol plus la température de service du champagne est élevée. Arakawa et al. [2015] ont aussi mis en évidence la dépendance de la concentration en éthanol dans l'espace de tête d'un verre de vin rouge en fonction de la température. Plus la température d'un vin est élevée, plus les vapeurs d'éthanol sont concentrées dans l'espace de tête du verre et plus l'espace de tête est homogène (Arakawa et al. [2015]).

8.2 Impact de l'intensité de l'effervescence

Le phénomène d'effervescence pourrait avoir une influence sur le taux d'évaporation d'une phase liquide, c'est pourquoi nous avons testé l'impact de l'effervescence et de son intensité sur la concentration en éthanol gazeux dans l'espace de tête de verre de champagne (Figure 48). Ce sont cinq conditions d'effervescence qui ont été testées en parallèle de l'étude de l'impact de l'intensité d'effervescence sur la désorption du CO_2 dans l'espace de tête de verres de champagne (Partie 10.1). Pour chaque condition, il s'agit de 100 mL de champagne à 20 °C versés en verre INAO. Les verres INAO présentent donc différents degrés d'intensité d'effervescence, dont trois niveaux de référence : sans effervescence (0 point d'impact), intensité modérée (20 points d'impact) et forte intensité (84 points d'impacts) et deux niveaux intermédiaires aux niveaux de référence (10 et 50 points d'impact). Tous les suivis ont été réalisés par la μGC à 0,5 cm en dessous du buvant et les suivis de concentrations moyennes pour chaque niveau d'effervescence considéré sont présentés en Figure 48.

Les données présentées en Figure 48 indiquent que les concentrations mesurées dans les différents verres INAO sont proches pendant les 10 min de suivi. La concentration en éthanol gazeux atteint tout d'abord son maximum en fin de service puis décrit une faible décroissance pendant 3 min et est stable jusqu'en fin de suivi au bout de 10 min. Néanmoins, les données permettent de mettre en évidence que la concentration en éthanol gazeux est significativement plus élevée pendant 3 min après la fin du service (voir Tableau 16) dans l'espace de tête des verres présentant une forte effervescence (84 points d'impact) que dans l'espace de tête de tous les autres verres. De plus, d'après les résultats

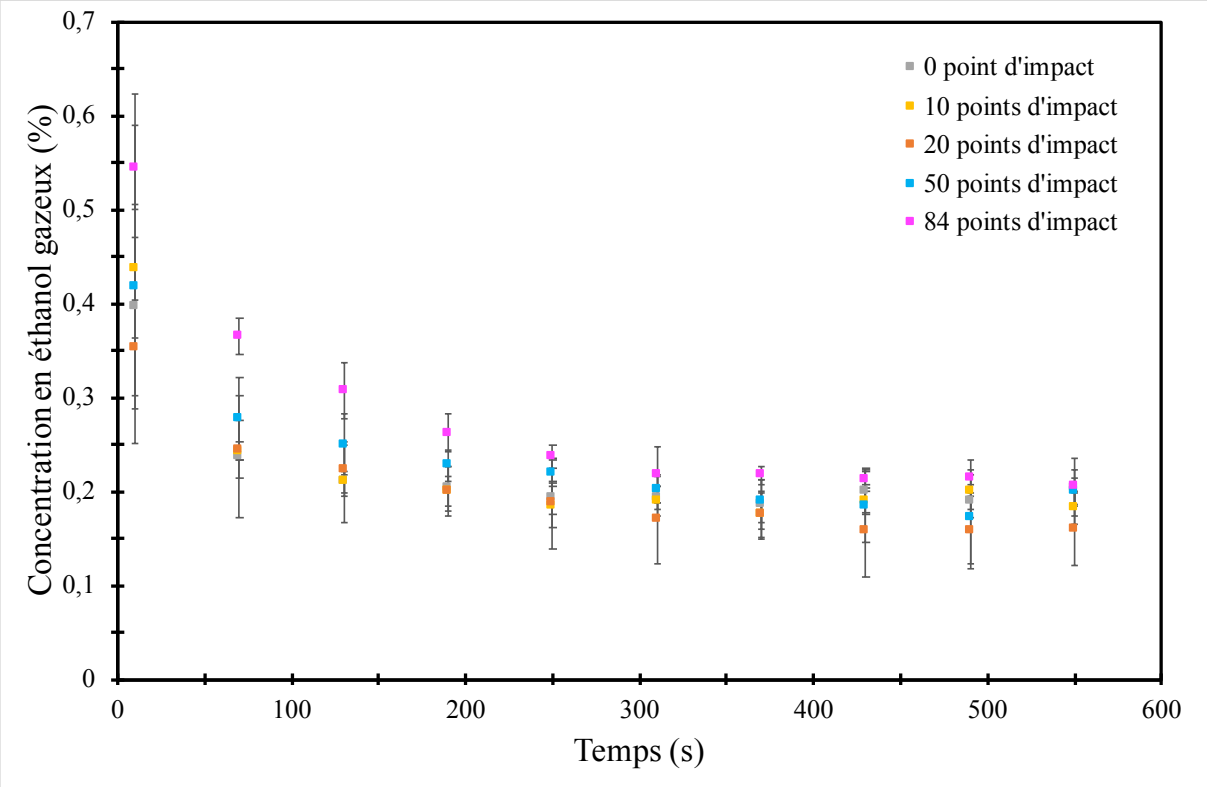

FIGURE 48 – Evolution de la concentration en éthanol gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne, durant 10 min suivant le début du processus de service. 100 mL de champagne sont servis à 20 °C en verres INAO, gravés avec un nombre de points d'impact croissant, soit : 0 (n=3), 10 (n=4), 20 (n=4), 50 (n=4) et 84 (n=4). Les données sont obtenues avec la μGC, avec une fréquence d'acquisition égale à 0,02 Hz.

statistiques (Tableau 16), les concentrations mesurées dans l'espace de tête des verres présentant une forte effervescence sont toujours significativement supérieures à celles mesurées dans l'espace de tête des verres présentant une effervescence modérée (20 points d'impact). En effet les concentrations en éthanol gazeux trouvées dans l'espace de tête des verres INAO gravés de 84 points d'impact sont 1,3 à 1,5 fois supérieures à celles mesurées dans l'espace de tête des verres INAO gravés de 20 points d'impact. Cependant les autres modalités sont difficilement différenciables de manière significative.

Tableau 16 – Analyse statistique (ANOVA à 1 facteur, avec test de Student) des données correspondant à l'impact de l'intensité d'effervescence. (P value fixée à 5 %).

Données μGC	10 s	70 s	130 s	190 s	250 s	310 s	370 s	430 s	490 s	550 s
0 impact	AB	B	B	B	AB	AB	AB	AB	AB	A
10 impacts	AB	B	B	B	B	AB	B	AB	AB	AB
20 impacts	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
50 impacts	AB	B	B	B	AB	AB	AB	AB	AB	A
84 impacts	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

Pour conclure, cette série d'expérience permet de mettre en évidence une tendance

selon laquelle plus l'effervescence est intense plus l'espace de tête du verre est concentré en vapeur d'éthanol issue du champagne. Ainsi, l'hypothèse selon laquelle l'effervescence favoriserait l'évaporation de la phase liquide et donc de l'éthanol peut être émise.

8.3 Impact du volume servi

Le volume de champagne servi réduit plus ou moins la distance entre le buvant du verre et la surface du liquide, nous avons ainsi testé l'impact du volume servi sur la concentration en vapeurs d'éthanol dans l'espace de tête de verres (Figure 49). Les suivis de concentrations ont été effectués par la μGC, en parallèle de l'étude de l'impact du volume servi sur la désorption du CO_2 dans l'espace de tête de verres de champagne (Partie 10.2). Les différents versements ont été réalisés en verres INAO gravés de 20 points d'impact et trois volumes distincts de champagne ont été servis (50, 100 ou 150 mL). Les mesures ont toutes été réalisées à 0,5 cm sous le buvant, c'est pourquoi le suivi enregistré est plus ou moins près de la surface du champagne selon le volume servi (Tableau 17).

Tableau 17 – Distance entre le niveau de la mesure, réalisée par le CO_2-DLS et la μGC, et la surface du liquide en fonction du volume de champagne servi en verre INAO.

Volume servi (mL)	Distance entre la surface du liquide et le point de mesure (cm)
50	6,5
100	4,5
150	2,5

Les résultats présentés en Figure 49, mettent en évidence trois suivis moyens distincts de l'évolution de la concentration en éthanol gazeux dans l'espace de tête de verres en fonction du volume de champagne servi. Comme précédemment, le maximum de vapeur d'éthanol est atteint en fin de service, puis la concentration en éthanol gazeux décroit pendant la première minute suivant la fin du service, et peut être considérée comme stable durant tout le reste du suivi. Il est important de noter que pendant les 10 min de suivi, les concentrations moyennes en éthanol gazeux mesurées dans l'espace de tête des verres contenant 150 mL de champagne sont signficativement supérieures à celles mesurées au-dessus de 100 mL ou 50 mL de champagne (Tableau 15). De plus, excepté ponctuellement, lors des 10 min de suivi, les concentrations en éthanol gazeux mesurées dans l'espace de tête des verres contenant 100 mL de champagne sont signficativement supérieures à celles mesurées au-dessus de 50 mL de champagne (voir Tableau 15). En effet, les concentrations mesurées au-dessus de 150 mL de champagne sont en moyenne 2,1 fois supérieures à celles mesurées au-dessus de 50 mL de champagne et 1,5 fois supérieures à celles mesurées au-dessus de 100 mL de champagne servis. Et de même, les concentrations mesurées au-dessus de 100 mL de champagne sont en moyenne 1,4 fois supérieures à celles mesurées au-dessus de 50 mL de champagne.

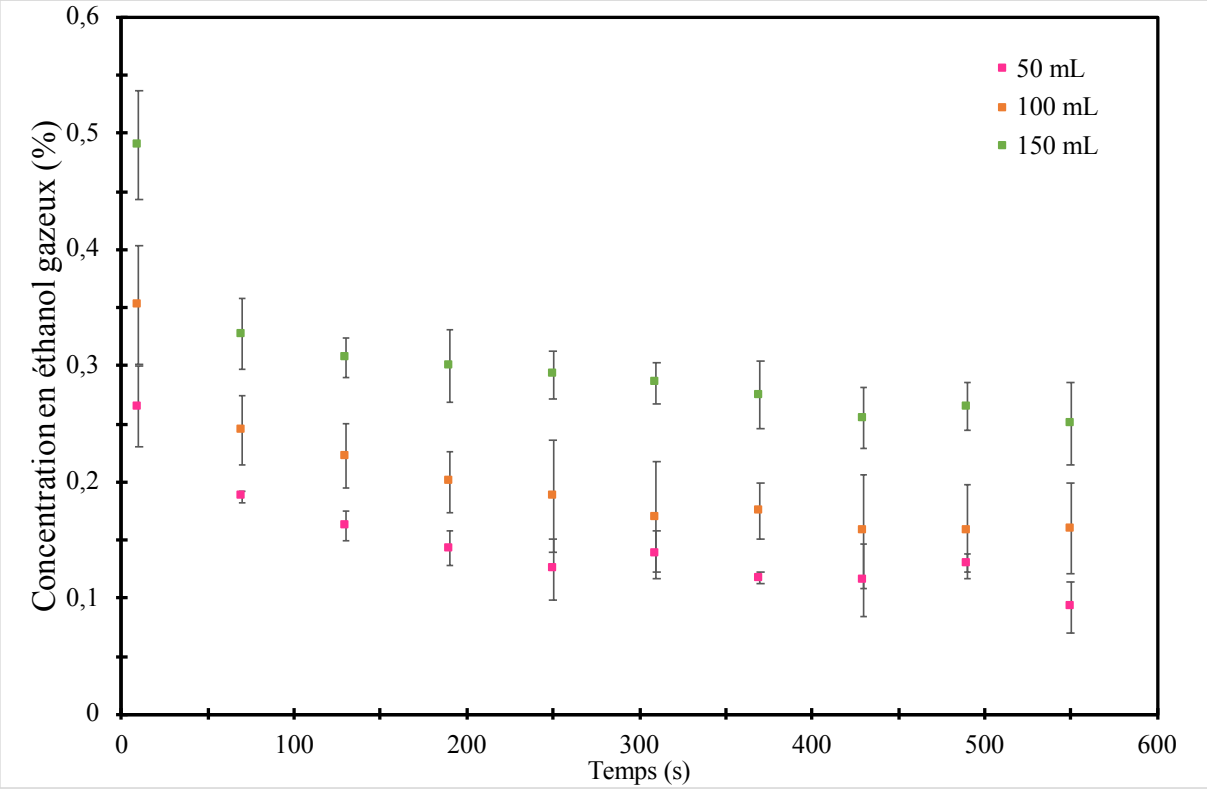

FIGURE 49 – Evolution de la concentration en éthanol gazeux (%) dans l'espace de tête de verres INAO gravés de 20 points d'impact, durant 10 min suivant le début du processus de service. Le champagne est servi à 20 °C. Trois volumes servis sont analysés : 50 (n=4), 100 (n=4) et 150 mL (n=4). Les données sont obtenues avec la μGC, avec une fréquence d'acquisition égale à 0,02 Hz.

Tableau 18 – Analyse statistique (ANOVA à 1 facteur, avec test de Student) des données correspondant à l'impact du volume servi. (P value fixée à 5 %).

Données μGC	10 s	70 s	130 s	190 s	250 s	310 s	370 s	430 s	490 s	550 s
50 mL	C	C	C	C	C	B	C	B	B	C
100 mL	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
150 mL	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

Comme indiqué ci-dessus, plus le volume de champagne servi est élevé, plus l'échantillonnage de l'espace de tête gazeux est proche de la surface du champagne. Cela pourrait donc expliquer en partie l'augmentation de la concentration en éthanol gazeux mesurée dans l'espace de tête du verre avec le volume distribué. En résumé, cette série d'expérience permet de mettre en évidence que plus le volume de champagne servi est important, plus l'espace de tête du verre est réduit et plus celui-ci est concentré en vapeurs d'éthanol s'évaporant continuellement de la phase liquide. L'importance du volume servi lors de la dégustation de vins tranquilles avait déjà été mise en évidence dans les travaux de Venturi et al. [2016]. Ces données laissent penser qu'il en est de même dans le cadre de la dégustation de vins effervescents.

8.4 Impact de la forme du verre

8.4.1 Comparaison de trois verres : mesure à 0,5 cm en dessous du buvant

Les verres diffèrent de part leurs géométries, donc pour un même volume l'espace de tête de chaque verre sera différent et la surface de liquide sera plus ou moins importante. Ainsi, la forme du verre pourrait avoir une influence sur l'évaporation du liquide et sur la concentration, notamment en vapeurs d'éthanol, de l'espace de tête. Dans cette série d'expériences, l'impact de la forme du verre sur la concentration en éthanol gazeux mesurée dans l'espace de tête des différents verres a donc été testé (Figure 50). Pour chaque condition, il s'agit de 100 mL de champagne à 20 °C qui sont versés soit en verre INAO, en flûte ou en coupe. Tous les verres testés sont gravés de 20 points d'impact assurant une effervescence standardisée malgré les différentes formes. Les différents suivis ont été réalisés par la μGC à 0,5 cm en dessous du buvant et les suivis des concentrations moyennes enregistrés pour chaque verre considéré sont présentés en Figure 50.

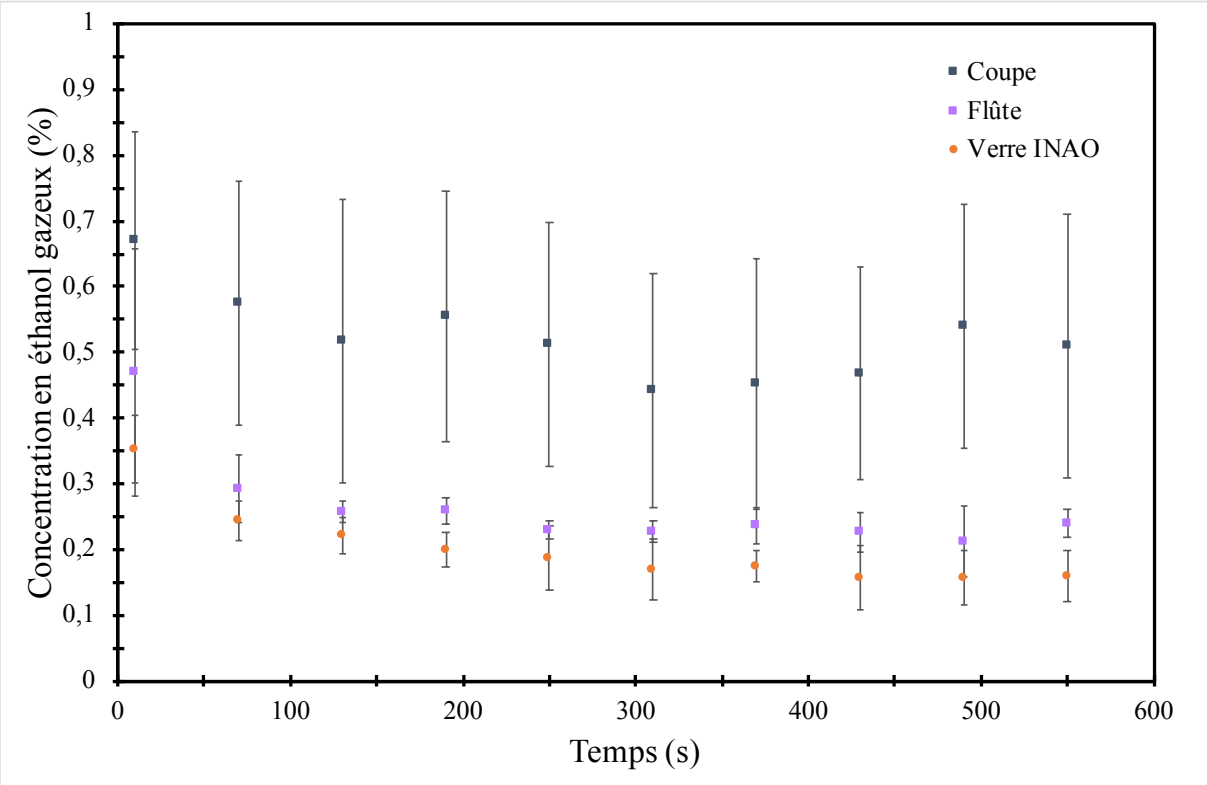

FIGURE 50 – Evolution de la concentration en éthanol gazeux (%) dans l'espace de tête de verres de champagne, durant 10 min suivant le début du processus de service. Un volume de 100 mL de champagne est servi à 20 °C dans trois verres de formes différentes : le verre INAO (n=4), un verre de type flûte (n=4) et un verre de type coupe (n=4). Tous les verres sont gravés de 20 points d'impact laser. Les données sont obtenues avec la μGC, avec une fréquence d'acquisition égale à 0,02 Hz.

Tout d'abord, on note que dans cette série d'expériences, la distance entre le niveau auquel la mesure est réalisée et la surface du champagne est également fonction de la

forme du verre (Tableau 19).

Tableau 19 – Distance entre le niveau de la mesure, réalisée par le CO_2-DLS et la μGC, et la surface du liquide (volume servi fixe et égale à 100 mL) en fonction de la forme du verre.

Verre	Longueur du trajet optique (cm)	Distance entre la surface du liquide et le point de mesure (cm)
INAO	4,6	4,5
Flûte	4,8	3
Coupe	8,6	0,5

Ainsi, les données présentées en Figure 50, permettent de mettre en évidence que l'évolution de la concentration en éthanol gazeux dans l'espace de tête d'une coupe se distingue de celle mesurée dans l'espace de tête d'une flûte ou d'un verre INAO. En effet, les concentrations en éthanol gazeux mesurées dans l'espace de tête d'une coupe paraissent stables durant les 10 min de suivi, proches de 0,5 % et significativement supérieures à celles mesurées dans l'espace de tête des deux autres verres testés (Tableau 20). En l'ocurrence, les concentrations mesurées dans l'espace de tête de la coupe sont en moyenne 2 fois supérieures à celles retrouvées dans l'espace de tête de la flûte et 2,7 fois supérieures à celles dans l'espace de tête d'un verre INAO.

Concernant le verre INAO et la flûte, comme précédemment, le maximum de vapeur d'éthanol est atteint en fin de service, 0,5 $\pm$0,2 % dans l'espace de tête de la flûte et 0,4 $\pm$0,1 % dans l'espace de tête du verre INAO. Puis, la concentration en éthanol gazeux décroît pendant la première minute suivant la fin du service, et peut être considérée comme stable durant tout le reste du suivi. Après 1 min de suivi, les concentrations retrouvées dans l'espace de tête de la flûte et du verre INAO ne sont globalement pas significativement différentes (Tableau 20) et sont en moyenne de 0,2 % d'éthanol gazeux.

Tableau 20 – Analyse statistique (ANOVA à 1 facteur, avec test de Student) des données correspondant à l'impact de la forme du verre, à 0,5 cm en-dessous du buvant du verre. (P value fixée à 5 %).

Données μGC	10 s	70 s	130 s	190 s	250 s	310 s	370 s	430 s	490 s	550 s
verre INAO	B	B	B	B	B	B	B	A	B	B
flûte	AB	B	B	B	B	B	B	A	B	B
coupe	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

Pour conclure, à 0,5 cm en dessous du buvant, l'espace de tête de la coupe, équivalent à 73 cm^3 d'espace gazeux, apparaît comme plus concentré que ceux d'un verre INAO ou d'une flûte. L'ouverture au buvant de la coupe étant plus évasée que les deux autres verres, 8,4 cm contre 5,9 cm pour le verre INAO et 4,6 cm pour la flûte, ce sont la proximité de la surface du liquide par rapport à la prise d'échantillonnage, en plus d'un espace de tête

plus réduit, qui paraîssent être à l'origine des concentrations plus élevées en éthanol dans la coupe.

En revanche, aucune distinction ne paraît possible entre le verre INAO et la flûte à 0,5 cm en dessous du buvant. Le volume de l'espace de tête de ces deux verres est pourtant différent. En effet, au-dessus des 100 mL de champagne, il est d'environ 112 cm^3 pour un verre INAO et d'environ 74 cm^3 pour une flûte. Il serait donc possible d'imaginer que l'espace de tête d'un verre INAO serait moins concentré en vapeur d'éthanol que celui de la flûte. C'est une évaporation continue et pratiquement constante dans le temps du champagne qui est responsable de la concentration en vapeurs d'éthanol dans l'espace de tete d'un verre et le taux d'évaporation est étroitement lié à la taille de la surface du liquide dans le verre. Alors, une hypothèse selon laquelle la différence de surface du liquide entre ces deux verres est reponsable de la similarité entre ces deux verres, peut être émise.

8.4.2 Comparaison de deux verres : mesure à 3 cm au-dessus de la surface du liquide

Comme précédemment, cet ensemble d'expériences porte sur l'impact de la forme du verre. Cette fois, la mesure est réalisée à un même niveau par rapport au liquide (voir Figure 51). L'évolution de la concentration en éthanol gazeux est comparée pour des mesures réalisées à 3 cm au-dessus de la surface du liquide dans l'espace de tête du verre INAO et de la flûte. Pour chaque condition, ce sont toujours 100 mL de champagne à 20 °C qui sont versés soit en verre INAO soit en flûte. Les verres INAO et les flûtes testés sont gravés de 20 points d'impact. Les différents suivis ont été réalisés par la μGC à 0,5 cm en dessous du buvant pour la flûte et 2 cm pour le verre INAO. Les concentrations moyennes obtenues pour chaque verre sont présentées en Figure 51.

La Figure 51 met en évidence une évolution des concentrations en éthanol gazeux qui se distinguent significativement selon la forme du verre. En effet, les concentrations mesurées dans l'espace de tête du verre INAO sont significativement supérieures à celles mesurées en flûte (Tableau 21). Plus précisément, à 3 cm au-dessus de la surface du liquide les concentrations en éthanol dans l'espace de tête du verre INAO sont en moyenne 2,5 fois supérieures à celles retrouvées dans l'espace de tête de la flûte.

Tableau 21 – Analyse statistique (ANOVA à 1 facteur, avec test de Student) des données correspondant à l'impact de la forme du verre. (P value fixée à 5 %).

Données μGC	10 s	70 s	130 s	190 s	250 s	310 s	370 s	430 s	490 s	550 s
flûte	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
verre INAO	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

Comme expliqué dans la partie précédente, l'espace de tête du verre INAO est plus important que celui de la flûte. Cependant, à ce niveau (3 cm au-dessus de la surface du liquide) l'espace de tête du verre INAO est aussi plus concentré en vapeurs d'éthanol que

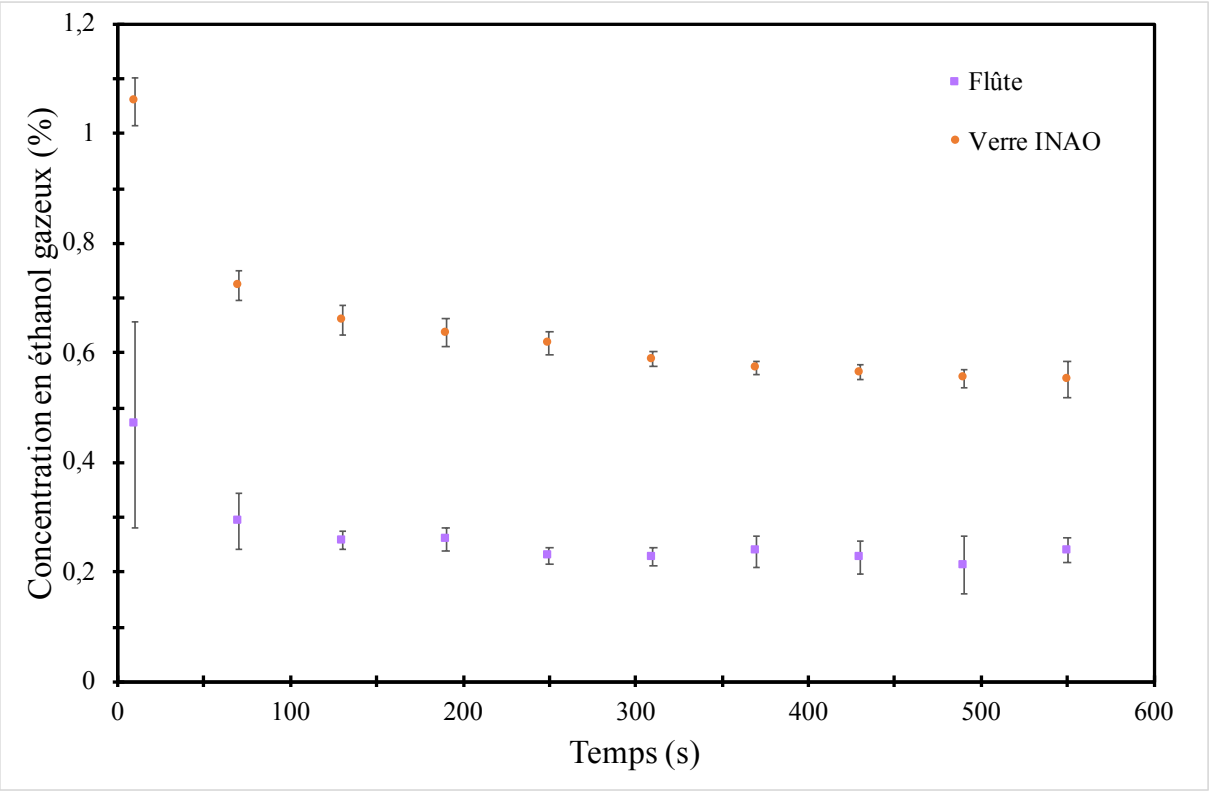

FIGURE 51 – Evolution de la concentration en éthanol gazeux (%) dans l'espace de tête de verres de champagne, durant 10 min suivant le début du processus de service. Un volume de 100 mL de champagne est servi à 20 °C dans deux verres de formes différentes : le verre INAO (n=4) et un verre de type flûte (n=4). Tous les verres sont gravés de 20 points d'impact laser. Les données sont obtenues avec la μGC, avec une fréquence d'acquisition égale à 0,02 Hz.

celui de la flûte. A nouveau, il est possible d'émettre l'hypothèse selon laquelle la surface du vin servi, impliquée dans l'évaporation de l'éthanol, est un paramètre clé. Dans le cas de vins tranquilles, Arakawa et al. [2015] ont mis en évidence l'impact de la forme du verre sur la concentration et la répartition des vapeurs d'éthanol dans l'espace de tête de verres de vins tranquilles. Des verres à vin montraient notamment une concentration en éthanol moins importante en son centre qu'en périphérie (proche du verre), ce qui était particulièrement intéressant dans une démarche d'optimisation de la dégustation.

8.5 Impact du niveau de la mesure

Pour finir, cette série de résultats porte sur l'impact du niveau, dans l'espace de tête du verre, auquel est réalisée la mesure de la concentration en éthanol gazeux (Figure 52). Pour cet ensemble d'expériences, un volume de 100 mL de champagne à 20 °C a été versé dans des verres INAO gravés de 20 points d'impact. L'espace de tête a été échantillonné par la μGC à deux niveaux différents : c'est-à-dire à 0,5 cm et 2 cm sous le buvant du verre.

Tout d'abord rappelons, comme expliqué précédemment, qu'en verre INAO lorsque le volume servi de champagne est de 100 mL et que la mesure est réalisée à 0,5 cm en dessous

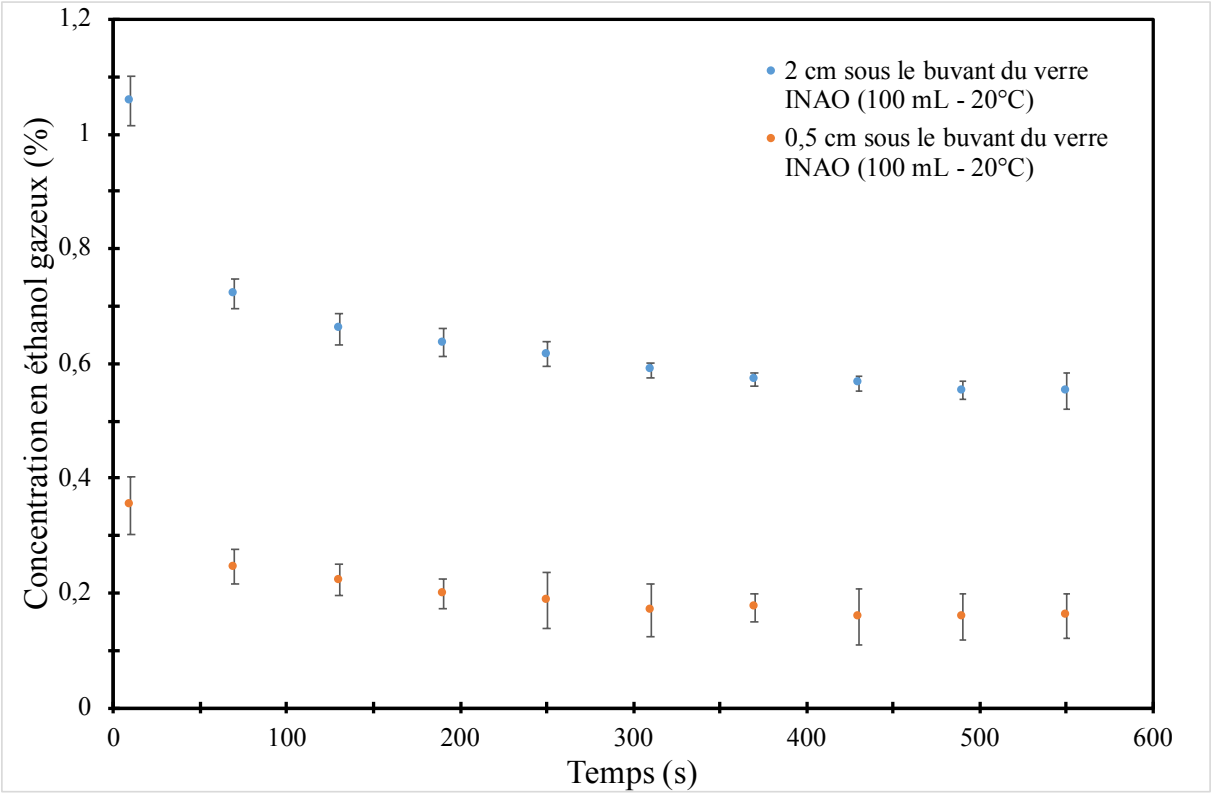

FIGURE 52 – Evolution de la concentration en éthanol gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne, durant 10 min suivant le début du processus de service. 100 mL de champagne sont servis à 20 °C en verres INAO, gravés 20 points d'impact. Le suivi de la mesure est réalisé soit à 0,5 cm (n=4) en dessous du buvant du verre soit à 2 cm (n=5). Les données sont obtenues avec la μGC, avec une fréquence d'acquisition égale à 0,02 Hz.

du buvant, la distance entre la surface du liquide et le niveau auquel l'échantillonage de l'espace de tête a lieu, est de 4,5 cm. En revanche lorsque le niveau de la mesure est fixé à 2 cm en dessous du buvant, la distance avec la surface du liquide n'est alors plus que de 3 cm.

La Figure 52 permet de mettre en évidence que le maximum de la concentration en éthanol est atteint en fin de service et est significativement supérieur lorsque la mesure est réalisée à 2 cm sous le buvant du verre (1,06 ± 0,04 %) qu'à 0,5 cm (0,35 ± 0,05 %) (Tableau 22). Ainsi, au regard des suivis moyens (Figure 52), il est possible de noter que les concentrations en éthanol gazeux sont significativement supérieures lorsque la mesure est réalisée à 2 cm sous le buvant par rapport à celles mesurées à 0,5 cm sous le buvant, et ce pendant les 10 min de suivi (Tableau 22).

Ainsi, plus la distance entre la prise de mesure et la surface du liquide est réduite plus la concentration en éthanol gazeux est élevée, et ce pendant les 10 min de suivi réalisé. Donc, il est possible de formuler l'hypothèse selon laquelle la concentration en éthanol gazeux dans l'espace de tête d'un verre de champagne ne serait pas homogène et qu'un gradient de concentration serait présent : plus la mesure est proche de la surface du liquide plus la concentration en éthanol gazeux est élevée.

Tableau 22 – Analyse statistique (ANOVA à 1 facteur, avec test de Student) des données correspondant à l'impact de la distance entre la mesure et la surface du liquide dans le verre INAO. (P value fixée à 5 %).

Données μGC	10 s	70 s	130 s	190 s	250 s	310 s	370 s	430 s	490 s	550 s
INAO 4,5 cm	B	B	B	B	B	B	B	A	B	B
INAO 3 cm	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

9

Description de la cinétique de la concentration en CO_2 gazeux

9.1 Description de la cinétique type

L'évolution de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre présente un profil typique qui sera toujours retrouvé quel que soit le paramètre testé. Nous avons accès à l'évolution de la concentration à l'échelle de la dizaine de milliseconde grâce au CO_2-DLS. La Figure 53 montre l'évolution typique de la concentration en CO_2 gazeux mesurée dans l'espace de tête d'un verre de champagne en fonction du temps. La mesure est réalisée dès le début du processus de service, à 0,5 cm sous le buvant du verre, par le CO_2-DLS en configuration mesure en 1 point fixe avec détecteur cryogénique. Ce graphique correspond à un unique service de 100 mL de champagne, à 20 °C, en verre INAO gravé de 20 points d'impact. Dans la première partie du suivi, il est observé une rampe d'enrichissement rapide en CO_2 gazeux jusqu'à atteindre un maximum autour de 60 % à la fin du service qui peut être expliqué comme étant le résultat des pertes caratéristiques en CO_2 dissous déjà mises en évidence à cette étape dans les travaux de Liger-Belair et al. [2010a], Liger-Belair et al. [2013b]. Nous avons accès à cette partie majoritairement par une mesure réalisée par le CO_2-DLS. Puis, la concentration en CO_2 gazeux suit une décroissance de type exponentielle et décroît jusqu'à atteindre une concentration inférieure à 5 %, 10 minutes après le service.

Sur cette figure, la transition entre les deux lasers est matérialisée par une flèche rouge.On remarque un bon accord entre les valeurs de concentration déduites par l'un ou l'autre des lasers à ce moment.

Ainsi, on peut supposer qu'en fonction des paramètres de dégustation testés, le maximum atteint en fin de service, la rapidité de la décroissance exponentielle et le minimum mesuré en fin de suivi, se verront plus ou moins modifiés.

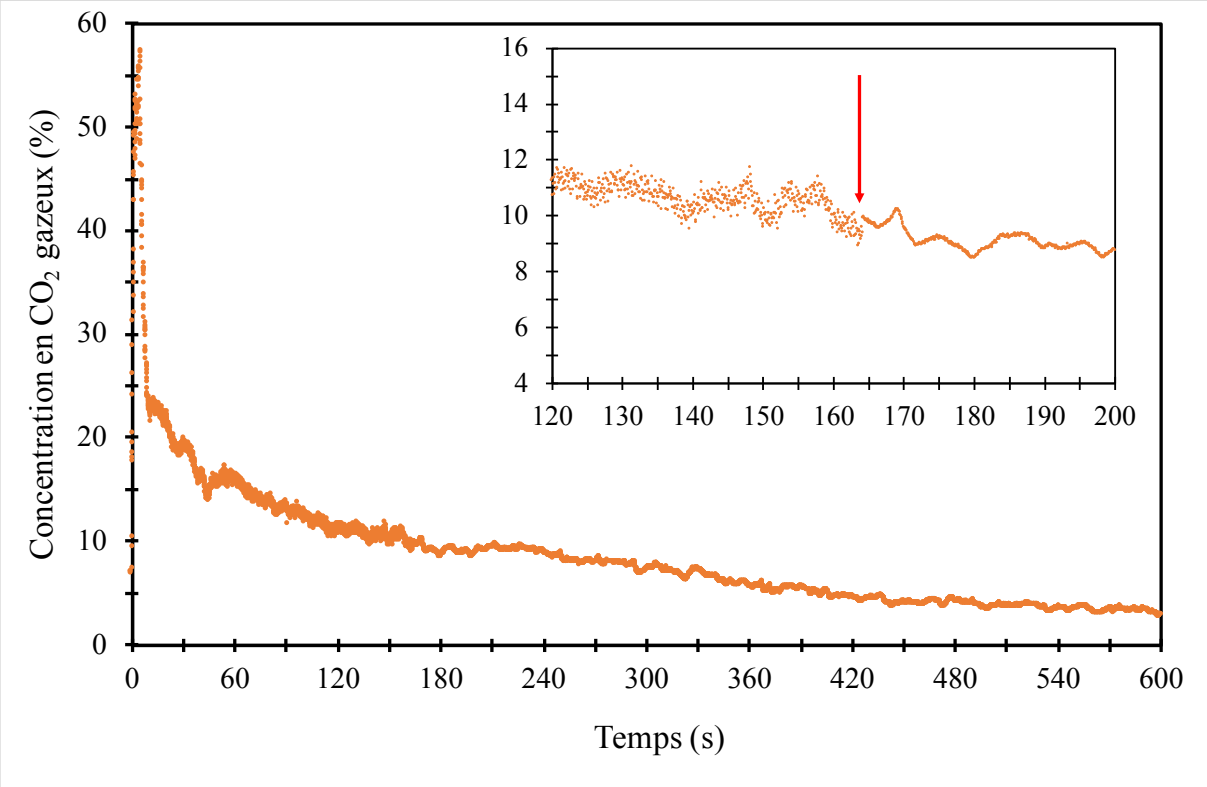

FIGURE 53 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne (verre INAO avec 20 points d'impact), durant 10 min suivant le début du processus de service. (100 mL de champagne à 20 °C et fréquence d'acquisition égale à 13 Hz). Zoom sur la transition de L1 à L2, matérialisée par une flèche rouge.

9.2 Modélisation de la phase de décroissance exponentielle

9.2.1 Diffusion du CO_2 à l'interface champagne/air

Afin de pouvoir quantifier le CO_2 gazeux présent dans l'espace de tête d'un verre en fonction du temps, nous avons tout d'abord décidé de considérer une source de CO_2 gazeux unique. Cette source de CO_2 correspond au flux diffusif de CO_2 à l'interface champagne/air (en bleu sur la Figure 54). En effet, c'est la diffusion moléculaire qui est le mécanisme à l'origine de la désorption progressive des gaz dissous, au niveau de la surface libre d'un milieu liquide sursaturé, comme le font en continu les molécules de CO_2 dissous à l'interface champagne/air, une fois la bouteille débouchée et le champagne servi (voir partie 2.2.2).

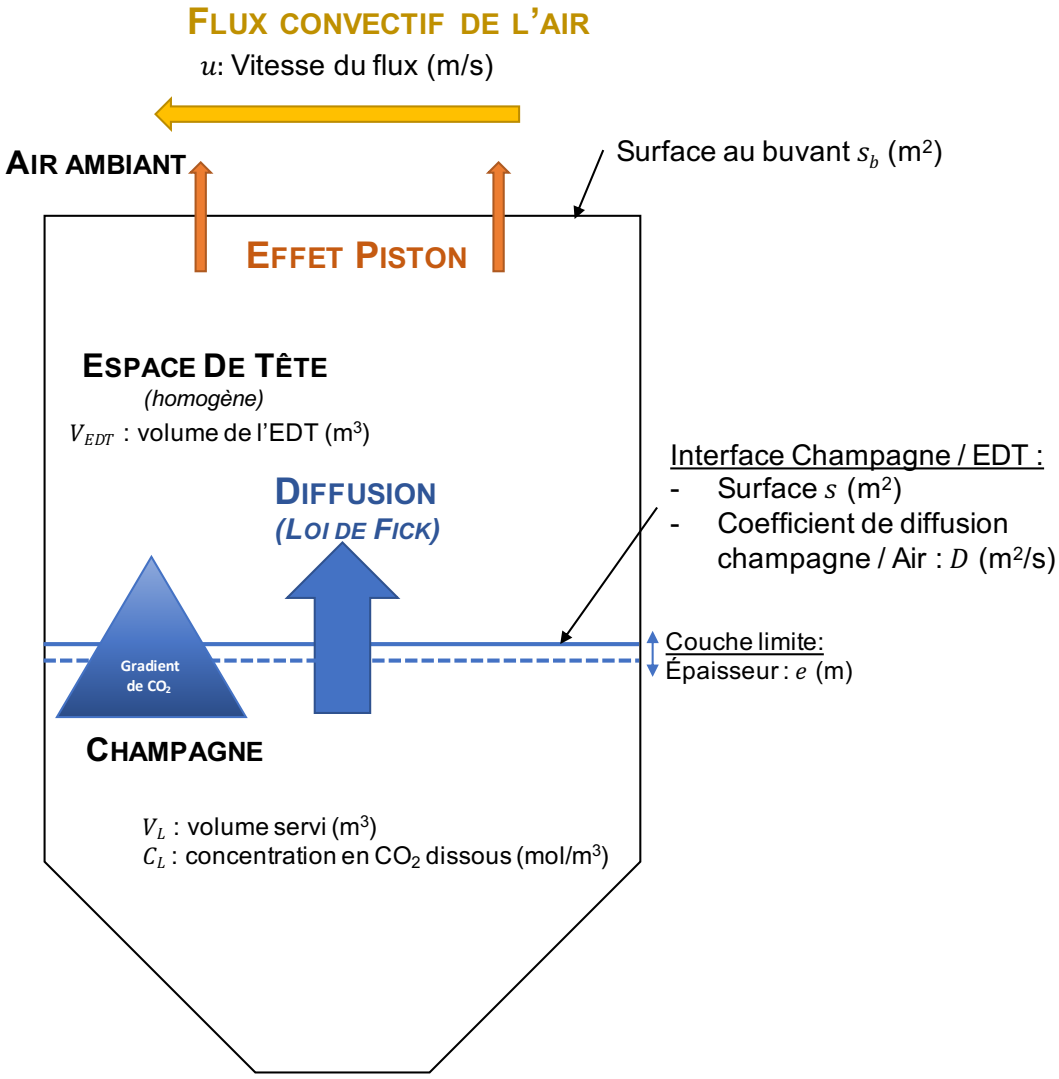

FIGURE 54 – Schéma du modèle de la phase de décroissance exponentielle

Le nombre de moles de CO_2 qui traversent l'interface air/champagne par unité de temps est régi par une équation qui définit le flux diffusif de CO_2, telle que :

$$\overrightarrow{J_{CO_2}} = -D \times \overrightarrow{\nabla c_{CO_2}} \tag{9.1}$$

Où :

- $\overrightarrow{J_{CO_2}}$ est le flux de molécules de CO_2
- D est le coefficient de diffusion du CO_2 à l'interface air / champagne (10^{-9}m^2/s). Sa dépendance en température sera prise en compte à l'équation 2.14 (partie 2.2.2).
- $\overrightarrow{\nabla c_{CO_2}}$ est le gradient de concentration en CO_2 dissous entre le volume et son interface.

On définit alors une couche limite d'épaisseur e sous l'interface air/champagne, où un gradient de CO_2 existe (Δc). D'après Liger-Belair [2017], le gradient de CO_2, $-\nabla c_{CO_2}$, est défini dans un modèle 1D et peut être réécrit comme $\Delta c/e$. Δc est défini comme étant la différence de concentraion en CO_2 dissous entre la phase liquide et le CO_2 dissous dans la couche limite, soit Δc, tel que :

$$\Delta c = c_L - c_0 \tag{9.2}$$

Avec :

- c_L est la concentration en CO_2 dissous diminuant continuellement avec le temps dans la phase liquide (mol/m^3)
- c_0 est la concentration en CO_2 à l'équilibre de Henry entre la couche limite et l'espace de tête du verre (mol/m^3)

Or, la pression partielle de CO_2 gazeux dans l'air ambiant est de seulement 0,0004 bar puisque l'abondance naturelle du CO_2 dans l'air ambiant est de 400 ppm. La solubilité du CO_2 dans le champagne est de l'ordre de 1,5 g/L/bar à 20 °C. L'équilibre de la concentration en CO_2 s'exprime alors tel que : $c_0 = 1.5 \times 4 \times 10^{-4} \approx 0.6\ mg.L^{-1} \ll c_L$

Ainsi l'apport en volume de CO_2 gazeux dans l'espace de tête en fonction du temps, défini comme $\frac{dV_{CO_2}}{dt}$ est équivalent à :

$$\frac{dV_{CO_2}}{dt} = \frac{s \cdot D \cdot V_M}{e} \cdot c_i \cdot exp(-\frac{t}{\tau}) \tag{9.3}$$

Où :

- V_{CO_2} le volume de CO_2 à t
- t le temps de suivi (s)
- s la surface de l'interface air/champagne (fonction de la géométrie du verre et du volume de liquide servi (m^2))
- V_M le volume molaire d'un gaz (24 L/mol)
- e l'épaisseur de la couche limite (m)
- c_i la concentration en CO_2 dissous dans le verre après service (mol/m^3), déterminée expérimentalement en fonction de la condition testée
- τ une constante de temps (en s), telle que $\tau = (V_L e)/(sD)$ avec V_L le volume de champagne servi (en L)

9.2.2 Effet piston dans l'espace de tête

Afin de développer ce modèle, l'espace de tête du verre de champagne est supposé homogène, c'est-à-dire présentant une concentration en CO_2 gazeux identique en tout point et ce quelque soit la forme du verre ou le volume de champagne servi. Le flux de CO_2 gazeux sortant du volume de champagne servi chasse donc une partie du gaz de l'espace de tête en dehors de celui-ci, c'est ce que l'on appelle "effet piston" en orange sur la Figure 54. Le flux de CO_2 gazeux sortant de l'espace de tête du verre est équivalent à celui issu du liquide. Il est caractérisé par la fraction molaire en CO_2 dans l'espace de tête. La variation du volume de CO_2 gazeux peut ainsi s'exprimer comme :

$$\frac{dV_{CO_2}}{dt} = x_{CO_2} \times \frac{dV_{CO_2}}{dt} \tag{9.4}$$

Où x_{CO_2} est la fraction de CO_2 dans l'espace de tête du verre (c'est-à-dire la grandeur mesurée dans la suite de nos travaux) équivalente à $\frac{V_{CO_2}}{V_{EDT}}$, avec V_{EDT} le volume de l'espace de tête (en m^3). La variation du volume de CO_2 peut donc se réécrire comme :

$$\frac{dV_{CO_2}}{dt} = \frac{V_{CO_2}}{V_{EDT}} \cdot \frac{s \cdot D \cdot V_M}{e} \cdot c_i \cdot exp(-\frac{t}{\tau}) \tag{9.5}$$

Le résultat de la source en CO_2 gazeux et du premier phénomène à l'origine de la "fuite" de CO_2 correspond donc à la différence entre la diffusion à l'interface air/champagne et l'effet piston présent dans l'espace de tête. L'équation différentielle correspondant à l'évolution du volume de CO_2 dans l'espace de tête du verre et prenant en compte la diffusion et l'effet piston, s'écrit alors :

$$\frac{dV_{CO_2}}{dt} = \frac{s \cdot D \cdot V_M}{e} \cdot c_i \cdot exp(-\frac{t}{\tau}) - \frac{V_{CO_2}}{V_{EDT}} \cdot \frac{s \cdot D \cdot V_M}{e} \cdot c_i \cdot exp(-\frac{t}{\tau}) \tag{9.6}$$

Soit :

$$\frac{dV_{CO_2}}{dt} = \frac{s \cdot D \cdot V_M}{e} \cdot c_i \cdot exp(-\frac{t}{\tau})(1 - \frac{V_{CO_2}}{V_{EDT}}) \tag{9.7}$$

Il faut alors réaliser l'intégration de l'équation différentielle entre t_0 (0 s) et t le temps de suivi, et $V_{CO_2.i}$ correspondant au volume de CO_2 à t_0 et V_{CO_2} au temps t. L'équation résultante est :

$$\frac{s \cdot D \cdot V_M}{e} \cdot c_i \cdot \int_0^t exp(-\frac{t}{\tau})dt = \int_{V_{CO_2.i}}^{V_{CO_2}} \frac{dV_{CO_2}}{\left(1 - \frac{V_{CO_2}}{V_{EDT}}\right)} \tag{9.8}$$

L'équation 9.8 a une solution unique :

$$-\frac{s \cdot D \cdot V_M}{e} \cdot c_i \cdot \left(exp(-\frac{t}{\tau}) + 1\right) = ln\left(\frac{V_{EDT} - V_{CO_2}}{V_{EDT} - V_{CO_2.i}}\right) \tag{9.9}$$

$$\Leftrightarrow V_{\mathrm{CO}_2} = V_{EDT} - exp\left(\frac{s \cdot D \cdot V_M}{e} \cdot c_i \cdot \left(exp(-\frac{t}{\tau}) + 1\right)\right) \cdot \left(V_{EDT} - V_{\mathrm{CO}_2.i}\right) \quad (9.10)$$

$$\Leftrightarrow x_{\mathrm{CO}_2} = 1 - \left((1 - x_{i.\mathrm{CO}_2}) \cdot exp\left(-\frac{s \cdot D \cdot V_M}{e\tau} \cdot c_i \cdot exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + 1\right)\right) \quad (9.11)$$

9.2.3 Effet du flux convectif de l'air

Afin d'expliquer les pertes de CO_2 gazeux au cours du temps dans l'espace de tête du verre, le flux convectif de l'air présent au-dessus du verre (en jaune sur la Figure 54) est aussi pris en compte. En effet, malgré des pertubations limitées dans le cadre d'essais réalisés en laboratoire, un flux d'air ambiant, choisi constant pendant la durée d'un suivi, est présent au-dessus du verre de champagne et génère un flux de CO_2 gazeux provenant de l'espace de tête du verre. Le flux de CO_2 engendré par le flux convectif de l'air dépend donc de la concentration en CO_2 de l'espace de tête du verre et de la vitesse du flux convectif de l'air. Il peut alors s'exprimer comme :

$$\overrightarrow{J_{\mathrm{CO}_2}} = x_{\mathrm{CO}_2} \times \overrightarrow{u} \times s_b \quad (9.12)$$

Où :

- $\overrightarrow{u}$ est le vecteur vitesse du flux d'air ambiant au dessus du verre (m/s), le modèle étant à 1D, $\overrightarrow{u} = u$
- s_b est la surface du disque au niveau du buvant du verre (m^2) et dépend donc de la géométrie du verre utilisé

La variation du volume de CO_2 dans l'espace de tête du verre engendrée par flux convectif s'écrit alors :

$$\frac{dV_{\mathrm{CO}_2}}{dt} = \frac{V_{\mathrm{CO}_2}}{V_{EDT}} \times u \times s_b \quad (9.13)$$

Le résultat de la source en CO_2 gazeux et des deux phénomènes à l'origine de la "fuite" de CO_2 correspond donc à la différence entre la diffusion à l'interface air/champagne et l'effet piston présent dans l'espace de tête et l'effet du flux convectif de l'air :

$$\frac{dV_{\mathrm{CO}_2}}{dt} = \frac{s \cdot D \cdot V_M}{e} \cdot c_i \cdot exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \frac{V_{\mathrm{CO}_2}}{V_{EDT}} \cdot \frac{s \cdot D \cdot V_M}{e} \cdot c_i \cdot exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \frac{V_{\mathrm{CO}_2}}{V_{EDT}} \cdot u \cdot s_b \quad (9.14)$$

Afin de simplifier l'écriture de l'équation différencielle, deux constantes de temps sont définies :

τ_2 (s) s'exprimant comme :

$$\tau_2 = \frac{e \cdot V_{EDT}}{s \cdot D \cdot V_M \cdot c_i} \quad (9.15)$$

Et τ_{conv} (s) s'exprimant comme :

$$\tau_{conv} = \frac{V_{EDT}}{u \cdot s_b} \quad (9.16)$$

Afin de faire apparaître dans l'équation 9.14, les constantes définies ci-dessus et x_{CO_2}, chaque membre de l'équation 9.14 est divisé par V_{EDT} :

$$\frac{dV_{CO_2}}{dt \cdot V_{EDT}} = \frac{s \cdot D \cdot V_M}{e \cdot V_{EDT}} \cdot c_i \cdot exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \frac{V_{CO_2}}{V_{EDT}} \cdot \frac{s \cdot D \cdot V_M}{e \cdot V_{EDT}} \cdot c_i \cdot exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \frac{V_{CO_2}}{V_{EDT}} \cdot \frac{u \cdot s_b}{V_{EDT}} \tag{9.17}$$

L'équation différentielle peut donc s'exprimer en fonction de la fraction en CO_2 (x_{CO_2}) dans l'espace de tête du verre :

$$\frac{dx_{CO_2}}{dt} = \frac{1}{\tau_2} \cdot exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - x_{CO_2} \cdot \frac{1}{\tau_2} \cdot exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - x_{CO_2} \cdot \frac{1}{\tau_{conv}} \tag{9.18}$$

Ou,

$$\frac{dx_{CO_2}}{dt} + x_{CO_2}\left(\frac{1}{\tau_{conv}} + \frac{1}{\tau_2} \cdot exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) = \frac{1}{\tau_2} \cdot exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{9.19}$$

L'équation 9.19 peut être résolue numériquement et sera utilisée pour modéliser la phase de décroissance exponentielle, faisant suite au service, des différents suivis de concentrations en CO_2 gazeux dans l'espace de tête de verres de champagne. C'est pourquoi un programme sous Matlab a été développé, en partie dans le cadre du stage d'Audrey Chalumeau, étudiante en première année à l'ENS Cachan.

Certains paramètres comme la concentration en CO_2 dissous dans la phase liquide après service ou la perte en CO_2 dissous au moment du service dépendent du champagne utilisé et des essais réalisés. Une série d'autres paramètres, propres à la géométrie du verre ou à la température du champagne, sont automatiquement chargés en fonction du verre et de la température du service. La forme du verre et la température du service sont sélectionnées dans l'interface graphique développée, tout comme la fraction en CO_2 gazeux en début de phase de décroissance exponentielle.

Dans le cadre de premiers tests, ce sont des valeurs de u et de e qui ont été testées manuellement. Puis, une fonction permettant l'ajustement par moindres carrés de ces deux paramètres a été ajoutée au programme, ce qui a notamment permis un gain de temps dans la modélisation.

10

Impacts de différents paramètres de dégustation sur la concentration en CO_2 gazeux

10.1 L'intensité de l'effervescence

10.1.1 Comparaison de cinq degrés d'effervescence

L'effervescence est à l'origine de 15 à 30 % du dégazage total du CO_2 (partie 2.2.1). L'impact de l'intensité d'effervescence sur la désorption du CO_2 est donc un paramètre de dégustation important, testé dans cet ensemble d'expériences (Figure 55).

Cinq conditions d'effervescence sont testées et pour chaque condition, 100 mL de champagne sont servis à 20 °C, en verre INAO. Les verres INAO présentent différents degrés d'intensité d'effervescence dus au nombre de points d'impact gravés. Il est défini trois niveaux de référence : sans effervescence, intensité modérée et forte intensité ainsi que deux niveaux intermédiaires. Les verres utilisés présentent un nombre croissant de points d'impact laser, tels que les trois verres INAO, correspondant aux niveaux d'effervescence de référence sont gravés de 0, 20 et 84 points d'impacts. Les deux verres INAO intermédiaires présentent, quant à eux, 10 et 50 impacts laser. Tous les suivis ont été réalisés à 0,5 cm en dessous du buvant et les concentrations moyennes en CO_2 gazeux mesurées par le CO_2-DLS et la μGC, pour chaque niveau d'effervescence considéré, sont présentées en Figure 55 (avec n le nombre de versements).

Contrairement à la μGC, le CO_2-DLS permet de mesurer la concentration maximale en CO_2 gazeux atteinte à la fin de l'étape de service (autour de t=10 s, ≈50 %). Seuls les services en verres présentant 20 impacts se distinguent significativement des services en verres gravés de 10, 50 et 84 points d'impact.

Après le service, et jusqu'à la fin du suivi réalisé par le CO_2-DLS, une différence significative a été observée entre les concentrations mesurées dans l'espace de tête des verres sans effervescence et des verres présentant une effervescence (Tableau 23). Exception faite, à t=130 s, les verres présentant 50 points d'impact se distinguent significativement

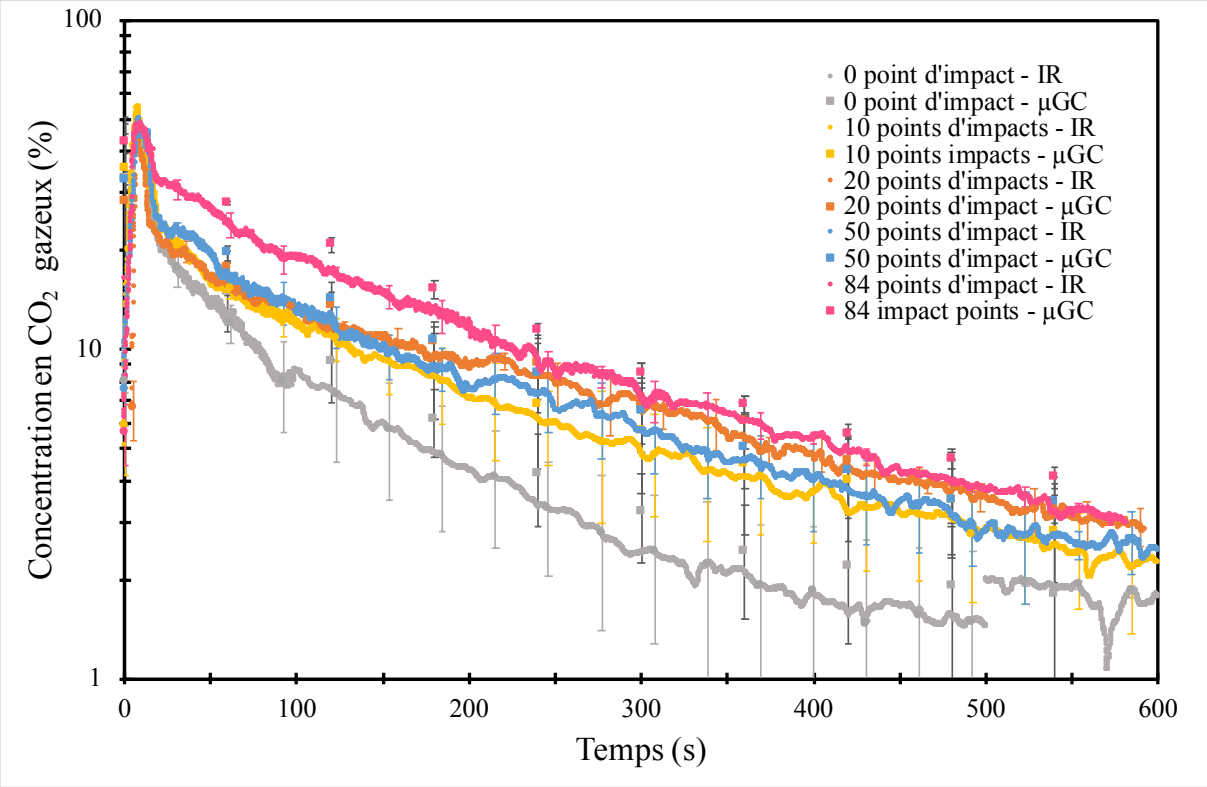

FIGURE 55 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne, durant 10 min suivant le début du processus de service. 100 mL de champagne sont servis à 20 °C en verres INAO, gravés avec un nombre de points d'impact croissant, soit : 0 (n=3), 10 (n=4), 20 (n=4), 50 (n=4) et 84 (n=4). Les carrés correspondent aux données obtenues avec la μGC, avec une fréquence d'acquisition égale à 0,02 Hz, alors que les points correspondent aux données obtenues avec le CO_2-DLS, avec une fréquence d'acquisition égale à 13 Hz.

des verres sans effervescence uniquement avec les données obtenues par la μGC.

Les concentrations mesurées, par le CO_2-DLS et la μGC, dans l'espace de tête des verres présentant 10, 20 et 50 points impacts, ne montrent des différences significatives que ponctuellement durant les 10 min de suivi (Tableau 23). Afin de faciliter la lecture et l'interprétation des données recueillies, les suivis réalisés dans l'espace de tête des verres ne présentant aucune effervescence (0 point d'impact), une effervescence modérée (20 points d'impact) et une effervescence forte (84 points d'impact), uniquement, sont présentés en Figure 56.

Tableau 23 – Analyse statistique (ANOVA à 1 facteur, avec test de Student) des données correspondant à l'impact de l'intensité d'effervescence. (P value fixée à 5 %).

Données μGC	10 s	70 s	130 s	190 s	250 s	310 s	370 s	430 s	490 s	550 s
0 impact	AB	C	D	C	C	C	C	B	B	C
10 impacts	AB	C	CD	BC	BC	BC	B	AB	A	BC
20 impacts	B	BC	BC	B	AB	AB	AB	A	A	AB
50 impacts	AB	B	B	B	B	B	AB	A	A	AB
84 impacts	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Données CO_2-DLS	10 s	70 s	130 s	SI190s	250 s	310 s	370 s	430 s	490 s	550 s
0 impact	AB	C	C	C	C	C	C	B	B	B
10 impacts	A	B	B	B	B	B	B	A	A	A
20 impacts	B	B	B	B	AB	AB	AB	A	A	A
50 impacts	A	B	C	B	AB	AB	AB	A	A	A
84 impacts	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

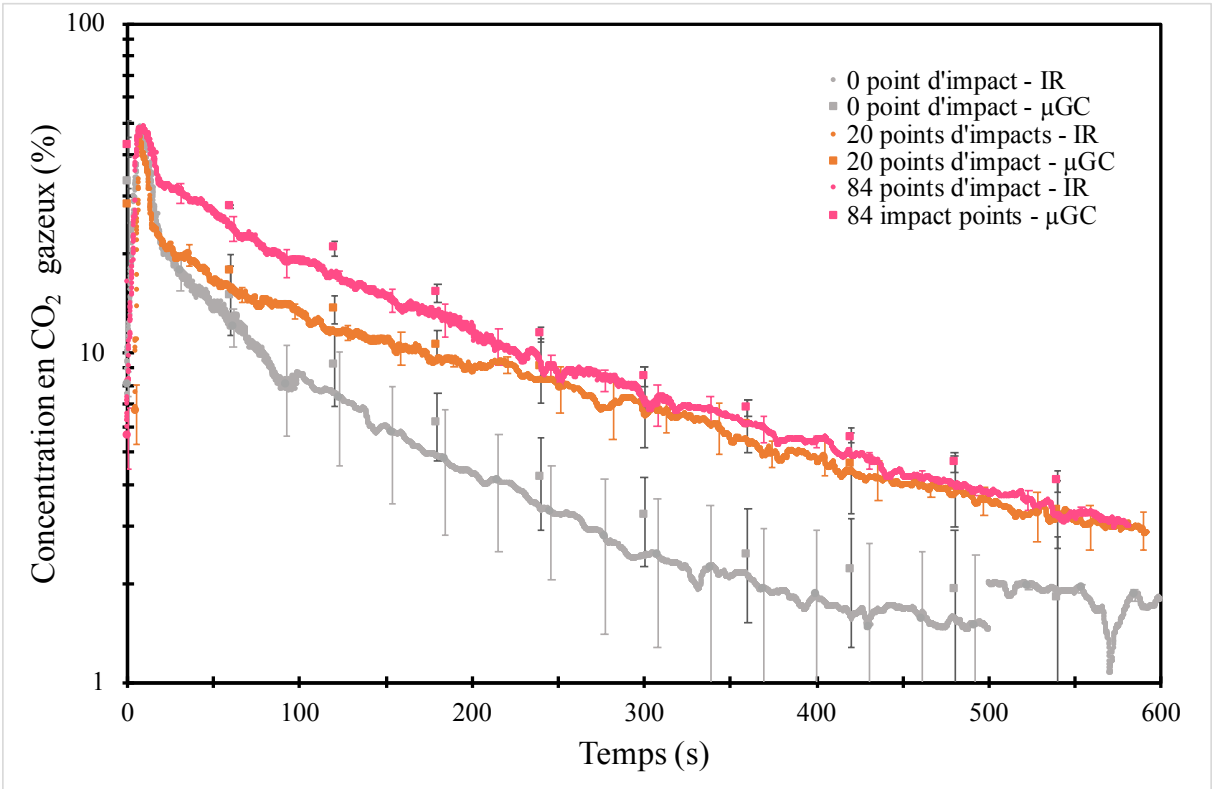

FIGURE 56 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne, durant 10 min suivant le début du processus de service. 100 mL de champagne sont servis à 20 °C en verres INAO, gravés avec un nombre de points d'impact croissant, soit : 0 (n=3), 20 (n=4) et 84 (n=4). Les carrés correspondent aux données obtenues avec la μGC, avec une fréquence d'acquisition égale à 0,02 Hz, alors que les points correspondent aux données obtenues avec le CO_2-DLS, avec une fréquence d'acquisition égale à 13 Hz.

Le CO_2-DLS permet ainsi de mettre en évidence que les concentrations en CO_2 gazeux mesurées dans l'espace de tête des verres présentant une effervescence modérée (20 points d'impact) et une effervescence forte (84 points d'impact) sont significativement différentes durant les trois premières minutes de suivi. 2 min après la fin du service, les concentrations de CO_2 gazeux trouvées au-dessus des verres présentant une effervescence modérée (20 points) ou forte (84 points) sont environ 1,5 à 3 fois plus élevées que celles atteintes au-dessus des verre INAO incapables de générer des bulles. Ensuite, l'espace de tête au-dessus des verres présentant une effervescence modérée et forte, voient la concentration en CO_2 gazeux diminuer lentement jusqu'à 2 %, 10 min après le service, et en dessous de 2 % dans le cas des verres sans effervescence.

Dans le cadre des essais présentés en Figures 55, les dosages en CO_2 dissous après service dans les différents verres comparés n'ont pas été réalisés. De plus la contribution de l'effervescence sur le dégazage du CO_2 n'est pas prise en compte dans le modèle établi, c'est pourquoi le modèle mathématique appliqué à la phase de décroissance exponentielle ne sera pas discuté sur ces données.

10.1.2 Résumé

Il y a un impact direct du phénomène d'effervescence et de son intensité sur la libération de CO_2 gazeux. Selon les données mesurées par notre approche combinée (Figures 55 et 56), cet impact n'a pas été mis en évidence sur la concentration maximale de CO_2 gazeux mesurée en fin de service. En effet, elle ne se distingue pas ou peu en fonction des conditions d'effervescence. Mais nous avons constaté que plus l'intensité de l'effervescence est élevée dans un verre, plus le dégagement de CO_2 dans l'espace de tête du verre est élevé pendant les 10 minutes qui suivent le versement.

Liger-Belair et al. [2013b] ont mis en évidence dans leurs travaux que les pertes de CO_2 dissous du champagne augmentent légèrement avec le nombre de points d'impact présents dans les verres et donc avec l'intensité de l'effervescence. Ceci peut s'expliquer par une production de bulles de plus en plus importante, avec le nombre de points d'impact, qui entraîne une augmentation de la désorption du CO_2 lors du service.

Cependant le reste des conclusions confirme une observation expérimentale précédente, qui soulignait que plus le nombre de points d'impact dans le verre est élevé, plus les pertes de CO_2 dissous sont rapides et plus le flux de CO_2 gazeux s'échappant de la surface du champagne est élevé (Liger-Belair et al. [2013b]). Ainsi dans le cadre d'une dégustation, plus l'intensité d'effervescence sera importante dans un verre, plus le flux de CO_2 gazeux désorbant du champagne sera important au début de la dégustation et plus rapidement sera atteint un niveau en CO_2 dissous critique ne permettant plus l'effervescence. Enfin, une forte intensité d'effervescence pourrait favoriser la volatilisation de composés aromatiques (Saint-Eve et al. [2010]) tout en étant à l'origine d'une concentration en CO_2 gazeux interférant avec la perception aromatique (Lawless and Heymann [2010], Pelchat et al. [2014]).

10.2 Le volume servi

10.2.1 Comparaison de trois volumes de champagne différents

Lors de la dégustation d'un vin de Champagne, le stock de CO_2 dissous disponible à la désorption notamment sous forme de bulles est directement lié au volume de vin servi. Le volume servi est donc un paramètre de la dégustation important dont l'impact sur la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre a été testé dans cette série d'essais (Figure 57).

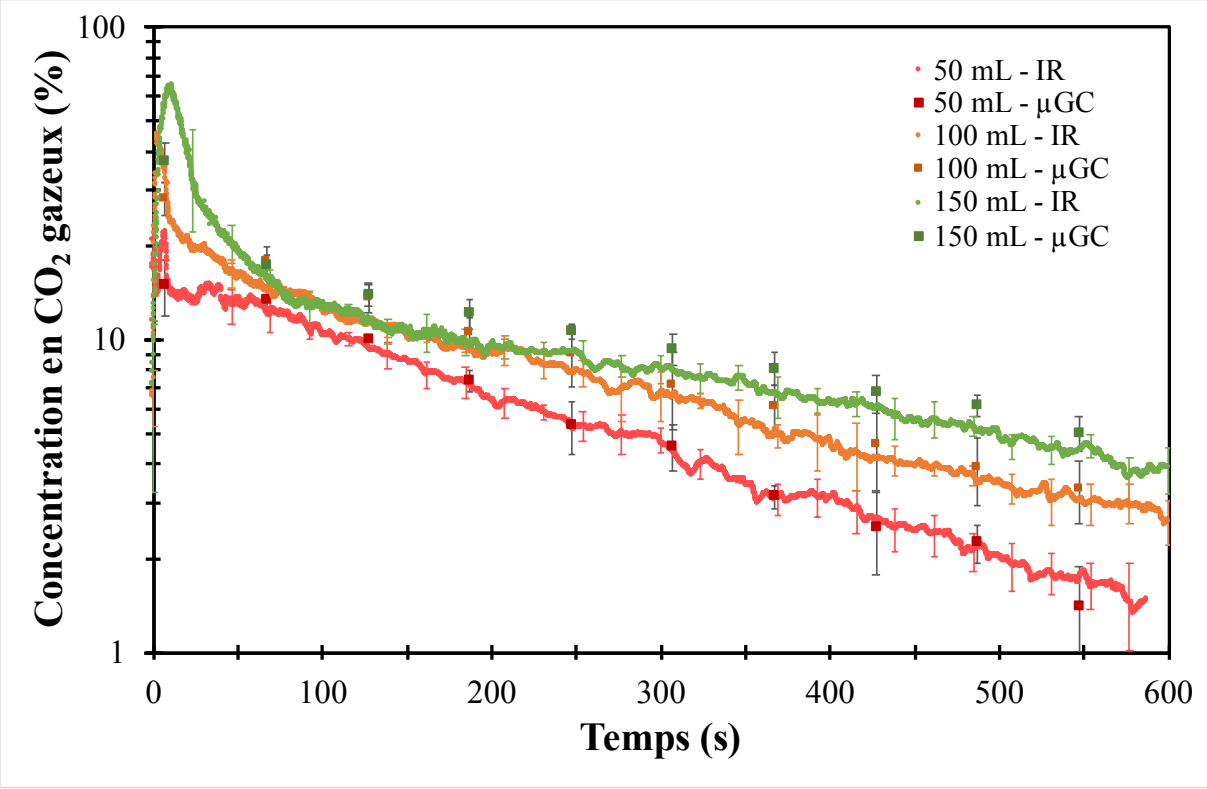

FIGURE 57 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête de verres INAO (20 points d'impact), durant 10 min suivant le début du processus de service. Le champagne est servi à 20 °C. Trois volumes servis sont analysés : 50 (n=4), 100 (n=4) et 150 mL (n=4). Les carrés correspondent aux données obtenues avec la μGC, avec une fréquence d'acquisition égale à 0,02 Hz, alors que les points correspondent aux données obtenues avec le CO_2-DLS, avec une fréquence d'acquisition égale à 13 Hz.

Les différents versements ont été réalisés en verre INAO gravés de 20 points d'impact et trois volumes distincts de champagne ont été servis (50, 100 ou 150 mL). La configuration de la mesure est du type mesure en 1 point fixe et détecteur cryogénique, et la trajectoire du laser a été fixée à 0,5 cm sous le buvant du verre. Par conséquent, le suivi enregistré est plus ou moins près de la surface du champagne selon le volume servi (Tableau 17, partie 8.2).

Dans cet ensemble d'expériences, les mesures réalisées par la μGC et celles réalisées par le CO_2-DLS sont en parfait accord et permettent de distinguer parfaitement les trois volumes de champagne en fin de service puis 5 min après la fin du service. Plus précisément,

les données mettent ainsi en évidence des différences significatives tout au long des suivis, entre les conditions suivantes : 50 mL vs 100 mL et 50 mL vs 150 mL (Tableau 24). D'autre part, 100 mL et 150 mL se distinguent significativement à partir de 5 min après le début du service.

Tableau 24 – Analyse statistique (ANOVA à 1 facteur, avec test de Student) des données correspondant à l'impact de la forme du verre. (P value fixée à 5 %).

Données μGC	10 s	70 s	130 s	190 s	250 s	310 s	370 s	430 s	490 s	550 s
50 mL	C	B	B	B	B	C	C	C	C	C
100 mL	B	A	A	A	A	B	B	B	B	B
150 mL	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Données CO_2-DLS	10 s	70 s	130 s	SI190s	250 s	310 s	370 s	430 s	490 s	550 s
50 mL	C	B	B	B	B	C	C	C	C	C
100 mL	B	A	A	A	A	B	B	B	B	B
150 mL	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

Ainsi globalement, tout au long des 10 min de suivi, plus le volume servi est élevé, plus la concentration de CO_2 gazeux est élevée dans l'espace de tête du verre de champagne (Figure 57). Par exemple, le maximum de CO_2 gazeux mesuré par le CO_2-DLS est de 64,9 ± 3,5 % pour le plus grand volume distribué (150 mL), contre 45,3 ± 10,4 % pour le volume intermédiaire (100 mL) et 22,1 ± 10,1 % pour le plus petit volume distribué (50 mL).

Comme indiqué ci-dessus, plus le volume servi est élevé, plus l'échantillonnage du CO_2 gazeux est proche de la surface du champagne. Cela pourrait expliquer en partie l'augmentation de la concentration en CO_2 gazeux mesurée dans l'espace de tête du verre avec le volume distribué.

En outre, le niveau de CO_2 gazeux dépend aussi étroitement de la concentration en CO_2 dissous dans la phase liquide. La concentration en CO_2 dissous a été évaluée chimiquement en bouteille (méthode 6.3.1) puis après service (méthode 6.3.2), pour 50 mL et 100 mL de champagne servis en verre INAO. Les résultats sont présentés dans le Tableau 25.

Tableau 25 – Quantité de CO_2 dissous et pertes au service en fonction du volume de champagne servi en verre INAO.

Verre	Vol. (mL)	Température de service (°C)	Quantité initiale moy. de CO_2 dissous (g/L)	Pertes au service (g/L)	Volume de CO_2 (cm^3)
INAO	50	20	6,5 ± 0,2	3,9	105
INAO	100	20	7,3 ± 0,4	3,1	170

La perte en CO_2 dissous lors du service correspond à la différence entre la concentration en CO_2 dissous en bouteille et celle après service. Ainsi, pour un volume de 100 mL de champagne, la concentration initiale de CO_2 dissous dans le verre était de 7,3 ± 0,4 g/L et de 6,5 ± 0,2 g/L pour un volume de 50 mL, alors qu'elle était de 10,4 ± 0,2 g/L dans la bouteille avant le versement. Une perte en CO_2 dissous comprise entre 3 g/L et 3,9 g/L a donc été mise en évidence lors de l'étape du service. Un volume distinct de CO_2 gazeux désorbant de la phase liquide peut alors être déterminé en utilisant à la fois la masse molaire du CO_2 (44 g/mol) et le volume molaire d'un gaz parfait (près de 24 L/mol à 20 °C). Les résultats sont présentés en Tableau 25. Pour des volumes de champagne de 50 et 100 mL, les volumes de CO_2 gazeux correspondant sont de 105 et 170 cm^3. Enfin, en considérant une perte moyenne en CO_2 dissous de 3,5 g/L, pour un volume servi de 150 mL, le volume de CO_2 gazeux correspondant serait de 286 cm^3. Le volume de CO_2 gazeux issu de la désorption du gaz hors du champagne au cours du service augmente donc logiquement avec le volume servi. Cela correspond aux concentrations croissantes en CO_2 gazeux mesurées par le CO_2-DLS en fin de service.

10.2.2 Modélisation de la phase de décroissance exponentielle en fonction du volume servi

La comparaison des données expérimentales et de la modélisation de la phase de décroissance exponentielle de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête des verres INAO servis de trois volumes de champagne différents est présentée en Figure 58.

La concentration initiale en CO_2 dissous est un paramètre de l'équation différentielle (9.19) à résoudre, modélisant la phase de décroissance exponentielle. Ce sont ainsi des valeurs expérimentales de la concentration initiale en CO_2 dissous qui sont considérées pour la modélisation des verres servis avec 50 mL et 100 mL, soit 7,3 g/L et 6,5 g/L respectivement. A partir de ces valeurs expérimentales, une valeur moyenne est calculée et utilisée pour la concentration en CO_2 dissous initiale dans un verre de 150 mL de champagne, soit 6,9 g/L. L'ajustement automatique des deux paramètres, vitesse du flux convectif de l'air (u) et épaisseur de la couche limite (e), est réalisé lors de la résolution de l'équation différentielle 9.19.

Pour un volume de 50 mL, la vitesse du flux convectif de l'air est ajustée à 6,7 mm/s, à 5,1 mm/s pour un volume de 100 mL et 3,9 mm/s pour un volume de 150 mL. La vitesse du flux convectif de l'air à 0,5 cm en dessous du buvant du verre, lors de ces essais, serait donc en moyenne de 5,2 ± 1,4 mm/s. C'est le second paramètre ajusté, soit l'épaisseur de la couche limite à partir de laquelle le CO_2 désorbe, qui voit sa valeur le plus varier avec le volume servi. Les valeurs ajustées de e pour les volumes de 50 mL, 100 mL et 150 mL sont respectivement de 39,6 µm, 11,5 µm et 1,4 mm. Ces valeurs ajustées de l'épaisseur de la couche limite ne paraissent pas cohérentes. Prémièrement, on observe pratiquement un facteur 30 entre l'épaisseur de la couche limite pour un service de 50 mL de champagne et celle pour un volume de 100 mL de champagne, ce qui paraît peu probable. Deuxièmement, une fois le champagne servi en verre, c'est l'effervescence qui entretient les mouvements

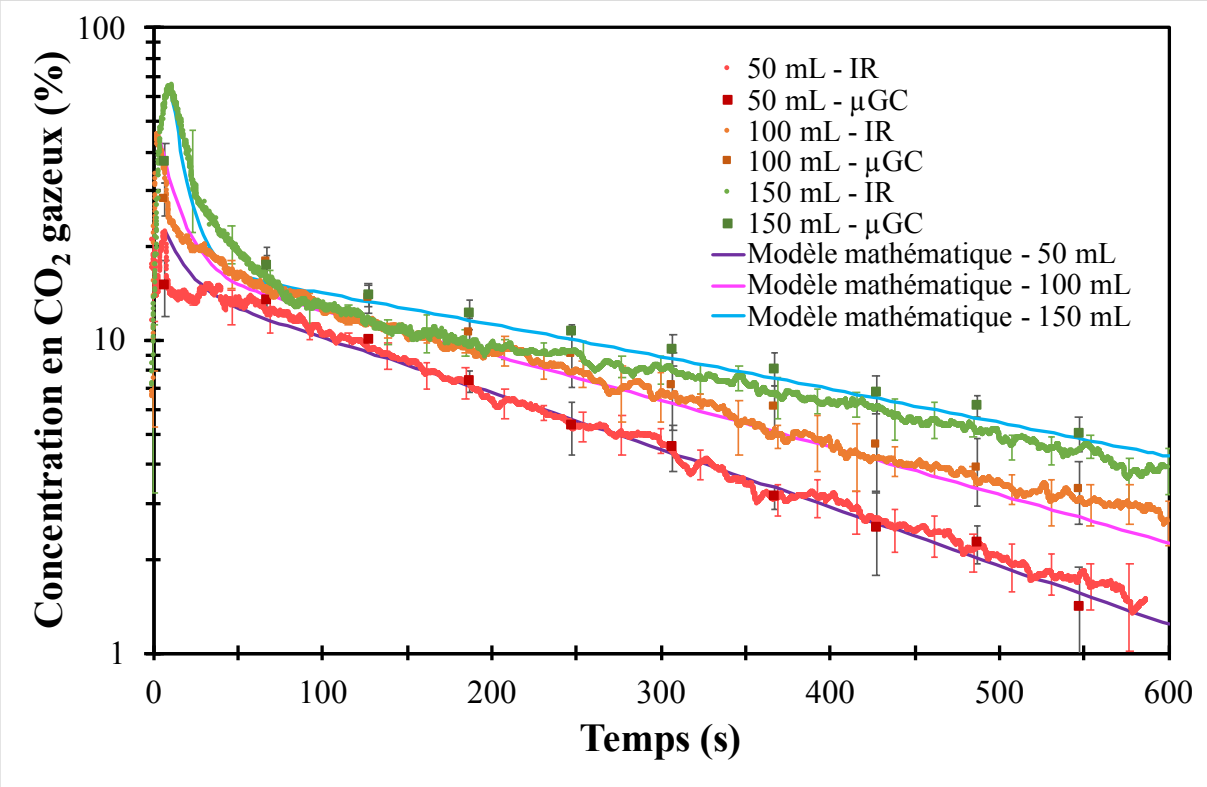

FIGURE 58 – Comparaison entre la modélisation mathématique et les données expérimentales présentant l'évolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne, durant 10 min suivant le début du processus de service. Ce sont trois volumes croissants de champagne (à 20 °C) qui sont servis en verres INAO (20 points d'impact) : 50 (n=4), 100 (n=4) et 150 mL (n=4). Les ronds correspondent aux données obtenues avec le CO_2-DLS avec une fréquence d'acquisition égale à 13 Hz et les carrés à celles obtenues avec la μGC avec une fréquence d'acquisition de 0,02 Hz. Les courbes correspondent à la modélisation mathématique.

de convections présents dans le liquide et responsable du maintient de l'épaisseur de la couche limite. Cependant plus le volume servi est important, plus la distance parcourue par les bulles pour atteindre la surface est importante. Ceci implique donc que plus le volume servi est important plus les bulles arrivant en surface sont grosses. Et plus les bulles sont grosses plus l'agitation du champagne est maintenue voir améliorée. Donc on s'attendrait à ce que plus le volume de champagne servi soit grand plus la couche limite s'amincirait. Il s'agit donc d'une première limitation du modèle mathématique développé.

10.2.3 Résumé

En résumé, le CO_2-DLS a permis de caractériser avec précision l'évolution de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête du verre INAO en fonction du volume de champagne servi et de les distinguer significativement en fin de service et quelques minutes après la fin du service. Le volume de champagne servi a donc une influence directe sur la désorption du CO_2 et donc sur l'expérience de la dégustation.

Les concentrations croissantes en CO_2 gazeux mesurées dans l'espace de tête du verre

INAO en fonction du volume de champagne servi, lui aussi croissant, pourraient s'expliquer par la combinaison de deux facteurs : le volume de CO_2 gazeux désorbant hors du champagne qui est directement proportionnel au volume servi et la distance entre la surface du liquide et le niveau auquel est réalisé la mesure qui réduit lorsque le volume servi croît.

Enfin une première limitation du modèle mathématique développé afin d'expliquer la décroissance exponentielle de la concentration en CO_2 gazeux a été mise en évidence.

L'importance du volume servi lors de la dégustation avait déjà été mise en évidence, mais sur des vins tranquilles, dans les travaux de Venturi et al. [2016]. Le volume de liquide servi influence directement les indices géométriques qui caractérisent le système "vin + verre" (Venturi et al. [2016]) :

- le rapport du volume de l'espace de tête par rapport au volume total du vin, permettant de définir si le verre est plutôt "vide" ou plutôt "plein"
- le rapport entre la surface du liquide et le volume du liquide servi qui influence le taux d'oxygénation du vin
- le rapport entre la surface du liquide et celle au niveau du buvant du verre, qui peut être un bon moyen de représenter l'effet de l'ouverture du verre

10.3 La forme du verre

10.3.1 Suivis en 1 point en verre INAO, en flûte et en coupe.

Dans le cadre de la dégustation de champagne, la flûte et la coupe sont deux formes connues, à la géométrie très différente. La comparaison de l'impact de leurs géométries, entre elles et par rapport à celle du verre INAO (verre à dégustation certifié), sur la désorption du CO_2, a donc été réalisée (Figure 59).

Pour cet ensemble d'expériences, un volume de 100 mL de champagne a été versé. Les verres présentent les mêmes conditions d'effervescence (20 points d'impact). L'espace de tête a été échantillonné simultanément par le CO_2-DLS, en configuration du type mesure en 1 point et détecteur cryogénique, et la μGC, à 0,5 cm sous le buvant de chaque verre. Il peut être noté que la longueur du trajet optique du CO_2-DLS dépend de la géométrie du verre (voir Tableau 19, partie 8.4). De plus, la distance entre le niveau auquel la mesure est réalisée et la surface du champagne est également fonction de la forme du verre (Tableau 19, partie 8.4). Les résultats sont présentés en Figure 60.

Les résultats révèlent que les concentrations en CO_2 gazeux, mesurées par le CO_2-DLS, permettent de démontrer une différence significative entre les trois types de verre, 1 min après la fin du service, et tout au long des 10 min de suivi (Tableau 26). Plus précisément, à la fin du service (t = 10 s), la concentration maximale en CO_2 gazeux, mesurée par le CO_2-DLS, atteint 19,0 $\pm$ 4,5 % pour le service en coupe, 45,3 $\pm$ 10,4 % pour le verre INAO et 50,5 $\pm$ 8,7 % pour la flûte (pas de différence significative entre la flûte et le verre INAO). Puis, globalement, la concentration en CO_2 gazeux mesurée est la plus élevée dans l'espace de tête du verre INAO, puis dans celui de la flûte et enfin dans celui de la

FIGURE 59 – Photographie des trois formes de verres comparées afin d'étudier l'impact de la forme du verre sur la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre en conditions de dégustation. De gauche à droite : la coupe, le verre INAO et la flûte.

coupe. Notamment, les concentrations mesurées dans l'espace de tête de la flûte sont au minimum 2 fois supérieures à celles retrouvées dans l'espace de tête de la coupe.

En revanche, les données mesurées par la μGC montrent uniquement une différence significative entre la flûte et la coupe, et entre le verre INAO et la coupe (Tableau 26), tout au long du suivi de 10 min. En effet, il n'y a pas de distinction significative entre les concentrations mesurées dans l'espace de tête de la flûte et celles dans l'espace de tête du verre INAO, excepté à t = 370 s (Tableau 26). Le CO_2-DLS permet d'accéder au suivi précis de la concentration en CO_2 gazeux et de distinguer les trois formes de verre.

Tableau 26 – Analyse statistique (ANOVA à 1 facteur, avec test de Student) des jeux de données correspondant à l'impact de la forme du verre. (P value fixée à 5 %).

Données μGC	10 s	70 s	130 s	190 s	250 s	310 s	370 s	430 s	490 s	550 s
verre INAO	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
flûte	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A
coupe	B	B	C	B	B	B	C	B	B	B
Données CO_2-DLS	10 s	70 s	130 s	SI190s	250 s	310 s	370 s	430 s	490 s	550 s
verre INAO	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
flûte	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B
coupe	A	C	C	C	C	C	C	C	C	C

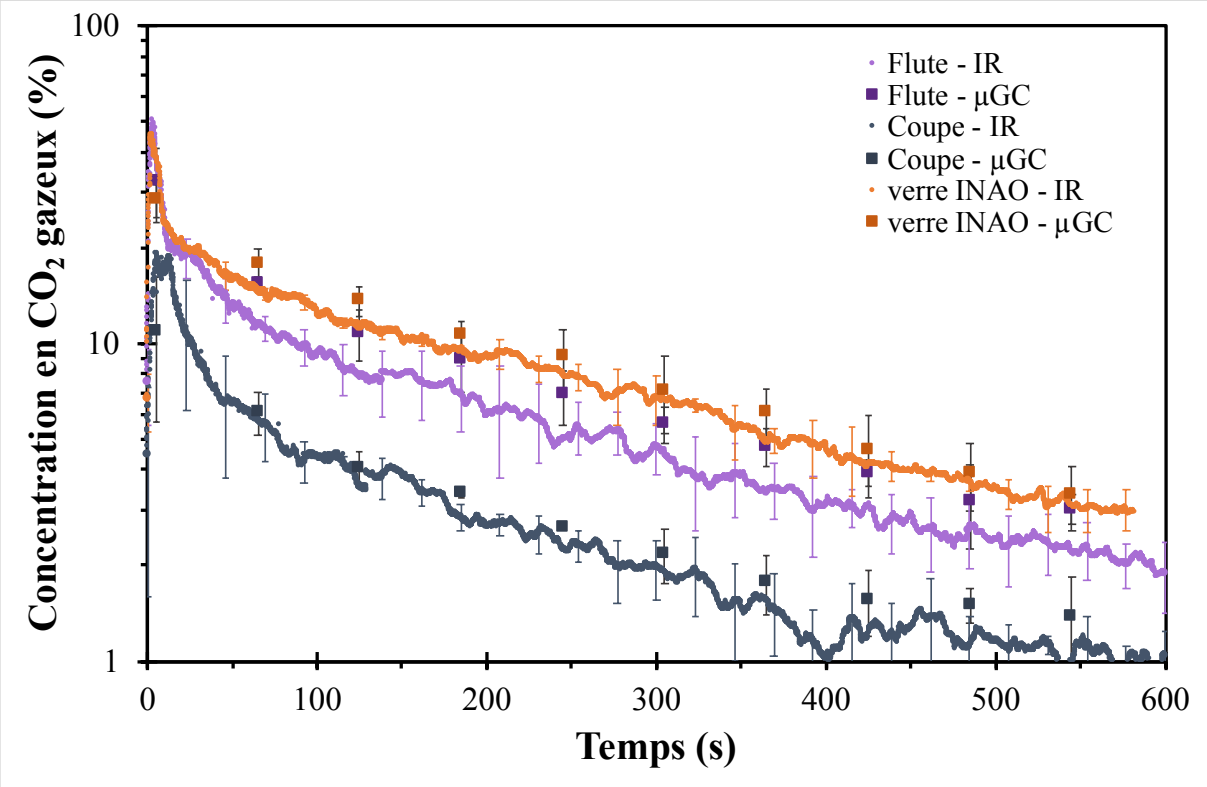

FIGURE 60 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête de verres de champagne, durant 10 min suivant le début du processus de service. Un volume de 100 mL de champagne (20 °C) est servi dans trois verres de formes différentes, aux conditions d'effervescence identiques (20 points d'impact laser) : le verre INAO (n=4), un verre de type flûte (n=4) et un verre de type coupe (n=4). Les carrés correspondent aux données obtenues avec la μGC, avec une fréquence d'acquisition égale à 0,02 Hz, alors que les points correspondent aux données obtenues avec le CO_2-DLS, avec une fréquence d'acquisition égale à 13 Hz.

10.3.2 Modélisation de la décroissance exponentielle en fonction de la forme du verre

La modélisation mathématique de la phase de décroissance exponentielle de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête du verre a été réalisée à partir des données obtenues pour les trois géométries de verres testées ci-dessus.

La quantité de CO_2 dissous initiale après service est prise en compte dans le modèle mathématique de décroissance exponentielle établi (équation 9.19). Elle a été dosée pour un service en verre INAO (100 mL à 20 °C) et considérée comme équivalente pour les deux autres verres, soit 5,9 ± 0,2 g/L (d'après Liger-Belair et al. [2009b], les concentrations en CO_2 dissous après service sont du même ordre de grandeur qu'il s'agisse d'un service en flûte ou en coupe). Les valeurs ajustées de la vitesse du flux convectif de l'air (u) et de l'épaisseur de la couche limite (e) sont réunies dans le Tableau 27.

Ainsi, il peut être mis en évidence que les valeurs ajustées du flux convectif de l'air dans l'espace de tête du verre INAO et de la flûte sont proches. Cependant dans le cas d'un service en coupe la valeur ajustée du flux convectif de l'air est supérieure (11,5 mm/s) au deux précédentes. Cette différence paraît peu cohérente puisqu'il s'agit d'une même

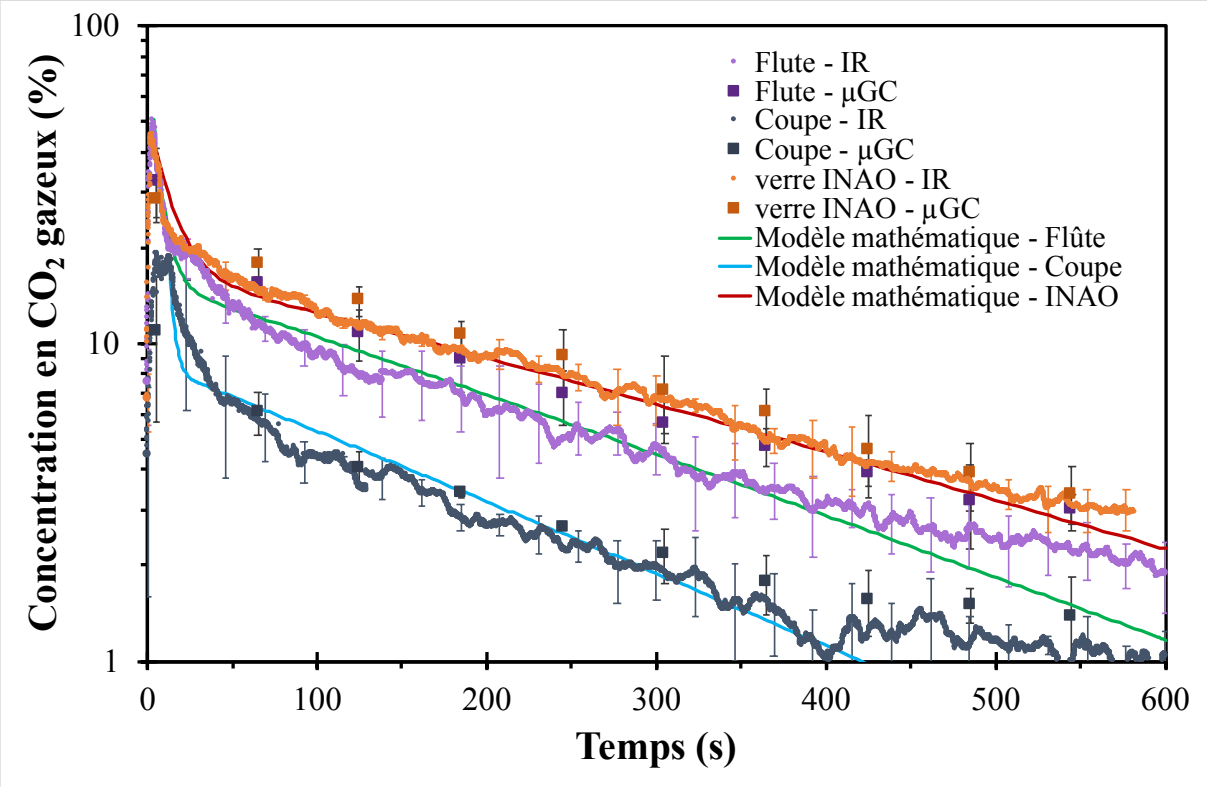

FIGURE 61 – Comparaison entre la modélisation mathématique et les données expérimentales présentant l'évolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne, durant 10 min suivant le début du processus de service. Un volume de 100 mL de champagne (20 °C) est servi dans trois verres différents aux conditions d'effervescence identiques (20 points d'impact) : le verre INAO (n=4), la flûte (n=4) et la coupe (n=4). Les ronds correspondent aux données obtenues avec le CO_2-DLS avec une fréquence d'acquisition égale à 13 Hz et les carrés à celles obtenues avec la μGC avec une fréquence d'acquisition de 0,02 Hz. Les courbes correspondent à la modélisation mathématique.

série d'expérience, donc ce paramètre devrait être semblable pour les trois formes de verres testées. Cependant, l'ouverture au buvant bien plus importante dans le cas de la coupe (8,4 cm contre 5,9 cm et 4,6 cm pour respectivement le verre INAO et la flûte) implique des perturbations par l'air ambiant plus importantes dans l'espace de tête de la coupe. Enfin, la valeur ajustée de l'épaisseur de la couche limite pour un service en coupe (64,7 µm) est largement supérieure à celle pour le service en flûte et en verre INAO. Malgré les réserves émises, en partie 10.2, sur les valeurs ajustées de l'épaisseur de la couche limite, trouver une valeur plus importante dans le cas d'un service en coupe paraît cohérent puisque l'agitation de la phase liquide en coupe est moins uniforme, notamment par rapport à celle retrouvée en flûte (Figure 62 issue des travaux de Liger-Belair et al. [2009b]). L'amincissement de la couche limite par les cellules de convections présentes dans la phase liquide est donc moins efficace en coupe qu'en flûte ou en verre INAO.

Tableau 27 – Valeurs des paramètres ajustés lors de la résolution de l'équation différentielle modélisant la phase de décroissance exponentielle décrite par la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête des 3 verres : INAO, flûte et coupe, pour une température de service de 20 °C et un volume de champagne de 100 mL.

Verre	Distance entre le point de mesure et la surface de liquide (cm)	u (mm/s)	e µm
INAO	4,5	5,1	11,5
Flûte	3	6,4	7,6
Coupe	0,5	11,5	64,7

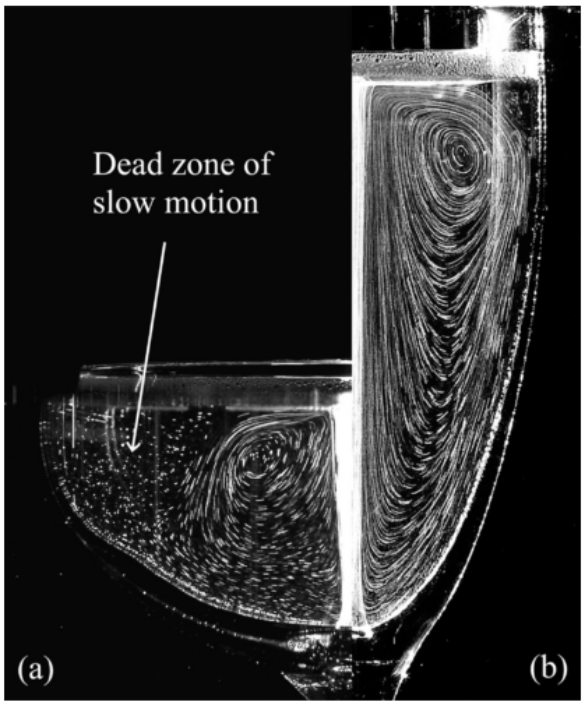

FIGURE 62 – Agitation de la phase liquide, entraînée par la colonne de bulle centrale ascendante, se trouvant à l'intérieur de la coupe (a) et de la flûte (b), observations à l'aide de la technique de tomographie laser. Ces modèles présentent une symétrie axiale donc seule la moitié de la flûte et de la coupe sont présentées. (D'après Liger-Belair et al. [2009b]

10.3.3 Suivis à différents niveaux sous le buvant, en verres INAO et en flûtes

Une nouvelle série d'essais a été menée afin de comparer le service en verre INAO et la flûte à deux températures de service différentes : 4 °C et 20 °C. 100 mL de champagne sont servis en verre INAO (n=4) et en flûte (n=4), gravés de 20 points d'impact. L'ensemble des suivis est réalisé par le CO_2-DLS en configuration du type balayage (protocole en partie 6.4.3). La mesure est réalisée à travers l'espace de tête du verre selon son plan de symétrie, pour trois pixels par verre (Figure 63), définis dans le Tableau 28.

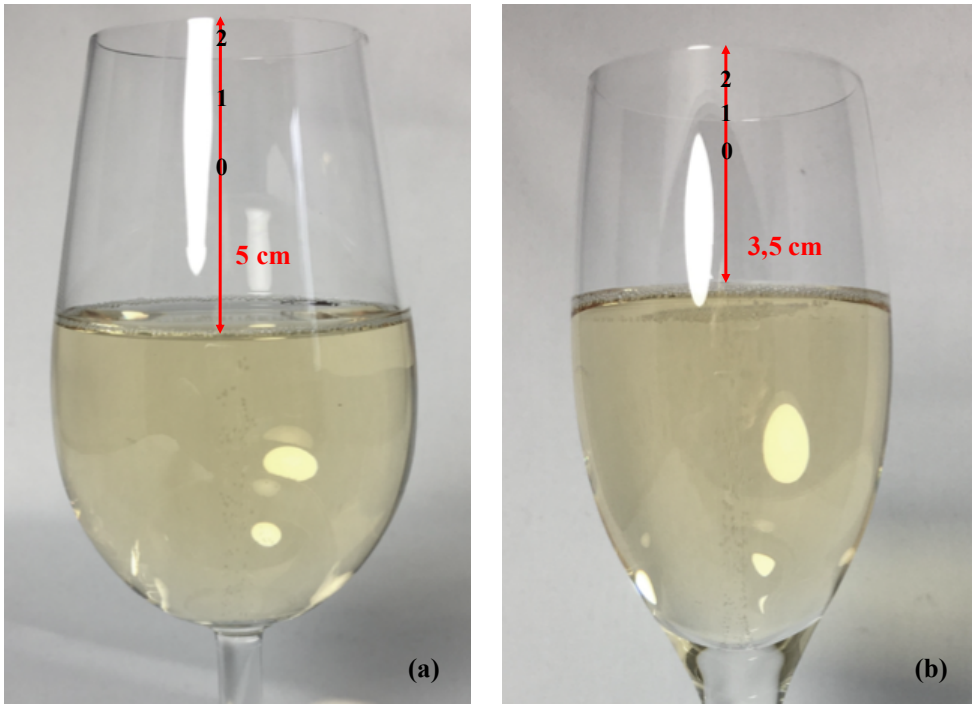

FIGURE 63 – Emplacement des pixels balayés en verre INAO (a) et en flûte (b).

Tableau 28 – Définition des pixels balayés pour la mesure de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête de verres servis avec 100 mL de champagne.

Verre	Numéro du pixel	Distance entre le point de mesure et le buvant du verre (cm)	Distance par rapport à la surface du liquide (cm)
INAO	0	2,5	2,5
	1	1,5	3,5
	2	0,5	4,5
Flûte	0	1,5	2
	1	1	2,5
	2	0,5	3

Les Figures 64 et 65 permettent de comparer l'évolution de la concentration en CO_2 gazeux en fonction de la température de service du champagne ; 4 °C en Figures 64 (a) et

(b) et 20 °C en Figures 65 (a) et (b) et de la distance entre la prise de mesure dans l'espace de tête du verre et le buvant ; c'est-à-dire 1,5 cm en dessous du buvant en Figures 64 (a) et 65 (a) et 0,5 cm en dessous du buvant en Figures 64 (b) et 65 (b).

Tableau 29 – Concentrations moyennes en CO_2 gazeux mesurées en fin de service pour les différentes modalités en fonction du pixel balayé. Les tests statistiques sont réalisés séparément pour les températures de service afin de tester l'impact de la forme du verre.

Température (°C)	Verre	N du pixel	Concentration moyenne en CO_2 gazeux en fin de service (%)	test de Student's p-value (5 %)
4 °C	INAO	0	50,5	AB
		1	47,2	AB
		2	22,4	C
	Flûte	0	59,2	A
		1	37,8	B
		2	20,6	C
20 °C	INAO	0	74,2	A
		1	60,0	B
		2	33,9	C
	Flûte	0	73,6	A
		1	52,4	B
		2	33,0	C

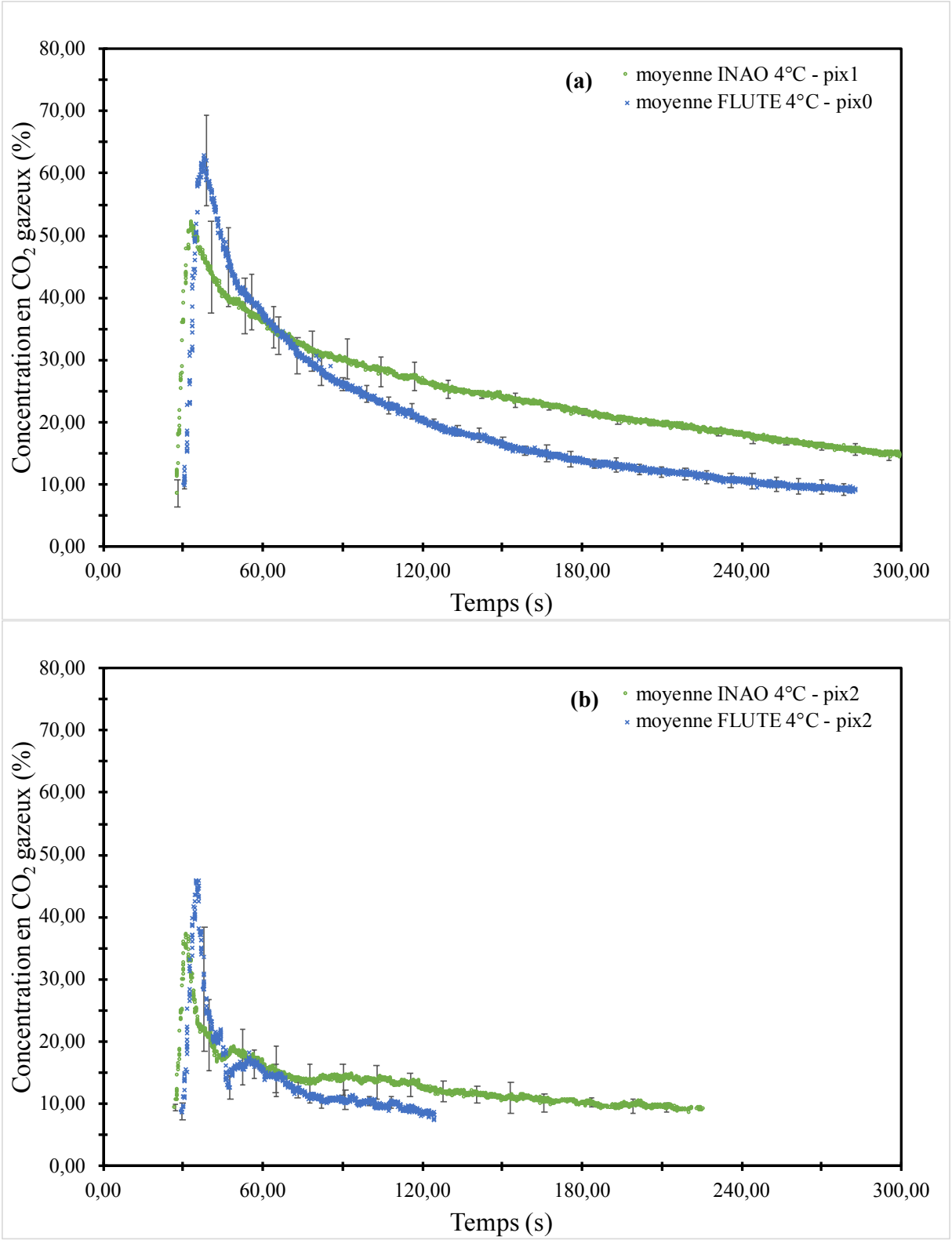

FIGURE 64 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne, durant 5 min suivant le début du processus de service. Un volume de 100 mL de champagne est servi à 4 °C en verre INAO (ronds orange) et en flûte (croix rouge), gravés avec 20 points d'impact. Les suivis sont réalisés à 1,5 cm en-dessous du buvant (a) et à 0,5 cm en-dessous du buvant (b). Les données sont obtenues avec le CO_2-DLS, avec une fréquence d'acquisition égale à 42 Hz. (n=4 pour les services à 4 °C en verre INAO et n=3 pour ceux en flûte, n=6 pour les services à 20 °C en verre INAO et n=4 pour ceux en flûte.)

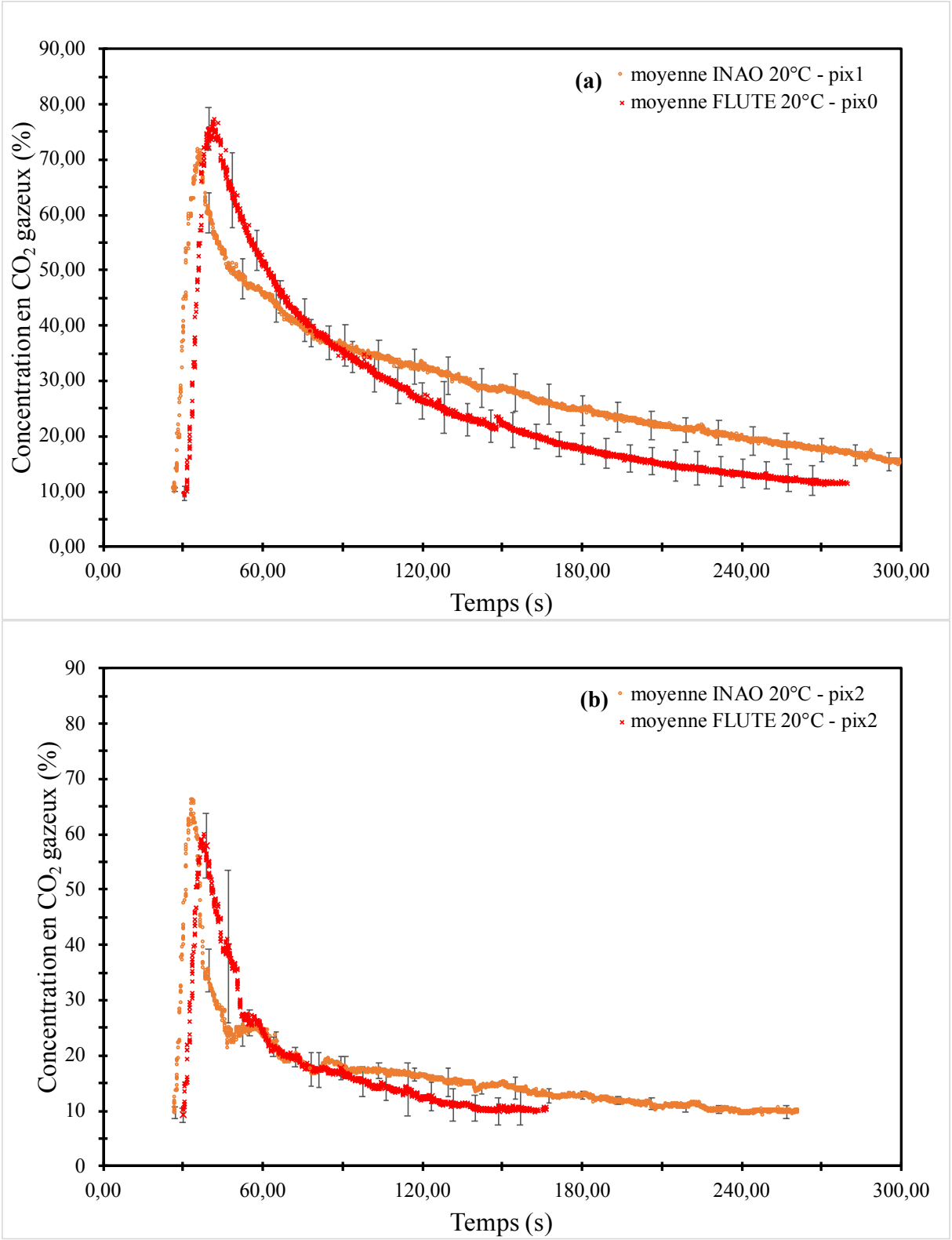

FIGURE 65 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne, durant 5 min suivant le début du processus de service. Un volume de 100 mL de champagne est servi à 20 °C en verre INAO (ronds vert) et en flûte (croix bleu), gravés avec 20 points d'impact. Les suivis sont réalisés à 1,5 cm en-dessous du buvant (a) et à 0,5 cm en-dessous du buvant (b). Les données sont obtenues avec le CO_2-DLS, avec une fréquence d'acquisition égale à 42 Hz. (n=4 pour les services à 4 °C en verre INAO et n=3 pour ceux en flûte, n=6 pour les services à 20 °C en verre INAO et n=4 pour ceux en flûte.)

Tout d'abord, ces données permettent de mettre en évidence que les concentrations en CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'une flûte et d'un verre INAO, se distinguent plus à 1,5 cm en-dessous du buvant qu'à 0,5 cm.

Les maxima de concentrations en CO_2 gazeux atteints en fin de service sont présentés dans le Tableau 29, en fonction de la température de service, de la hauteur de la mesure dans l'espace de tête et de la forme du verre. Bien qu'une tendance selon laquelle la concentration en CO_2 gazeux atteinte en fin de service paraît supérieure en flûte qu'en verre INAO (niveau de mesure identique), les deux formes de verres ne se distinguent pas significativement (Tableau 29).

Ensuite, entre 50 s et 1,15 min après le début du suivi, la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête du verre INAO devient supérieure à celle dans l'espace de tête de la flûte. Cette inversion a déjà pu être observée au bout de 50 s dans le cadre de la série de tests précédents (Figure 60).

Enfin, la qualité de suivis de concentrations moyennes obtenues avec le CO_2-DLS, en Figures 64 (b) et 65 (b), permettent de mettre en évidence que plus la mesure est proche du buvant plus les perturbations de l'air ambiant sont visibles sur la cinétique de concentrations en CO_2 gazeux.

Les Figures 64 et 65 mettent d'ores et déjà en évidence le fait que l'espace de tête d'une flûte et celui d'un verre INAO n'apparaissent pas parfaitement homogènes. Ce dernier point sera plus amplement discuté dans la suite.

10.3.4 Evolution de la concentration en CO_2 gazeux en verre Prestige (Veuve Cliquot)

Le verre Prestige est un verre de la marque Veuve Cliquot, il présente une forme originale et un volume très important. Ce verre à la géométrie bien particulière a été testé, il est non gravé et présenté en Figure 66. Parfaitement propre, ce verre ne présente donc pas d'effervescence.

Dans cette série d'essais, 100 mL de champagne à 20 °C sont servis (n=4). A nouveau, l'ensemble des suivis est réalisé par le CO_2-DLS en configuration du type balayage de l'espace de tête (protocole en partie 6.4.3). La mesure est réalisée à travers l'espace de tête du verre selon son plan de symétrie, pour deux pixels (Figure 66), définis tels qu'énoncé dans le Tableau 30.

Tableau 30 – Définition des pixels balayés pour la mesure de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête du verre Prestige, servi avec 100 mL de champagne.

Verre	N du pixel	Distance entre le point de mesure et le buvant du verre (cm)	Distance par rapport à la surface du liquide (cm)
Prestige	0	5	3,5
	1	6	2,5

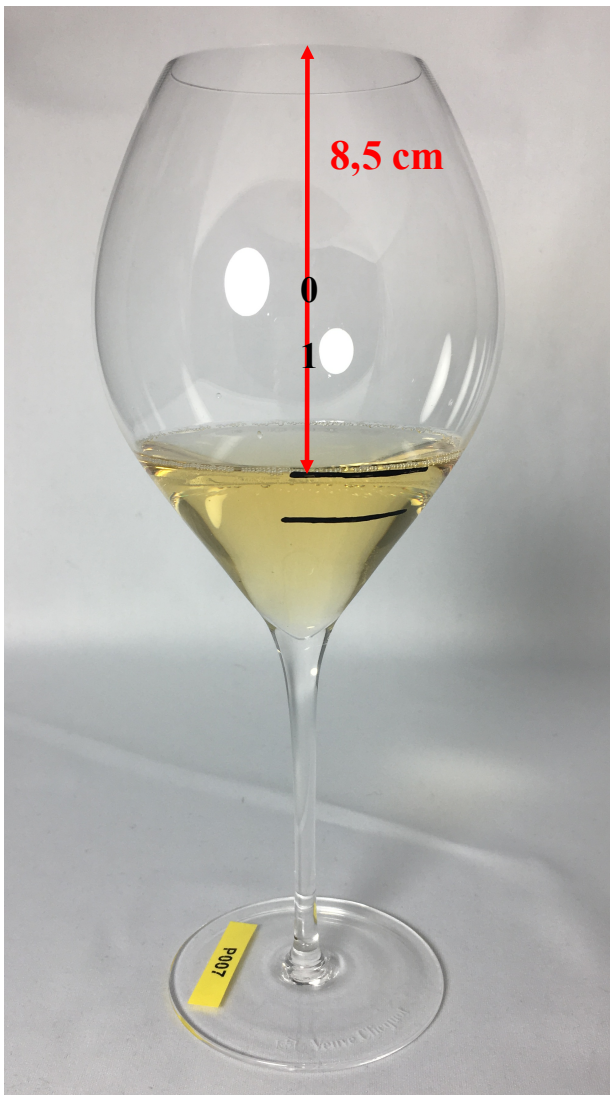

FIGURE 66 – Photographie du verre Prestige servi avec 100 mL de champagne.

La Figure 67 correspond aux suivis de la concentration moyenne en CO_2 gazeux à deux niveaux différents, à 2,5 cm (pixel 1) et 3,5 cm (pixel 0) par rapport à la surface du liquide.

Il peut être observé une tendance selon laquelle les concentrations mesurées au pixel 1 sont plus importantes que celles mesurées au pixel 0, ce qui correspond aux précédentes observations selon lesquelles plus la mesure est réalisée proche de la surface du liquide plus l'espace de tête est concentré en CO_2 gazeux. Cependant la différence est significative entre les deux pixels qu'entre t=45 s et t=75 s. La concentration en CO_2 gazeux mesurée à ces deux pixels se distinguent donc difficilement. C'est pourquoi il serait intéressant de réaliser des suivis à différentes hauteurs de celles déjà étudiées afin de vérifier ou non l'homogénéité de l'espace de tête du verre Prestige.

En outre, le niveau de CO_2 gazeux atteint en fin de service est, au pixel 1, de $70{,}3 \pm 9{,}0$ % et au pixel 0, de $53{,}5 \pm 2{,}6$ %. Il est bien connu que ce volume dépend aussi étroitement de la concentration en CO_2 dissous dans la phase liquide. Elle a été évaluée chimiquement en bouteille (méthode en partie 6.3.1) puis après service (méthode en par-

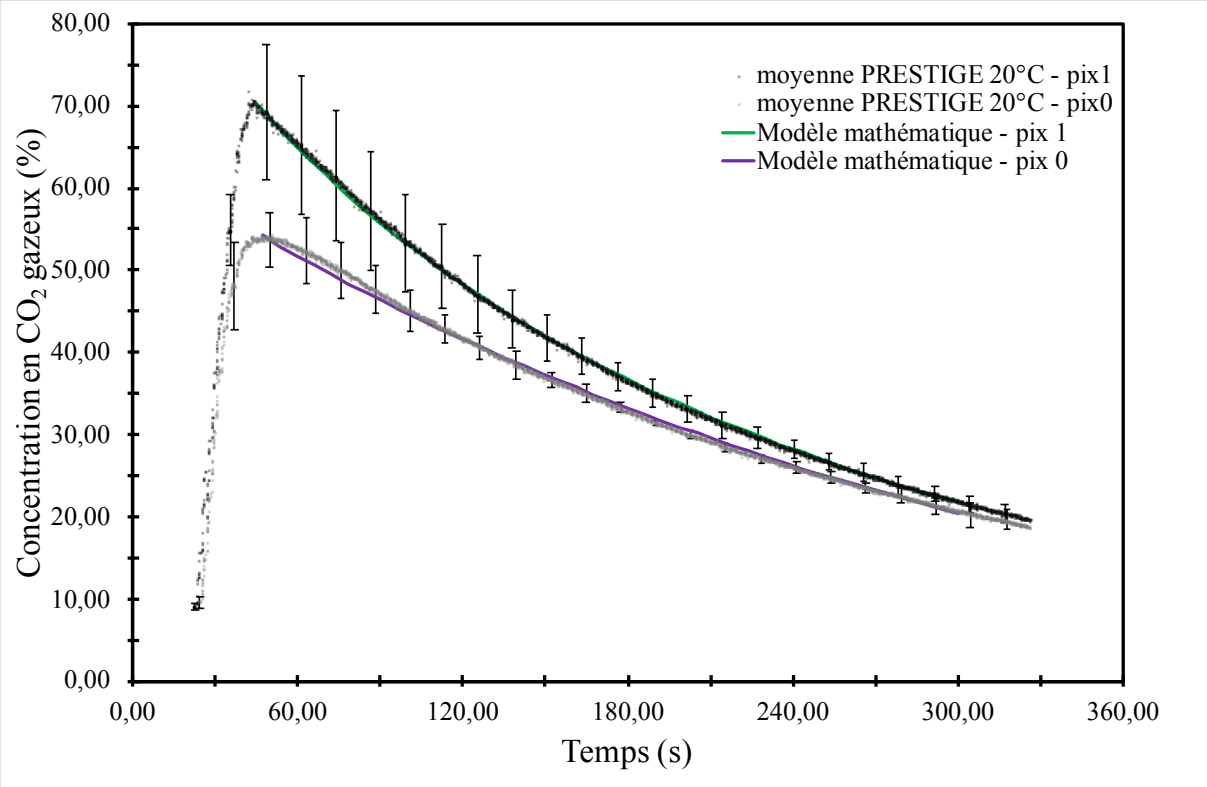

FIGURE 67 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête du verre Prestige, servi avec 100 mL de champagne à 20 °C, durant 5 min suivant le début du processus de service (n=4). Comparaison entre les données expérimentales et la modélisation mathématique. Les points correspondent aux données obtenues avec le CO_2-DLS, avec une fréquence d'acquisition égale à 42 Hz et les courbes au modèle mathématique.

tie 6.3.2). La concentration initiale de CO_2 dissous dans le liquide était de 4,7 ± 0,2 g/L, alors qu'elle était de 9,9 ± 0,1 g L^{-1} en bouteille. Une perte en CO_2 dissous d'environ 5,2 g/L a donc été mise en évidence lors de l'étape du service. Cette perte correspond à un volume de CO_2 gazeux désorbant de la phase liquide et envahissant progressivement l'espace de tête du verre de 283 cm^3. Pour des conditions équivalentes, c'est-à-dire un service de 100 mL de champagne à 20 °C, c'est donc un volume 1,3 fois supérieur à celui désorbant en verre INAO et 1,2 fois supérieur à celui désorbant en flûte, qui envahit un espace de tête de 535 cm^3, ce qui est cette fois 4,8 fois supérieur à celui du verre INAO et 7 fois supérieur à celui de la flûte. C'est donc un volume de CO_2 gazeux proche de celui retrouvé dans le cas d'une flûte ou d'un verre INAO qui envahit un espace de tête de verre bien plus grand. Ce verre se distingue donc particulièrement par rapport aux autres et le CO_2 gazeux serait donc plus dilué dans l'espace de tête de ce verre.

Il peut aussi être noté, que l'ajustement réalisé sur les deux paramètres considérés dans la résolution de l'équation différencielle 9.19 aboutit aux résultats suivants : la vitesse du flux convectif de l'air serait de 1,2 mm/s et l'épaisseur de la couche limite de 13,6 µm au pixel 0 et 16,4 µm au pixel 1. Cependant nous avons émis précédemment des réserves sur les valeurs ajustées, notamment celles de l'épaisseur de la couche limite.

10.3.5 Résumé

Pour conclure, l'impact de la forme du verre sur la désorption du CO_2 a été largement mis en évidence grâce aux mesures réalisées avec le CO_2-DLS. L'instrument a permis de caractériser de manière précise l'évolution de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête des différents verres : verre INAO, flûte, coupe et verre Prestige.

Verre Prestige mis à part, l'espace de tête le plus concentré est celui du verre INAO et le moins concentré est celui de la coupe, dans lequel les concentrations en CO_2 gazeux mesurées sont au moins 2 fois inférieures à celles mesurées dans l'espace de tête de la flûte. Les données obtenues grâce au CO_2-DLS ont mis en évidence des perturbations par l'air ambiant plus importantes dans l'espace de tête de la coupe que dans celui de la flûte ou du verre INAO.

Ces résultats sont totalement cohérents avec un ensemble de données antérieures, visant à comparer le flux de CO_2 gazeux qui se désorbe progressivement d'un vin de Champagne servi dans différents verres. Cette étude repose sur le suivi de la désorption du CO_2 par micropesées (Liger-Belair et al. [2009a] ; Liger-Belair et al. [2012d]). Dans des verres gravés avec un nombre de points d'impact identiques, le flux de CO_2 gazeux désorbant de la phase liquide en fonction du temps est en effet nettement plus élevé lorsque le champagne est servi en flûte qu'en coupe.

Les données révélées par le CO_2-DLS sont aussi conforment à une autre série d'expériences antérieures (Liger-Belair et al. [2012b]) dans lesquelles le CO_2 gazeux, désorbant du champagne et envahissant progressivement l'espace de tête au-dessus des verres, a été mis en évidence par imagerie infrarouge. Des séquences temporelles obtenues à partir de cette technique sont présentées en Figures 68 et 69 (Liger-Belair et al. [2012b]).

Le CO_2 gazeux a été rendu visible par le biais d'une fausse échelle de couleurs (Figure 68). La gamme de couleurs est définie comme allant du rouge au bleu foncé : plus les zones sont concentrées en CO_2 gazeux plus elles apparaissent bleu foncé, et inversement moins elles sont concentrées plus elles tendent vers le rouge.

Ce type de traitement d'image permet une meilleure visualisation des différences relatives dans la gamme de concentration du CO_2 gazeux, entre les deux types de verre (flûte et coupe en Figure 69).

Les images en Figure 69 mettent en évidence que la concentration en CO_2 gazeux mesurée au-dessus de la flûte est toujours significativement plus élevée que celle trouvée au-dessus d'une coupe.

De plus, l'impact de la forme du verre sur l'expérience de la dégustation a déjà été largement mis en évidence dans le cas de vins tranquilles (Cliff [2001], Delwiche and Pelchat [2002], Hummel et al. [2003], Vilanova et al. [2008], Hirson et al. [2012], Spence and Wan [2015], Venturi et al. [2016]), de la bière (Mirabito et al. [2017]) ou de sodas (Cavazzana et al. [2017]). En effet, l'analyse de la corrélation entre les caractéristiques géométriques de verres et les caractéristiques sensorielles, chimiques et physiques du vin (tranquille) a permis de mettre en évidence que l'évolution des paramètres sensoriels, chimiques et physiques du vin, pendant la dégustation, est fortement influencée par la forme

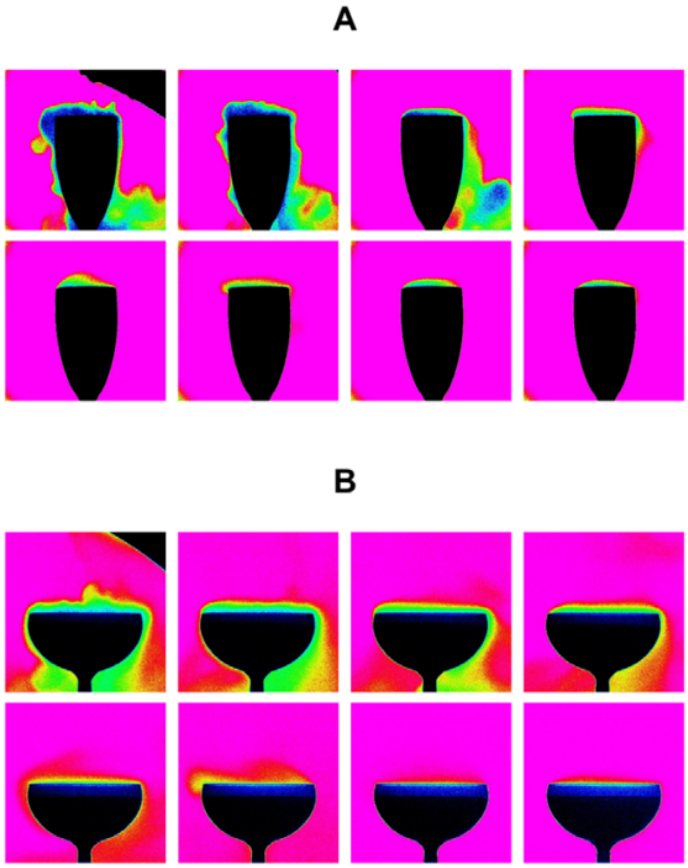

FIGURE 68 – Images de la désorption du CO_2 gazeux au-dessus de verres remplis de champagne. Séquences temporelles en fausses couleurs montrant des verres de champagne vus à travers l'objectif d'une caméra vidéo infrarouge, après l'étape de service d'un champagne servi à 20 °C, soit en flûte (a) ou en coupe (b). Les zones fortement concentrées en CO_2 gazeux apparaissent en noir et bleu foncé, tandis que les zones faiblement concentrées en CO_2 gazeux apparaissent en rouge. (D'après Liger-Belair et al. [2013b])

du verre (Venturi et al. [2016]). Ainsi, ces résultats laissent à penser que la dégustation du champagne peut être différente en fonction du verre et que l'optimisation des propriétés sensorielles et conceptuelles du verre mérite d'être réfléchie afin d'améliorer l'expérience du consommateur, puisque le verre fait partie intégrante de l'expérience multisensorielle de dégustation d'une boisson (Spence and Wan [2015]).

Pour finir, les dernières données enregistrées par le CO_2-DLS, en configuration balayage de l'espace de tête, ont aussi mis en évidence que l'espace de tête du verre INAO et d'une flûte ne sont pas parfaitement homogène et que celui du verre Prestige ne l'est pas pendant les premiers instants suivant le service d'un champagne à 20 °C. Le modèle mathématique de la décroissance exponentielle basé sur le principe de l'homogénéité de l'espace de tête des différents verres est donc à remettre en cause.

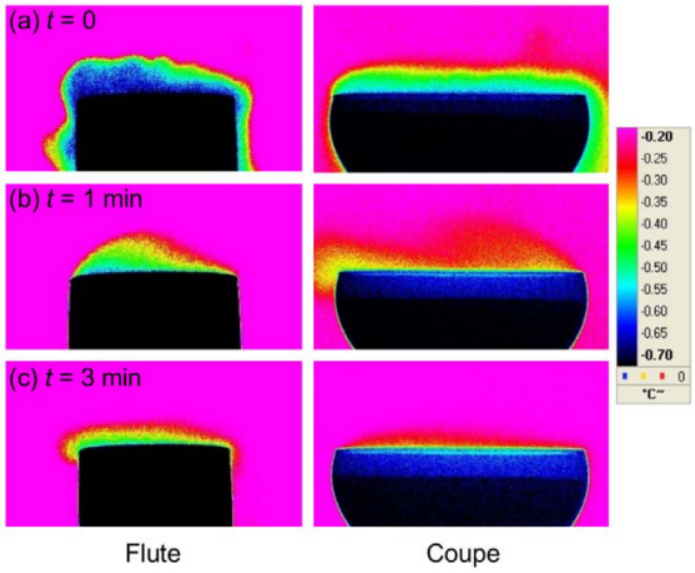

FIGURE 69 – Gros plan sur la désorption du CO_2 gazeux au-dessus de deux types de verre. Séquences temporelles en fausses couleurs montrant des zooms de la désorption du CO_2 gazeux au-dessus de verres de champagne, flûte et coupe respectivement, immédiatement après l'étape de service d'un champagne (a), 1 min (b) et 3 minutes après le service (c). (D'après Liger-Belair et al. [2012b])

10.4 La température de service

10.4.1 Suivi fixe à 2 cm sous le buvant en verre INAO

La température du champagne est un paramètre qui a une influence directe sur la viscosité du champagne (partie 1.4), le coefficient de diffusion du CO_2 (partie 2.2.2) et sa solubilité (partie 2.1). Nous avons donc choisi d'étudier l'impact de la température du champagne sur la désorption du CO_2 en comparant pour commencer, dans cette série d'essais (Figure 70), trois températures : 4 °C (température typique d'une conservation au frigidaire), 12 °C (température de dégustation) et 20 °C (température du laboratoire).

La Figure 70 montre la concentration en CO_2 gazeux mesurée en temps réel, dans l'espace de tête de verres INAO pendant les 10 minutes suivant le service du champagne, aux trois températures de service définies. Dans cette première série d'essais, la mesure est fixée à 2 cm sous le buvant du verre. La configuration de la mesure par le CO_2-DLS est du type mesure en 1 point et détecteur refroidi par Peltier (Moriaux et al. [2018a]).

Il peut être noté sur les données du CO_2-DLS, que la transition du laser L1 au laser L2, entre 12 et 15 %, est légèrement visible, à t = 450 s pour 12 °C, à t = 360 s pour 20 °C et à t = 300 s pour 4 °C. On observe de légères différences, mais non significatives, (1,5 % à 4 °C et <1 % à 20 °C) entre les concentrations mesurées par L1 et L2 au point de transition. Le changement de configuration de la mesure pour celle du type mesure en 1 point et détecteur cryogénique, a permis la disparition de la transition d'un laser à l'autre et a amélioré la qualité du signal enregistré.

Ensuite, il convient de noter que la concentration maximale de CO_2 gazeux atteinte à

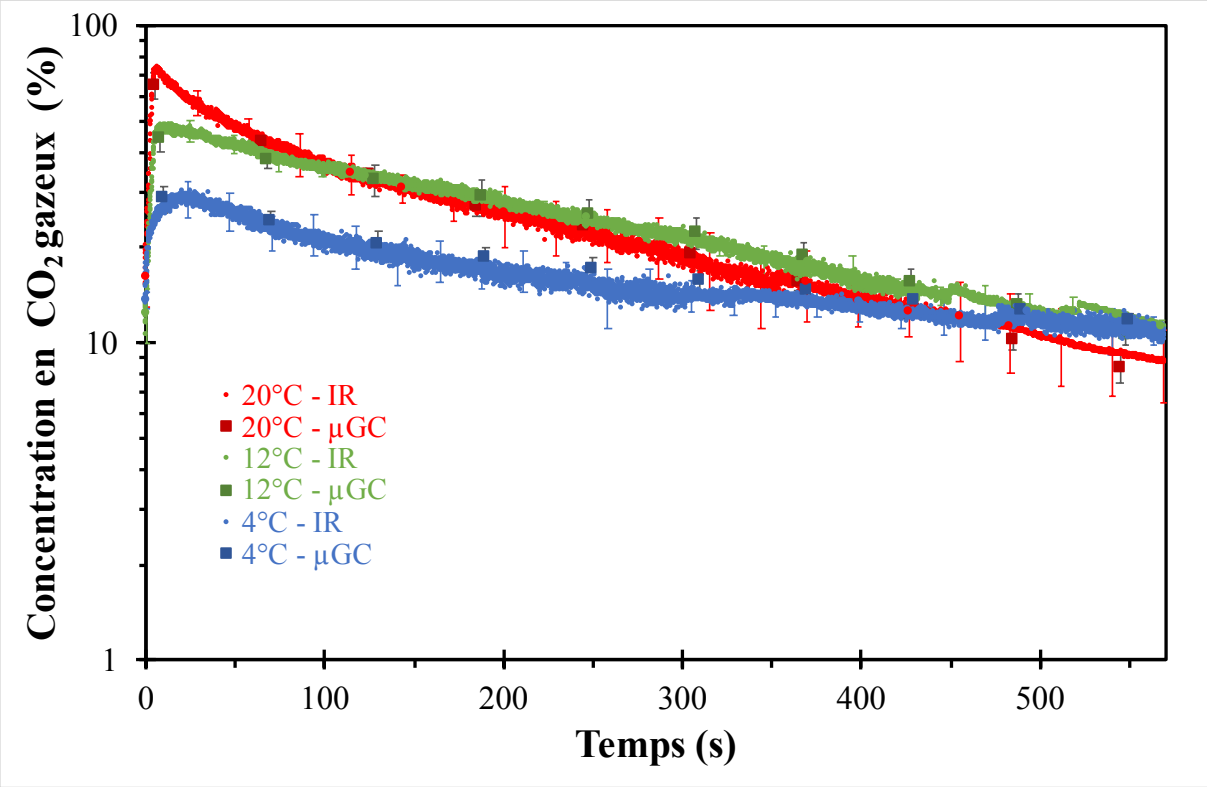

FIGURE 70 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre (INAO, 20 points d'impact) de champagne (100 mL), durant 10 min suivant le début du processus de service (n=4). La température de service du champagne est de 4 °C pour les données en bleu, de 12 °C pour les données en orange et de 20 °C pour les données en rouge. Les carrés correspondent aux données obtenues avec la μGC, avec une fréquence d'acquisition égale à 0,02 Hz, alors que les points correspondent aux données obtenues avec le CO_2-DLS, avec une fréquence d'acquisition égale à 13 Hz. (Acquisition réalisée avec le premier détecteur D2.)

la fin du service (t≈10 s) et mesurée par le CO_2-DLS, est fortement dépendante de la température du champagne, puisque des différences significatives sont observées (Tableau 31) entre les trois températures testées. En effet pour une température de service de 4 °C, le maximum atteint est de 26 ± 4 %, à 12 °C de 48 ± 8 % et à 20 °C de 70 ± 8 %. On peut donc conclure que plus la température de service est élevée, plus la concentration en CO_2 gazeux, dans l'espace de tête du verre, est importante après l'étape de service. Ce qui peut s'expliquer par l'addition de plusieurs facteurs : plus la température du champagne est élevée, plus sa viscosité est faible (partie 1.4) et plus la solubilité du CO_2 est basse (partie 2.1) et enfin plus le coefficient de diffusion du CO_2 est grand (partie 2.2.2). La somme de ces trois facteurs favorisent la désorption du CO_2 lorsque la température du champagne croît.

La concentration en CO_2 gazeux dépend aussi étroitement de la concentration en CO_2 dissous dans la phase liquide. Et lors du service les pertes en CO_2 dissous sont non négligeables et dépendent, elles-aussi, en partie de la température de service du champagne. La concentration en CO_2 dissous a été déterminée chimiquement, tout d'abord en bouteille avant service (méthode en partie 6.3.1) et est égale à 10,3 ± 0,2 g L^{-1}. Puis les concentrations initiales de CO_2 dissous après versement de 100 mL de champagne à 20 °C et à 4 °C

Tableau 31 – Analyse statistique (ANOVA à 1 facteur, avec test de Student) des données correspondant à l'impact de la température de service. (P value fixée à 5 %).

Données μGC	10 s	70 s	130 s	190 s	250 s	310 s	370 s	430 s	490 s	550 s
4 °C	C	C	B	B	B	C	B	B	A	A
12 °C	B	B	A	A	A	B	A	A	A	B
20 °C	A	A	A	A	A	A	B	B	B	C
Données CO_2-DLS	10 s	70 s	130 s	SI190s	250 s	310 s	370 s	430 s	490 s	550 s
4 °C	C	B	B	B	A	A	A	A	A	A
12 °C	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
20 °C	A	A	A	AB	A	A	A	A	A	A

ont aussi été évaluées (méthode en partie 6.3.2), pour un service en verre INAO et sont présentées dans le Tableau 32.

Tableau 32 – Quantité de CO_2 dissous et pertes au service en fonction de la température

Verre	Vol. (mL)	Température de service (°C)	Quantité initiale moy. de CO_2 dissous (g/L)	Pertes au service (g/L)	Volume de CO_2 (cm^3)
INAO	100	4	8,6 ± 0,2	1,9	100
		20	7,3 ± 0,4	3,1	170

Une perte en CO_2 dissous de près de 3,1 g/L a donc été mise en évidence pour une température de service de 20 °C contre seulement 1,9 g/L dans le cas d'une température de 4 °C. Un volume distinct de CO_2 gazeux désorbant de la phase liquide a donc été déterminé en fonction de la température de service. Pour un volume de champagne de 100 mL, le volume de CO_2 gazeux désorbant de la phase liquide et envahissant progressivement l'espace de tête du verre est d'environ 100 cm^3 à 4 °C contre 170 cm^3 pour un champagne servi à 20 °C. Le volume de CO_2 gazeux issu de la désorption du gaz hors du champagne au cours de l'étape du service augmente donc avec la température de service, ce qui correspond aux concentrations croissantes en CO_2 gazeux mesurées par les techniques combinées de la μGC et du CO_2-DLS.

Une fois le service du champagne terminé, la concentration en CO_2 gazeux mesurée dans l'espace de tête des verres de champagne décrit une décroissance exponentielle quelque soit la température testée. Plus intéressant encore, les différences entre les trois températures de service se réduisent progressivement au fil du temps, puisque selon les données obtenues avec le CO_2-DLS, celles-ci ne démontrent plus de différences significatives 4 min après la fin du service. Elles atteignent finalement des concentrations en CO_2 gazeux proches de 10 %, après 10 minutes de suivi. Il est aussi possible d'observer une ten-

dance selon laquelle, passé 10 min de suivi, la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre servi à 4 °C tendrait à être supérieure à celle mesurée dans l'espace de tête d'un verre servi à 20 °C. Cette tendance paraît cohérente, en effet, comme expliqué ci-dessus, les pertes en CO_2 dissous lors du service augmentent avec la température du champagne servi, ainsi le stock de CO_2 dissous restant en phase liquide après service et disponible à la désorption, diminue pour une température croissante (Tableau 32). Le CO_2 dissous s'épuiserait donc plus rapidement dans le cas d'un champagne servi à 20 °C que dans celui d'un champagne servi à 4 °C.

La modélisation mathématique de la phase de décroissance exponentielle de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête de verre a été réalisée à partir des données obtenues avec le CO_2-DLS à 4 °C et 20 °C (Figure 71). La quantité de CO_2 dissous après service a été dosée pour ces deux températures de service et comme expliqué en partie 9.2, ce paramètre a été pris en compte dans l'équation différentielle (9.19).

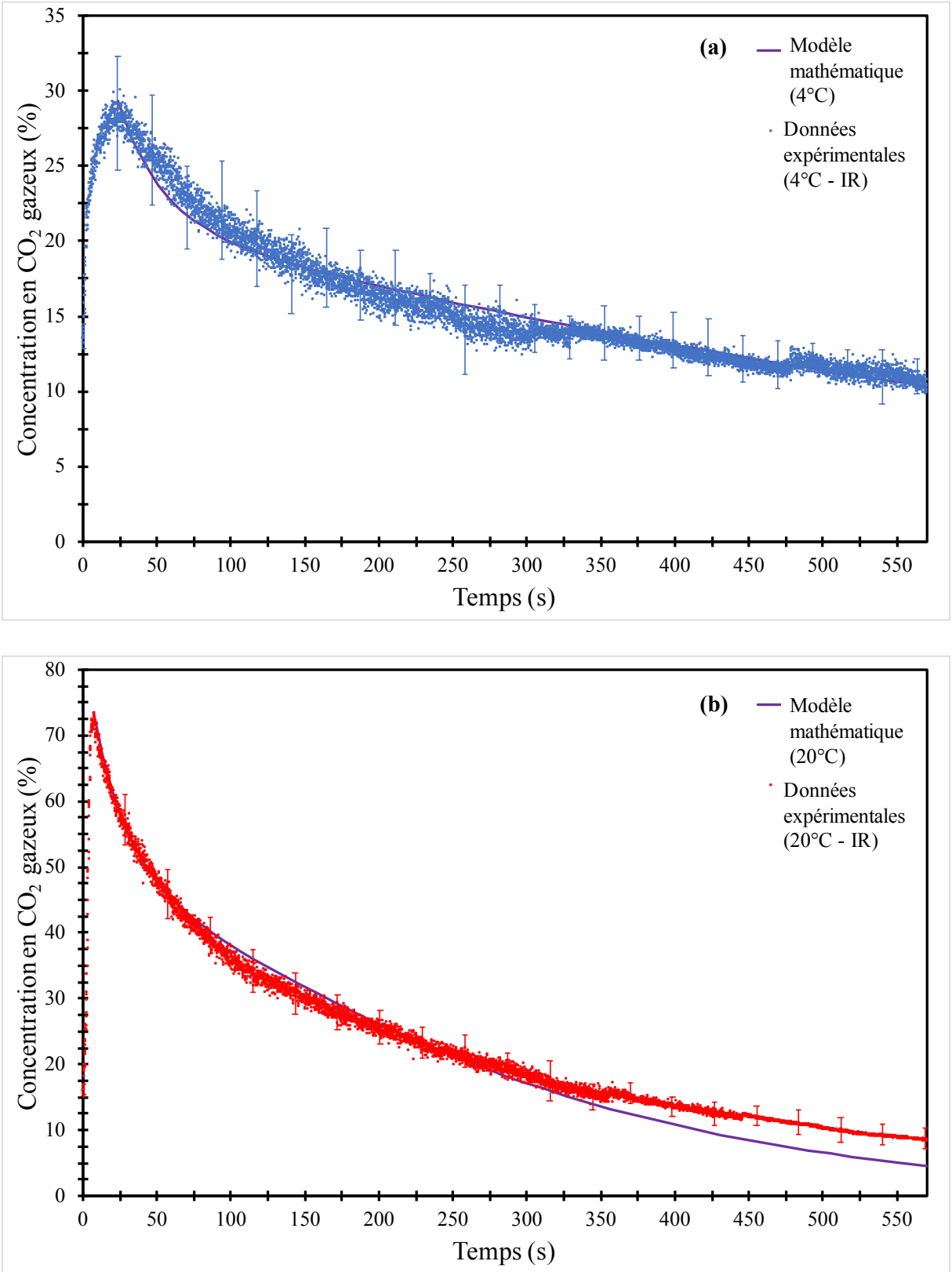

FIGURE 71 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne, durant 10 min suivant le début du processus de service (service de 100 mL de champagne en verres INAO, gravés avec 20 points d'impact), comparaison entre les données expérimentales et la modélisation mathématique. La température de service du champagne est de 4 °C pour le graphique (a) et de 20 °C pour le graphique (b). Les tirets correspondent aux données obtenues avec le CO_2-DLS, avec une fréquence d'acquisition égale à 13 Hz (acquisition réalisée avec la premier détecteur D1). Les courbes correspondent à la modélisation mathématique.

L'ajustement de la vitesse du flux convectif de l'air est similaire pour les deux températures, puisque pour 4 °C, le paramètres est ajusté à 1,9 mm/s et à 1,75 mm/s pour une température de 20 °C. L'épaisseur de la couche limite est quant à elle deux fois plus importante à 4 °C (14,7 µm) qu'à 20 °C (7,5 µm). Donc plus la température du champagne est basse plus la couche limite de diffusion est épaisse.

10.4.2 Suivis à différents niveaux sous le buvant, en verres INAO et en flûtes

Cette série d'expériences a été menée afin de comparer uniquement deux températures de service : 4 °C et 20 °C, pour 100 mL de champagne en verre INAO et en flûte. L'ensemble des suivis est réalisé selon la configuration de mesure de type balayage de l'espace de tête, en verre INAO et en verre type flûte. La mesure est réalisée à travers l'espace de tête du verre selon son plan de symétrie, pour différentes distances par rapport au buvant. Les trois pixels balayés par verre (Figure 63) sont définis dans le Tableau 28.

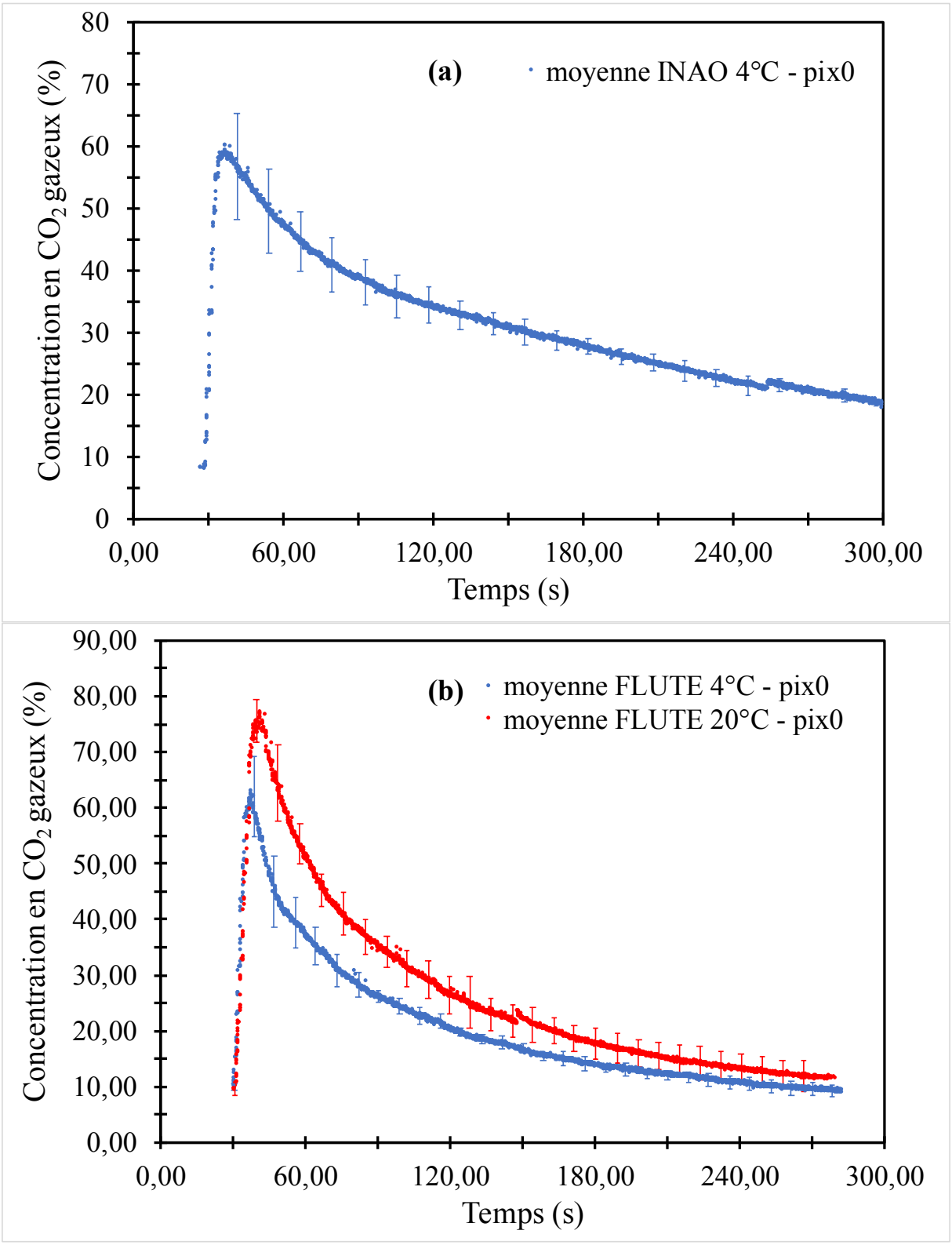

FIGURE 72 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne au pixel 0, durant 5 min suivant le début du processus de service. 100 mL de champagne sont servis en verres INAO (a) et en flûtes (b), gravés avec 20 points d'impact. La température de service du champagne est de 4 °C pour les données en bleu et de 20 °C pour les données en rouge. Les données sont obtenues avec le CO_2-DLS, avec une fréquence d'acquisition égale à 42 Hz et l'acquisition réalisée avec le second détecteur D2. (n=4 pour les services à 4 °C en verre INAO et n=3 pour ceux en flûte, n=6 pour les services à 20 °C en verre INAO et n=4 pour ceux en flûte.)

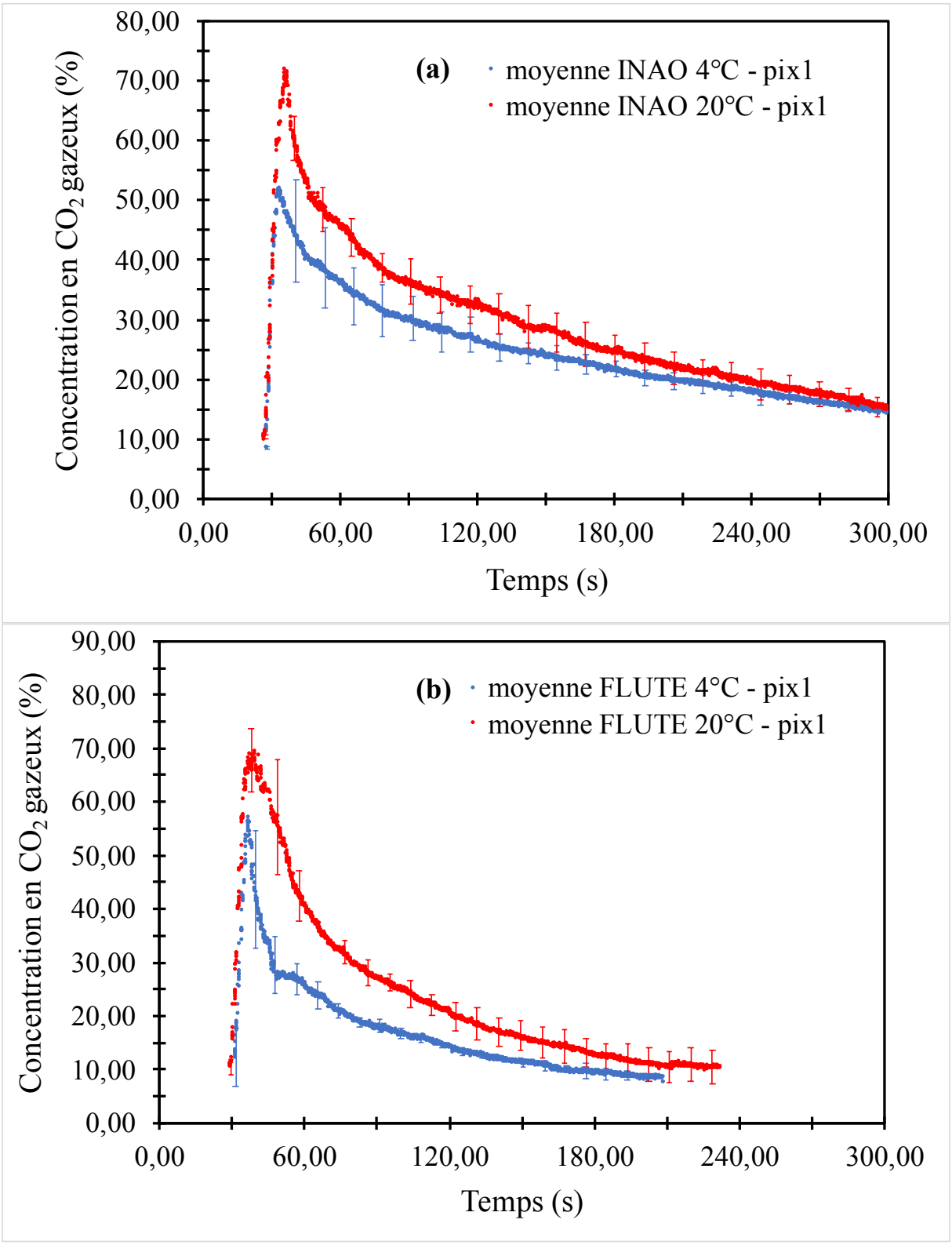

FIGURE 73 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne au pixel 1, durant 5 min suivant le début du processus de service. 100 mL de champagne sont servis en verres INAO (a) et en flûtes (b), gravés avec 20 points d'impact. La température de service du champagne est de 4 °C pour les données en bleu et de 20 °C pour les données en rouge. Les données sont obtenues avec le CO_2-DLS, avec une fréquence d'acquisition égale à 42 Hz et l'acquisition réalisée avec le second détecteur D2. (n=4 pour les services à 4 °C en verre INAO et n=3 pour ceux en flûte, n=6 pour les services à 20 °C en verre INAO et n=4 pour ceux en flûte.)

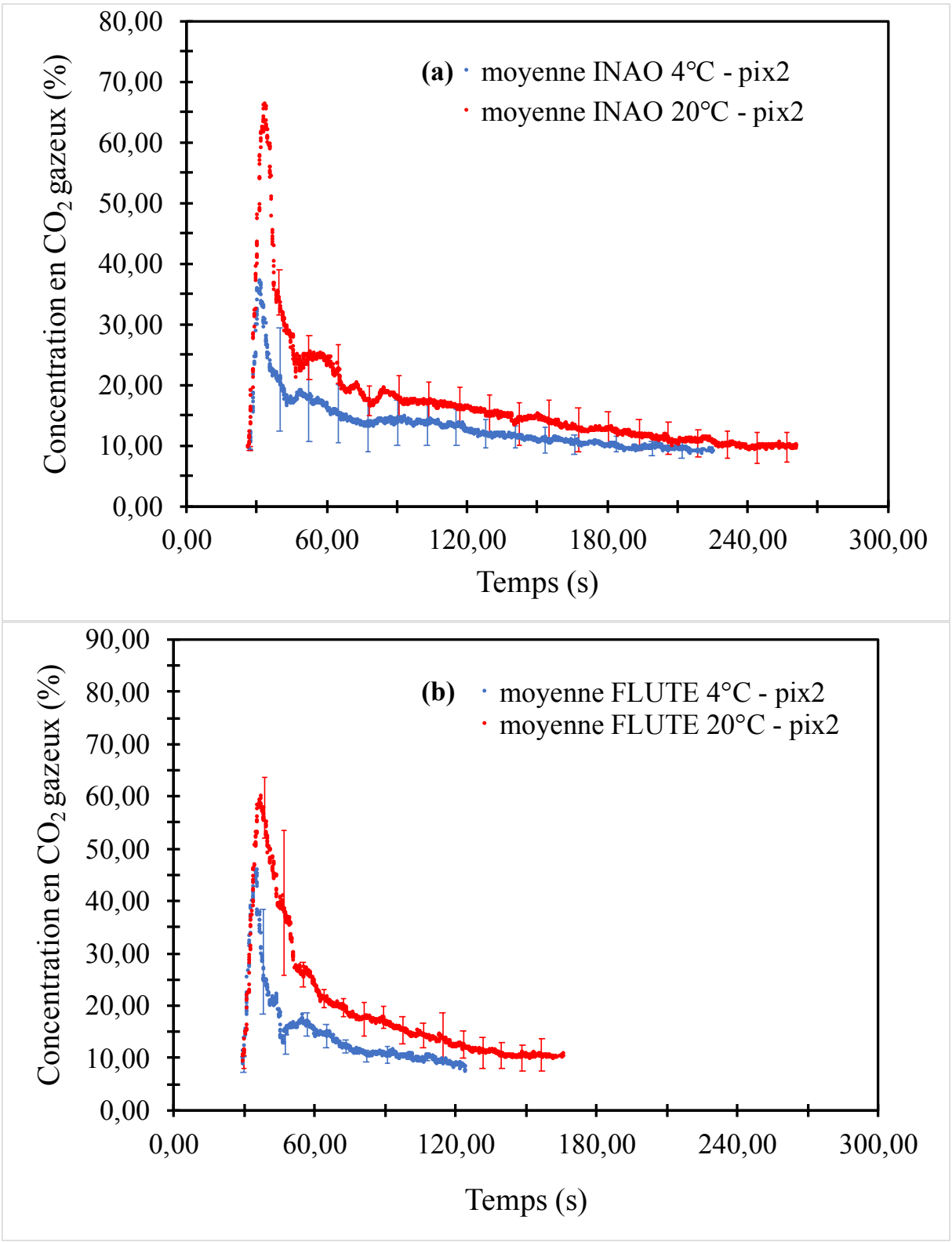

FIGURE 74 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne au pixel 2, durant 5 min suivant le début du processus de service. 100 mL de champagne sont servis en verres INAO (a) et en flûtes (b), gravés avec 20 points d'impact. La température de service du champagne est de 4 °C pour les données en bleu et de 20 °C pour les données en rouge. Les données sont obtenues avec le CO_2-DLS, avec une fréquence d'acquisition égale à 42 Hz et l'acquisition réalisée avec le second détecteur D2. (n=4 pour les services à 4 °C en verre INAO et n=3 pour ceux en flûte, n=6 pour les services à 20 °C en verre INAO et n=4 pour ceux en flûte.)

Les résultats des mesures sont présentés en Figures 72, 73 et 74. Elles présentent la concentration en CO_2 gazeux mesurée en temps réel, dans l'espace de tête de verres INAO et de flûtes pendant environ 5 minutes suivant le service du champagne aux deux températures de service définies : 4 °C et 20 °C. Les graphiques 72(a), 73(a) et 74(a) correspondent aux suivis réalisés aux pix 0, 1 et 2 respectivement, en verre INAO tandis que les graphiques 72(b), 73(b) et 74(b) à ceux réalisés aux pix 0, 1 et 2 respectivement, en flûte. En Figure 72(a), seule la moyenne des suivis réalisés à 4 °C est présentée, en effet la mesure a été réalisée à 2,5 cm au-dessus de la surface du champagne servi à 20 °C, et a été gênée par la formation de mousse importante lors des services.

La concentration en CO_2 gazeux en fin de service, mesurée par le CO_2-DLS, est fortement dépendante de la température de service du champagne. Globalement, si l'on compare pixel par pixel, quelque soit la forme du verre étudié, la concentration en CO_2 gazeux en fin de service est significativement plus importante dans l'espace de tête de verres servis à 20 °C qu'à 4 °C (Tableau 33).

Tableau 33 – Concentrations moyennes en CO_2 gazeux mesurées en fin de service pour les différentes modalités en fonction du pixel balayé. Les tests statistiques sont réalisés séparément pour les services en verre INAO et ceux en flûte afin de tester l'impact de la température de service.

Verre	Température (°C)	N du pixel	Concentration moyenne en CO_2 gazeux en fin de service (%)	test de Student's p-value (5 %)
INAO	4 °C	0	50,5	B
		1	47,2	B
		2	22,4	C
	20 °C	0	74,2	A
		1	60,0	B
		2	33,9	C
Flûte	4 °C	0	59,2	B
		1	37,8	C
		2	20,6	D
	20 °C	0	73,6	A
		1	52,4	B
		2	33,0	C

Comme précédemment, plus la température du champagne est élevée, plus le flux de CO_2 gazeux se désorbant de la phase liquide est important et plus les pertes en CO_2 dissous au service sont élevées. La concentration en CO_2 dissous en bouteille a été déterminée chimiquement (méthode en partie 6.3.1) et est égale à $9{,}9 \pm 0{,}1\,\mathrm{g\,L^{-1}}$. Les concentrations initiales en CO_2 dissous après versement de 100 mL de champagne à 20 °C et à 4 °C ont aussi été mesurées (méthode en partie 6.3.2), pour un service soit en verre INAO soit en flûte (Tableau 34).

Tableau 34 – Quantité de CO_2 dissous et pertes au service en fonction de la température et de la forme du verre.

Verre	Vol. (mL)	Température de service (°C)	Quantité intiale moy. de CO_2 dissous (g/L)	Pertes au service (g/L)	Volume de CO_2 (cm^3)
INAO	100	4	7,7 ± 0,2	2,2	119
		20	5,9 ± 0,2	4,0	220
Flûte	100	4	7,3 ± 0,2	2,6	143
		20	5,6 ± 0,2	4,3	234

Ainsi dans le cas d'un service en verre INAO (Tableau 34), une perte en CO_2 dissous de 4 g/L a été mise en évidence lors de l'étape du service d'un champagne à 20 °C contre seulement 2,2 g/L dans le cas d'un champagne à 4 °C. Tout comme précédemment un volume distinct de CO_2 gazeux désorbant de la phase liquide peut alors être calculé et pour un volume de champagne de 100 mL, le volume de CO_2 gazeux désorbant de la phase liquide et envahissant progressivement l'espace de tête du verre est de 120 cm^3 à 4 °C contre 220 cm^3 pour un champagne servi à 20 °C. Cette tendance a déjà été mise en évidence en partie 10.4.1 et les volumes de CO_2 gazeux calculés étaient proches.

Dans le cas d'un service en flûte (Tableau 34), la perte en CO_2 dissous au service est de 4,3 g/L à 20 °C ce qui correspond à un volume de CO_2 gazeux désorbant de 234 cm3. Dans le cas du champagne à 4 °C, la perte est de 2,6 g/L soit 143 cm3 de CO_2 gazeux. Pour une même température, les volumes de CO_2 gazeux calculés dans le cas d'un service en flûte sont proches de ceux calculés pour un service en verre INAO.

Les Figures 73(a) (pix 1) et74(a) (pix 2) permettent aussi de mettre en évidence que les deux températures se confondent plus rapidement à 1,5 cm et à 0,5 cm en-dessous du buvant en verre INAO qu'aux mêmes niveaux en flûte (Figures 72(b) (pix 0) et 74(b) (pix 2)). En effet, il n'y a plus de différences significatives entre les concentrations en CO_2 gazeux mesurées pour un service à 4 °C et pour un service à 20 °C, 90 s après le début de l'enregistrement au pix 1 et après 57 s au pix 2, dans le cas du verre INAO. En revanche, dans le cas de la flûte, c'est après 120 s que les concentrations en CO_2 gazeux ne se distinguent plus significativement, aux pixels 0 et 2.

Enfin, qu'il s'agisse de la flûte ou du verre INAO, les données enregistrées par le CO_2-DLS mettent en évidence que plus la mesure est proche du buvant, plus les concentrations en CO_2 gazeux sont faibles. L'espace de tête de ces deux formes de verres n'est donc pas homogène quelque soit la température de service testée.

10.4.3 Résumé

La mesure précise du CO_2 gazeux par le CO_2-DLS a permis de caractériser la désorption du CO_2 en fonction de la température et de démontrer l'impact direct de la tempé-

rature sur la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête de verres de champagne pendant le service et dans les premiers instants qui le suivent. Le modèle mathématique de la décroissance exponentielle sur ces données a mis en évidence le fait que plus la température du champagne est basse plus la couche limite de diffusion est épaisse.

D'après les travaux de Liger-Belair et al. [2012a] plus la température du champagne est élevée plus la vitesse des flux à l'origine du mélange de la phase liquide est élevée, plus l'épaisseur de la couche limite de diffusion est mince. Or plus la température du champagne est élevée, plus l'effervescence est importante (bulles plus grosses et remontant plus rapidement à la surface) ce qui implique une agitation du liquide plus importante (Liger-Belair et al. [2012b]) et donc une épaisseur de la couche limite de diffusion plus mince.

La tendance selon laquelle plus la température de service du champagne est élevée plus le volume de CO_2 gazeux issu de la désorption du gaz est important, et ce quelque soit la forme du verre (verre INAO ou flûte) ou le niveau auquel la mesure est réalisée, est aussi cohérente avec de précédents travaux de Liger-Belair et al. [2012b] qui mettaient en évidence le fait que plus la température du champagne est élevée, plus le flux de CO_2 gazeux se désorbant de la phase liquide est important.

Enfin, McMahon et al. [2017] ont établi dans leurs travaux l'existence d'une relation entre la carbonatation et la libération d'arômes. En effet, le CO_2 favorise la volatilisation de composés aromatiques (Pozo-Bayón et al. [2009], Saint-Eve et al. [2010]). De plus, des travaux menés sur des vins tranquilles, ont été réalisés afin d'évaluer (pas uniquement olfactivement) l'impact de la température de service sur des attributs sensoriels essentiels (Ross and Weller [2008]). Ces travaux ont, notamment, mis en évidence que plus la température d'un vin blanc ou d'un vin rouge est basse, plus l'intensité aromatique globale diminue. Alors, une température de dégustation élevée pourrait favoriser l'intensité aromatique. Cependant, le CO_2 active aussi des sensations d'irritation, de piquant, de picotement,... (Chen et al. [1997], Sdravou et al. [2012], Pelchat et al. [2014]) et interfère avec la perception rétro-nasale (Lawless and Heymann [2010]). Donc, la température de service apparaît comme un paramètre clé de la dégustation particulièrement intéressant à étudier dans le but de mieux comprendre son impact sur la dégustation du champagne.

De plus, précédemment, nous avons mis en évidence que plus la température de service est élevée plus l'espace de tête au-dessus de la surface du champagne est concentré en vapeurs d'éthanol. Il serait donc intéressant d'étudier l'existence ou non d'une corrélation entre la concentration en vapeurs d'éthanol et celle en CO_2.

10.5 Le niveau de la mesure

Au vu des précédents résultats discutés, l'impact de la hauteur de la mesure a été mis en évidence à plusieurs reprises et donc l'homogénéité de l'espace de tête supposée notamment dans le modèle de décroissance exponentielle de la concentration en CO_2 n'est pas vérifiée.

10.5.1 Mise en évidence d'un gradient de CO_2 gazeux dans l'espace de tête des verres en flûte et en verre INAO : service à 4 °C

Cet ensemble d'essais a été mené afin de comparer différents niveaux de mesures dans l'espace de tête de verres de champagne servis à 4 °C. Pour cela, 100 mL de champagne sont servis en verre INAO et en flûte aux conditions d'effervescence identiques (20 points d'impact). Les suivis sont réalisés dans la configuration de mesure de type balayage. La mesure est réalisée à travers l'espace de tête du verre selon son plan de symétrie, pour trois pixels par verre définis tels qu'énoncé plus haut (Tableau 28).

Les données expérimentales correspondant aux mesures de la concentration en CO_2 gazeux réalisées par le CO_2-DLS pour une température de service de 4 °C et les résolutions de l'équation différentielle modélisant la phase de décroissance exponentielle, sont présentées en Figure 75. Les valeurs ajustées de la vitesse du flux convectif de l'air (u) et de l'épaisseur de la couche limite (e) sont présentées dans le Tableau 35.

Tableau 35 – Valeurs des paramètres ajustés lors de la résolution de l'équation différentielle modélisant la phase de décroissance exponentielle décrite par la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête de verre INAO et flûte, pour une température de service de 4 °C.

Verre	N du pixel	Distance entre le point de mesure et le buvant du verre (cm)	u (mm/s)	e µm
INAO	0	2,5	1,75	7,5
	1	1,5	2,6	5,45
	2	0,5	6,7	5,05
Flûte	0	1,5	3,9	2,18
	1	1	6,5	1,95
	2	0,5	12,8	1,73

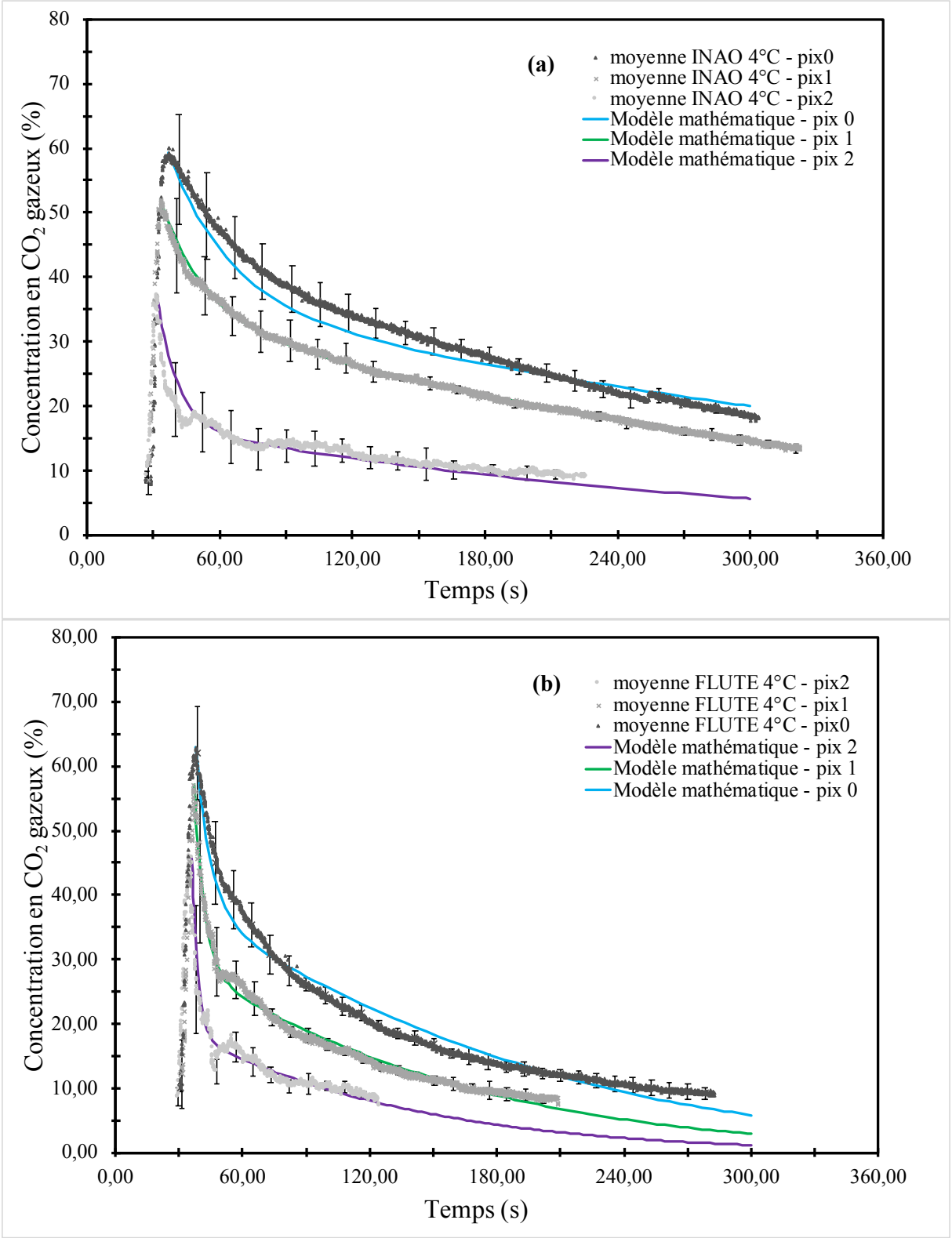

FIGURE 75 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne, durant 5 min suivant le début du processus de service, aux trois pixels définis pour chaque verre, service de 100 mL de champagne à 4 °C en verres gravés avec 20 points d'impact : comparaison entre les données expérimentales et la modélisation mathématique. Suivis réalisés en verre INAO (n=4) pour le graphique (a) et en flûte (n=3) pour le graphique (b). Les points correspondent aux données obtenues avec le CO_2-DLS, avec une fréquence d'acquisition égale à 42 Hz. Les courbes correspondent à la modélisation mathématique.

La Figure 71, permet de mettre en évidence des différences significatives pendant les trois premières minutes entre les concentrations en CO_2 gazeux mesurées aux trois pixels définis dans l'espace de tête de la flûte (Tableau 36). Par ailleurs, en verre INAO, des différences significatives sont observées pendant les quatre premières minutes de suivi, entre les pixels 0 et 2 et les pixels 1 et 2 (Tableau 36). En effet, les concentrations mesurées à 0,5 cm en dessous du buvant sont toujours significativement inférieures à celles retrouvées plus bas dans l'espace de tête du verre. Il est donc possible de conclure, pour des services en verre INAO ou en flûte, que plus la distance entre la surface du liquide et le niveau de la mesure est élevée plus la concentration en CO_2 gazeux mesurée diminue. Ce qui laisse supposer la présence d'un gradient de concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête des verres.

Tableau 36 – Analyse statistique (ANOVA à 1 facteur, avec test de Student) des jeux de données correspondant à l'impact de la hauteur de la mesure, pour des services à 4 °C. (P value fixée à 5 %).

Données CO_2-DLS	10 s	70 s	130 s	190 s	250 s
verre INAO - pix 0	AB	A	A	AB	A
verre INAO - pix 1	B	A	A	B	A
verre INAO - pix 2	C	B	B	C	A
flûte - pix 0	A	A	A	A	A
flûte - pix 1	B	B	B	A	
flûte - pix 2	C	C			

Les ajustements réalisés permettent ainsi de mettre en évidence que pour un service à 4 °C, la valeur de la vitesse du flux convectif de l'air (u) ajustée (Tableau 35) augmente avec la distance entre la surface du liquide et le niveau de la mesure, et ce qu'il s'agisse du verre INAO ou de la flûte. Cela ne paraît pas cohérent puisque les valeurs devraient être identiques pour chaque pixel balayé. En revanche, assez logiquement, la valeur de l'épaisseur de la couche limite (e) varie peu, selon le pixel balayé pour un même verre, puisqu'elle est en moyenne de $6{,}0 \pm 1{,}3$ µm pour le service en verre INAO et de $2{,}0 \pm 0{,}2$ µm pour le service en flûte. Ainsi, d'après les suivis obtenus, plus la mesure est proche du buvant du verre plus les perturbations dues à l'air ambiant sont importantes. Et il peut être supposé que ce phénomène entre en jeu dans la mise en place d'un gradient de concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête des verres INAO et flûtes (Figures 72, 73, 74). Cependant, le modèle mathématique de la décroissance exponentielle est basée sur le principe que l'espace de tête est homogène, les valeurs des paramètres obtenues après ajustement sont donc à remettre en cause. De plus, la vitesse du flux convectif de l'air apparaît comme un paramètre qui devrait être plus contraint.

10.5.2 Mise en évidence du gradient de CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre de champagner servi à 20 °C

En Figure 76 sont présentées les données obtenues lors des suivis de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête de verres INAO (20 points d'impact) servis de 100 mL de champagne. Les suivis ont été réalisés dans le cadre de deux séries d'essais différents mais sur le même champagne (2 lots différents). Il s'agit ici de comparer deux niveaux de mesure différents : 0,5 cm en dessous du buvant et 2 cm en dessous du buvant. Les résolutions de l'équation différentielle (9.19) modélisant la phase de décroissance exponentielle ont été réalisées pour les deux hauteurs et sont présentées en Figure 76.

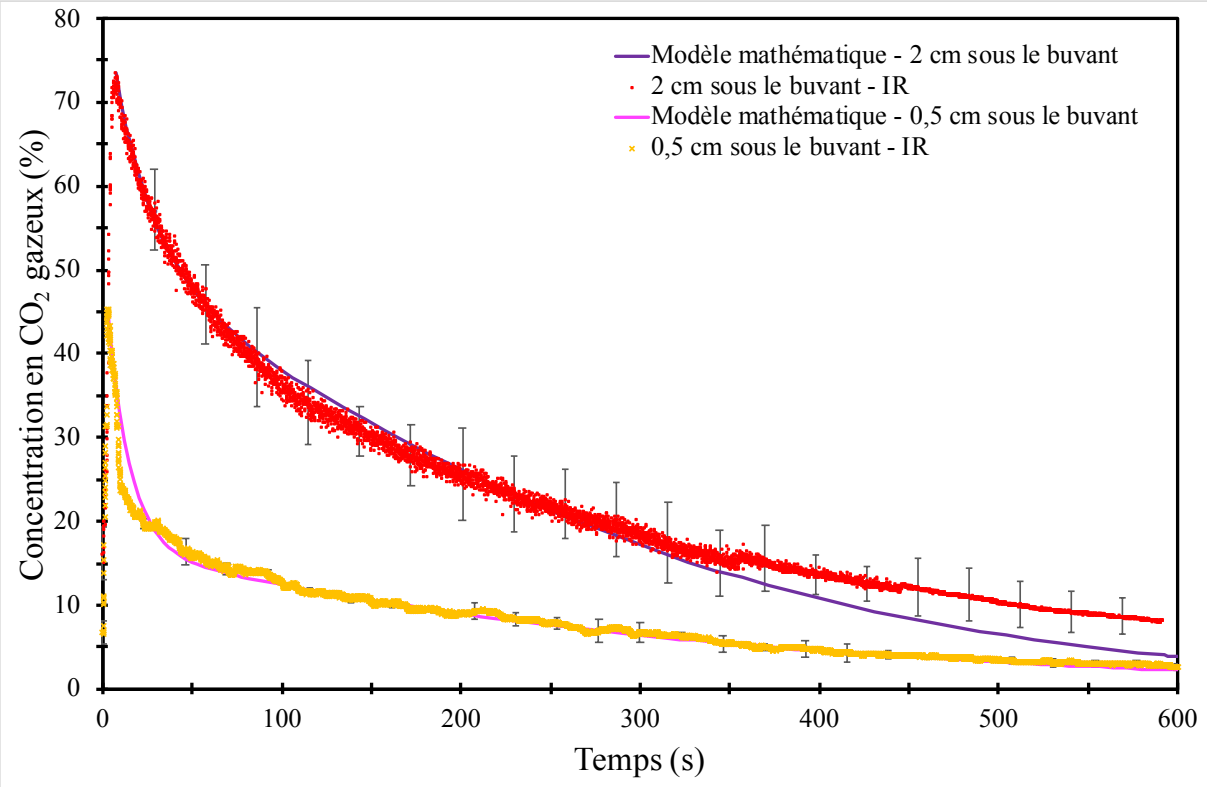

FIGURE 76 – Evolution de la concentration en CO_2 gazeux (%) dans l'espace de tête d'un verre de champagne (verres INAO, 20 points d'impact), durant 10 min suivant le début du processus de service du champagne (100 mL à 20 °C) : comparaison entre les données expérimentales et la modélisation mathématique. Suivis réalisés en verre INAO à 0,5 cm sous le buvant du verre (n=4) et 2 cm sous le buvant du verre (n=4). Les ronds et les triangles correspondent aux données obtenues avec le CO_2-DLS, avec une fréquence d'acquisition égale à 42 Hz (0,5 cm en dessous du buvant) et 13 Hz (2 cm en dessous du buvant). Les courbes correspondent à la modélisation mathématique.

La Figure 76 permet de mettre en évidence deux suivis distincts en fonction de la hauteur à laquelle la mesure est réalisée. En effet, ces deux suivis moyens se distinguent de manière significative (Tableau 37) durant les 10 min de suivi. A nouveau, il peut être noté qu'à 20 °C plus la mesure réalisée est proche de la surface du liquide plus l'espace de tête est concentré en CO_2 gazeux.

Tableau 37 – Analyse statistique (ANOVA à 1 facteur, avec test de Student) des jeux de données correspondant à l'impact de la hauteur de la mesure par rapport au buvant, pour des services à 20 °C en verre INAO. (P value fixée à 5 %).

Données CO_2-DLS	10 s	70 s	130 s	SI190s	250 s	310 s	370 s	430 s	490 s	550 s
0,5 cm	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
2 cm	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

La résolution de l'équation différentielle modélisant la phase de décroissance exponentielle des deux suivis moyens (Figure 76) et l'ajustement des deux paramètres, flux convectif de l'air (u) et épaisseur de la couche limite (e), indiqueraient, à nouveau, que plus la distance entre le buvant du verre et la prise de mesure est faible plus la valeur ajustée du flux convectif de l'air est importante. A 2 cm en dessous du buvant u est égale à 5,1 mm/s contre 1,75 mm/s à 0,5 cm en dessous du buvant. Cependant, les valeurs ajustées du flux convectif de l'air devraient être proches puisque celui-ci s'applique au buvant du verre et ce quel que soit le niveau de la mesure. Il est important de noter aussi que l'épaisseur de la couche limite voit sa valeur varier selon le suivi considéré (7,5 µm à 2 cm sous le buvant et 11,5 µm à 0,5 cm sous le buvant). A nouveau, le modèle mathématique de décroissance exponentielle repose sur le critère d'homogénéité de l'espace de tête du verre, les valeurs ajustées obtenues sont donc faussées.

10.5.3 Résumé

En résumé, il a été mis en évidence par les mesures réalisées avec le CO_2-DLS que pour une température de service de 4 °C comme de 20 °C, l'espace de tête n'est pas homogène. Plus la mesure est proche du buvant du verre plus les concentration en CO_2 sont faibles quelque soit la température. La mise en place d'un gradient de CO_2 gazeux dans l'espace de tête du verre pourrait s'expliquer par la différence de densité connue entre le CO_2 gazeux (1,8 g/L) et l'air ambiant (1,2 g/L). Enfin, plus on est proche de la surface du liquide moins les perturbations dues à l'air ambiant ont d'impact. C'est pourquoi il serait pertinent d'étayer le modèle mathématique de décroissance exponentielle établi, notamment en prenant en compte la mise en place d'une stratification de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête du verre au cours du temps.

11

Analyse sensorielle

L'analyse sensorielle est basée sur des méthodes permettant de mesurer des perceptions sensorielles. Il s'agit de percevoir un ou plusieurs attributs, de les identifier, les discerner, les évaluer voir les comparer. Dans le cadre de ces travaux, le but de l'analyse sensorielle est d'évaluer l'intensité de deux stimuli uniquement à l'aide de l'olfaction. Ces résultats correspondent à la "percetion par l'Homme", du CO_2 et de l'éthanol gazeux, et peuvent être comparés aux résultats expérimentaux obtenus avec le CO_2-DLS et la μGC.

11.1 Teneurs initiales en CO_2 dissous

Dans le cadre de l'étude sensorielle réalisée, ce sont 50 mL de champagne qui sont servis en verre INAO, à deux températures : 12 °C et 20 °C. Les dosages de CO_2 dissous ont donc été réalisés pour ces deux modalités (protocole présenté en partie 6.3.2), dans le cadre du stage de Charlotte Bereschel, étudiante en troisème année de licence biologie, cursus oenologie (URCA). Il a été mesuré une teneur de 10,1 ±0,1 g/L en bouteille (protocole en partie 6.3.1). Les données sont présentées dans le Tableau 38.

Tableau 38 – Teneur en CO_2 dissous après service de 50 mL de champagne en verre INAO gravés de 20 points d'impact, en fonction de la température de service.

Température de service	Teneur en CO_2 dissous (g/L)
20 °C	6,3 ± 0,5
12 °C	7,9 ± 0,3

Les teneurs en CO_2 dissous après service sont significativement inférieures à la teneur en CO_2 dissous mesurée en bouteille. La teneur en CO_2 dissous pour un service de 50 mL de champagne à 12 °C est significativement supérieure à celle mesurée dans 50 mL de champagne servis à 20 °C. Ces résultats sont en accord avec les résultats précédemment obtenus en partie 10.4 et dans la littérature (Liger-Belair et al. [2012b]). En effet, plus la température de service est basse plus les pertes en CO_2 dissous au service sont limitées.

11.2 Impact de la température de service sur la perception olfactive du CO_2 en phase gazeuse

L'impact de la température de service sur la perception de l'intensité du CO_2 gazeux dans l'espace de tête, au buvant, d'un verre INAO, a été étudié par le biais d'une analyse sensorielle. Il s'agissait de réaliser une cinétique de la concentration en CO_2 gazeux chaque minute à partir de la fin du service, pour deux températures de service différentes et déjà étudiées à l'aide du CO_2-DLS et de la μGC (10.4).

La statistique de test sur les valeurs observées ($F_{calculé}$) pour chaque temps d'évaluation de la concentration en CO_2 gazeux sont présentés dans le Tableau 39. Ces valeurs sont comparées aux statistiques de test de la table (F_{table}) qui est dépendant du nombre de degrés de liberté et du pourcentage de risque posé (Tableau 40).

Tableau 39 – Evaluation du CO_2 dans l'espace de tête du verre INAO : $F_{calculé}$ à chaque temps considéré après la fin du service.

Temps (min)	0	1	2	3	4	5
$F_{calculé}$	9,66	2,02	0,96	5,38	0,08	2,12

Tableau 40 – F_{table} pour un ddl de 1 et de 10, dans la table de Fisher-Snedecor

Risque α	F_{table}
5 %	4,96
10 %	3,29
15 %	2,43

Ainsi, au risque 5 % il est mis en évidence une différence significative entre l'intensité du CO_2 gazeux perçue dans l'espace de tête de verres servis à 12 °C et celle perçue dans l'espace de tête de verres servis à 20 °C, à T0 et à T3. Donc le CO_2 gazeux est perçu comme plus concentré dans l'espace de tête d'un verre servi à 20 °C que dans celui d'un verre servi à 12 °C en fin de service et 3 min après la fin du service.

La tendance selon laquelle l'espace de tête d'un verre servi à 20 °C est plus concentré en vapeur de CO_2 en fin de service et pendant les premières minutes seulement suivant le début du service, est en accord avec les résultats obtenus à l'aide des deux techniques combinées du CO_2-DLS et de la μGC (voir partie 10.4).

11.3 Impact de la température de service sur la perception olfactive de l'éthanol en phase gazeuse

Dans le cadre de cette même étude sensorielle, l'impact de la température de service sur la perception de l'intensité de l'éthanol gazeux dans l'espace de tête, au buvant, d'un verre INAO, a été aussi évalué. Il s'agissait de réaliser une cinétique de la concentration en éthanol gazeux chaque minute à partir de la fin du service, pour deux températures de service différentes et déjà étudiées à l'aide de la μGC (8.1).

Les $F_{calculé}$ pour chaque temps d'évaluation de la concentration en éthanol gazeux sont présentés dans le Tableau 41. Ces valeurs sont comparées aux F_{table} préséntés dans la partie précédente dans le Tableau 40.

Tableau 41 – Evaluation de l'éthanol dans l'espace de tête du verre INAO : $F_{calculé}$ à chaque temps considéré après la fin du service.

Temps (min)	0	1	2	3	4	5
$F_{calculé}$	4,68	3,16	4,62	5,81	0,02	0,39

Ainsi, au risque 5 % il est mis en évidence une différence significative entre l'intensité de l'éthanol gazeux perçue dans l'espace de tête de verres servis à 12 °C et celle perçue dans l'espace de tête de verres servis à 20 °C, à T3, au risque 10 % à T0 et T2 et au risque 15 % à T1. Ainsi, en fin de service et pendant 3 min après la fin du service, l'espace de tête d'un verre servi à 20 °C est perçu comme plus intensément concentré en vapeur d'éthanol que celui d'un verre servi 12 °C.

A nouveau, ces résultats sont en accord avec les données obtenues à l'aide de la μGC, selon lesquelles les concentrations en éthanol gazeux mesurées dans l'espace de tête d'un verre servi de 100 mL à 20 °C sont significativement supérieures à celles mesurées dans l'espace de tête d'un verre servi à 12 °C en fin de service et pendant 10 min après la fin du service.

Cependant l'impact de la hauteur par rapport à la surface du liquide a aussi été mis en évidence en partie 8.5 : plus la distance est réduite avec la surface du liquide plus la concentration en éthanol gazeux est élevée. Or dans le cadre de l'étude sensorielle ce sont non pas 100 mL de champagne qui ont été servis mais 50 mL, ce qui engendre une distance entre la surface du liquide et le buvant plus importante et par conséquent il est possible de supposer que la concentration en éthanol gazeux est moins importante et plus difficilement perceptible au nez (ce qui correspond aux retours obtenus de la part des panélistes participants à l'étude).

Conclusion et perspectives

Conclusion

Nous avons démontré dans ces travaux de thèse qu'étudier la désorption du CO_2 hors d'un vin de champagne est un axe de recherche très pertinent afin de mieux comprendre les mécanismes régissant le dégazage du CO_2. Nous avons aussi démontré qu'étudier l'évaporation de l'éthanol hors du champagne apparaît judicieux puisqu'il s'agit du composé organique volatile le plus concentré dans un vin de Champagne.

Afin de pouvoir étudier avec précision la cinétique de désorption du CO_2 hors d'un vin de champagne, en conditions de dégustation, nous avons établi qu'utiliser une technique de spectrométrie laser infrarouge serait le plus adéquate. En effet, il s'agit d'une technique de mesure directe, absolue et non-destructive permettant donc la mesure en conditions de dégustation.

Ces travaux relatent ainsi le développement d'un spectromètre laser infrarouge, le CO_2-DLS destiné à la mesure précise de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête de verres de champagne. Cet instrument est parfaitement adapté au milieu d'étude ciblé et donne des mesures très précises de l'évolution de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre de champagne et fait l'objet d'une publication (Moriaux et al. [2018a]). Ses mesures ont été validées par l'analyse de mélanges de gaz étalons et par un couplage à un instrument déjà utilisé auparavant, la μGC. Les mesures de la μGC donnent accès à un suivi moins résolu temporellement mais sont en parfait accord avec les données recueillies par le CO_2-DLS.

Un montage optique plus complexe a aussi été développé à partir du CO_2-DLS afin de réaliser le balayage de l'espace de tête d'un verre de champagne dans le but d'obtenir un suivi complet du nuage de CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre. A nouveau, les mesures obtenues, avec la configuration de type balayage, ont pu être validées par des mesures de mélanges de gaz étalons.

C'est donc un protocole adapté aux applications oenologiques qui a été développé et appliqué afin de mener différents tests visant à étudier l'impact de plusieurs paramètres de dégustation d'intérêt comme la température de service du champagne, la forme du verre, l'intensité d'effervescence ou le volume servi. Plusieurs séries de tests ont été menées et rapportées dans ce manuscrit, et une partie des résultats a pu faire l'objet d'une publication (Moriaux et al. [2018b]).

L'étude de l'impact de la température de service a permis d'établir différentes conclusions. Tout d'abord, plus la température de service est élevée plus l'espace de tête au-dessus de la surface du champagne est concentré en vapeurs d'éthanol. Ensuite, une tendance selon laquelle plus la température de service du champagne est élevée plus le volume de

CO_2 gazeux issu de la désorption du gaz est important, et ce quelle que soit la forme du verre (verre INAO ou flûte) ou le niveau auquel la mesure est réalisée, a aussi été mise en évidence. Il serait donc intéressant d'étudier l'existence ou non d'une corrélation entre la concentration en vapeurs d'éthanol et celle en CO_2.

L'intensité de l'effervescence apparaît aussi comme un paramètre ayant un impact direct sur les concentrations en vapeurs d'éthanol et en CO_2 gazeux mesurées dans l'espace de tête d'un verre de champagne. En effet, il a été démontré que plus l'effervescence est intense plus l'espace de tête du verre est concentré en vapeurs d'éthanol issues du champagne. En revanche, nos données de concentrations en CO_2 gazeux n'ont pas permis de distinguer les différents degrés d'effervescence en fin de service mais l'ont permis après cette étape. Nous avons constaté que plus l'intensité de l'effervescence est élevée dans un verre, plus le dégagement de CO_2 dans l'espace de tête du verre est élevé.

Il a aussi été montré que plus le volume de champagne servi est important, plus l'espace de tête du verre est réduit et, assez logiquement, plus celui-ci est concentré en vapeurs d'éthanol et en CO_2 gazeux.

Nous avons aussi pu mettre en évidence l'impact de la forme du verre sur la désorption du CO_2 et l'évaporation de l'éthanol. Plus précisément, la géométrie du verre impacte directement les concentrations en CO_2 et éthanol gazeux. Par exemple, concernant le CO_2 gazeux l'espace de tête le plus concentré est celui du verre INAO et le moins concentré est celui de la coupe, cependant il s'agit du contraire dans le cas de l'éthanol gazeux.

Enfin, nous avons constaté que plus la distance entre la prise de mesure et la surface du liquide est réduite plus les concentrations en éthanol gazeux et en CO_2 gazeux sont élevées. Ce qui nous a permis de conclure, pour la première fois, que l'espace de tête d'un verre (INAO et flûte) n'est pas homogène qu'il s'agisse de la concentration en CO_2 gazeux ou bien en vapeurs d'éthanol.

Le modèle mathématique basé sur le phénomène de diffusion et visant à modéliser la phase de décroissance exponentielle de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre une fois l'étape de service terminée a permis de discuter différents paramètres à partir des données expérimentales obtenues. Cependant celui-ci est basé sur le principe que les concentrations en CO_2 gazeux sont réparties de manière homogène dans l'espace de tête, le modèle demande donc à être étayé puisque le contraire a été prouvé par les résultats expérimentaux.

Pour finir, l'étude sensorielle menée afin d'étudier l'impact de la température de service sur l'intensité en CO_2 gazeux et celle en éthanol gazeux a donné des conclusions en accord avec les tendances mises en évidence d'un point de vue expérimental.

Perspectives

Les perspectives suite à ces travaux sont nombreuses puisqu'il en existe pour chaque axe développé dans ces travaux.

Tout d'abord d'un point de vue de l'étude de la désorption du CO_2 gazeux hors du champagne dans l'espace de tête du verre, nous avons mis en évidence que l'espace de tête du verre n'est pas homogène et qu'un gradient de CO_2 gazeux semble être mis en place rapidement. Afin de faire évoluer le CO_2-DLS, le but serait de réaliser des images complètes (45 pixels minimum) de l'espace de tête d'un verre. Pour cela la méthode utilisée de balayage complet d'une raie et le traitement des données présenté dans ces travaux serait inaproprié. En effet, les données générées par ce traitement sont très volumineuses et le traitement est très long. La méthode doit donc être modifiée afin de mesurer par exemple la profondeur de la raie de CO_2 choisie pour l'étude par spectrométrie. Cette méthode requiert en revanche l'utilisation d'une ligne de base et d'avoir recours à une calibration en amont reliant la profondeur du pic à la concentration en CO_2 gazeux. Chaque verre est unique et les pixels balayés dans un verre sont tous différents. De plus, l'asservissement du laser et les conditions externes (lumière notamment) peuvent aussi avoir un impact sur le signal. Donc, l'enregistrement d'une ligne de base pour chaque pixel et pour chaque verre serait une étape très fastidieuse dont il vaut mieux s'affranchir. Ainsi, il serait possible d'utiliser une méthode ayant recours à la modulation de fréquence, qui permet de s'affranchir de l'enregistrement d'une ligne de base mais pas d'une étape de calibration. Les données enregistrées seraient moins conséquentes et le traitement plus rapide, donc il serait possible de réaliser des suivis d'images en temps réel.

Technologiquement, il serait aussi possible de remplacer les couples de miroirs galvanométriques par des micro-miroirs, sous forme de plaques, contrôlés individuellement. Cette technologie permettrait le balayage de manière plus rapide afin de reformer une image de l'espace de tête du verre.

Afin d'étudier maintenant précisément l'évolution de la concentration en vapeurs d'éthanol au cours du temps dans l'espace de tête d'un verre, il serait très intéressant de développer un spectromètre laser infrarouge, sur le modèle du CO_2-DLS, mais cette fois destiné à la mesure de l'éthanol gazeux. La majeure adaptation serait le changement de la source laser qui devrait émettre soit à 3,3 µm soit à 9,1 µm afin de permettre la détection et la quantification de l'éthanol. Une source laser émettant à 9,1 µm correspondrait à un laser à cascade quantique, cependant à cette longueur longueur d'onde le verre absorberait totalement le rayonnement. Une source laser émettant à 3,3 µm serait soit un laser ICL (Interband Cascade Laser), généralement peu puissant et couteux, soit un OPO

(Oscillateur Paramétrique Optique) qui est un système optiquement plus complexe. Le meilleur choix est encore en cours de discussion.

Du point de vue des applications oenologiques possibles avec le CO_2-DLS, il en existe autant que de paramètres à décliner afin d'en tester l'impact sur la désorption du CO_2. Par exemple, nous pourrions étudier l'impact de l'âge du champagne ou de son dosage et donc de sa viscosité,... sur le dégazage du CO_2. Certaines applications nécessiteraient néanmoins des adaptations au niveau de l'installation ou du protocole. Par exemple, l'impact de l'agitation du verre, "geste de l'oenologue", n'a pas encore été étudié. Cependant afin d'être dans des conditions répétables en restant au plus proche des conditions de dégustation, l'installation nécessiterait entre autre l'ajout d'un plateau tournant qui mimerait le geste d'agitation du verre, et la mesure à ce stade ne pourrait être réalisée qu'au-dessus du buvant du verre.

Il serait aussi très pertinent de multiplier les analyses sensorielles afin de pouvoir comparer et peut être corréler les résultats expérimentaux à ceux obtenus par la perception sensorielle humaine.

Enfin, nous avons démontré dans ces travaux que l'espace de tête d'un verre de champagne n'apparaît pas homogène en CO_2 gazeux, le modèle mathématique visant à modéliser la phase de décroissance exponentielle que décrit la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête d'un verre après service doit donc être modifié. En effet, la mise en place d'un gradient de CO_2 gazeux doit être pris en compte dans le modèle mathématique.

Pour finir, le CO_2-DLS permettant l'accès au suivi de la concentration en CO_2 gazeux pendant la phase de service, il serait pertinent de mettre en place un modèle mathématique visant à décrire cette rampe d'enrichissement rapide de la concentration en CO_2 gazeux dans l'espace de tête du verre, afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et expliquant la désorption du CO_2 durant cette étape. Les données obtenues dans ces travaux pourront être utilisées et valorisées.

Publications et communications

Articles de revues scientifiques :

- Moriaux, A.-L., Vallon, R., Cilindre, C., Parvitte, B., Liger-Belair, G., & Zeninari, V. (2018). Development and validation of a diode laser sensor for gas-phase CO_2 monitoring above champagne and sparkling wines. Sensors and Actuators B : Chemical, 257, 745–752. http ://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.165
- Moriaux, A., Vallon, R., Parvitte, B., Zeninari, V., Liger-Belair, G., & Cilindre, C. (2018). Monitoring gas-phase CO_2 in the headspace of champagne glasses through combined diode laser spectrometry and micro-gas chromatography analysis. Food Chemistry, 264, 255–262. http ://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.094

Communication orale lors d'un congrès international :

- Moriaux, A., Vallon, R., Parvitte, B., Zeninari, V., Liger-Belair, G., & Cilindre, C. Monitoring gas-phase CO_2 in the headspace of champagne glasses through combined diode laser spectrometry and micro-gas chromatography analysis. IVAS, Juin 2017 (Salamanca, Espagne).

Communications par poster lors de congrès internationaux :

- Moriaux, A., Vallon, R., Chalumeau, A., Cilindre, C., Liger-Belair, G., Parvitte, B., & Zeninari, V. CO_2 measurements above sparkling liquids by diode laser spectrometry : applications to champagne wines. ASA-HITRAN, Août 2016 (Reims, France).
- Moriaux, A., Vallon, R., Cilindre, C., Liger-Belair, G., Parvitte, B., & Zeninari, V. Developments of a diode laser spectrometer for CO_2 measurements above sparkling liquids and application to enology. FLAIR, Septembre 2016 (Aix-les-bains, France).
- Moriaux, A., Vallon, R., Cilindre, C., Parvitte, B., & Zeninari, V. Gaseous CO_2 measurements in the headspace of champagne glasses by diode laser spectrometry. WAC, Mars 2017 (Beaune, France).
- Moriaux, A., Vallon, R., Parvitte, B., Cilindre, C., Liger-Belair, G., & Zeninari, V. Applications of IR laser spectrometry to the monitoring of gaseous CO_2 in the headspace of champagne glasses. MICS, Mars 2018 (Strasbourg, France).
- Moriaux, A., Vallon, R., Parvitte, B., Cilindre, C., Liger-Belair, G., & Zeninari, V. Monitoring of gaseous CO_2 in the headspace of champagne glasses by infrared laser spectrometry. OSA-LACSEA, Juin 2018 (Orlando, Floride, Etats-Unis).
- Moriaux, A., Vallon, R., Cilindre, C., Parvitte, B., Liger-Belair, G., & Zeninari,

V. Latest developments of a laser-based spectrometer devoted to the monitoring of gaseous CO_2 for enological applications. OSA, Advanced Photonics Congress, Juillet 2018 (Zurich, Suisse).

- Moriaux, A., Vallon, R., Parvitte, B., Cilindre, C., Liger-Belair, G., & Zeninari, V. Development and improvement of a diode laser sensor dedicated to monitor gas-hase CO_2 above champagne glasses. FLAIR, Septembre 2018 (Assisi, Italie).

Communication par poster lors d'un congrès national :

- Moriaux, A., Vallon, R., Cilindre, C., Liger-Belair, G., Parvitte, B., & Zeninari, V. Développement d'un spectromètre à diode laser pour la mesure de CO_2 dans les applications à l'oenologie. PAMO-JSM, Juillet 2016 (Bordeaux, France).

Bibliographie

G.G. Agabaliantz. Bases scientifiques de la technologie des vins mousseux. *Bulletin de l'OIV.*, 36 :703–714, 1963.

H. Alexandre and M. Guilloux-Benatier. Yeast autolysis in sparkling wine - A review. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 12(2) :119–127, 2006. ISSN 13227130. doi : 10.1111/j.1755-0238.2006.tb00051.x.

E. Ali-Mattila and P. Lehtonen. Determination of carbon dioxide in alcoholic beverages by a modified EBC method. *Mitteilungen Klosterneuburg*, 52 :233–236, 2002.

T. Arakawa, K. Iitani, X. Wang, T. Kajiro, K. Toma, K. Yano, and K. Mitsubayashi. A sniffer-camera for imaging of ethanol vaporization from wine : the effect of wine glass shape. *The Analyst*, 140(8) :2881–2886, 2015. ISSN 0003-2654. doi : 10.1039/C4AN02390K.

G. T. Atanassov, R. C. Lima, R. B. R. Mesquita, A. O. S. S. Rangel, and I. V. Toth. Spectrophotometric determination of carbon dioxide and sulphur dioxide in wines by flow injection. *Analusis*, 28 :77–82, 2000. ISSN 03654877.

G. Autret, G. Liger-Belair, J. Nuzillard, M. Parmentier, A. D. De Montreynaud, P. Jeandet, B.-T. Doan, and J.-C. Beloeil. Use of magnetic resonance spectroscopy for the investigation of the CO_2 dissolved in champagne and sparkling wines : a nondestructive and unintrusive method. *Analytica Chimica Acta*, 535(1-2) :73–78, 2005. ISSN 00032670. doi : 10.1016/j.aca.2004.11.054.

T. Benoy, M. Lengden, D. Wilson, I. Armstrong, W. Johnstone, and G. Stewart. Measurement of CO_2 Concentration and Temperature in an Aero Engine Exhaust Plume Using Wavelength Modulation Spectroscopy(Submitted). *Ieee Sensors Journal*, 17(19) : 6409–6417, 2017. ISSN 1530437X. doi : 10.1109/JSEN.2017.2738333.

L. Blanchard, T. Tominaga, and D. Dubourdieu. Formation of furfurylthiol exhibiting a strong coffee aroma during oak barrel fermentation from furfural released by toasted staves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(10) :4833–4835, 2001. ISSN 00218561. doi : 10.1021/jf010539w.

F. Bonal. *Le livre d'or du champagne*. Editions du Grand-Pont, J.-P. Laubscher, 1984. ISBN 2881480012, 9782881480010.

D. A. Bonhommeau, A. Perret, J.-M. Nuzillard, C. Cilindre, T. Cours, A. Alijah, and G. Liger-Belair. Unveiling the interplay between diffusing CO_2 and ethanol molecules in champagne wines by classical molecular dynamics and 13C NMR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(24) :4232–4237, 2014. ISSN 1948-7185. doi : 10.1021/jz502025e.

J. Bosch-Fusté, M. Riu-Aumatell, J. M. Guadayol, J. Caixach, E. López-Tamames, and S. Buxaderas. Volatile profiles of sparkling wines obtained by three extraction methods and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis. *Food Chemistry*, 105 (1) :428–435, 2007. ISSN 03088146. doi : 10.1016/j.foodchem.2006.12.053.

M. Brajkovich, N. Tibbits, G. Peron, C. M. Lund, S. I. Dykes, P. A. Kilmartin, and L. Nicolau. Effect of screwcap and cork closures on SO_2 levels and aromas in a Sauvignon Blanc wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(26) :10006–10011, 2005. ISSN 00218561. doi : 10.1021/jf0512813.

S. Buxaderas and E. López-Tamames. *Sparkling wines : features and trends from tradition*, volume 66. 2012. ISBN 9780123945976. doi : 10.1016/B978-0-12-394597-6.00001-X.

W. S. Cain and C. L. Murphy. Interaction between chemoreceptive modalities of odour and irritation. *Nature*, 284(20) :255–257, 1980. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/284255a0.

G. A. Calvert, M. J. Brammer, and S. D. Iversen. Crossmodal identification. *Trends in Cognitive Sciences*, 2(7) :247–253, 1998.

A. Calvo-López, O. Ymbern, D. Izquierdo, and J. Alonso-Chamarro. Low cost and compact analytical microsystem for carbon dioxide determination in production processes of wine and beer. *Analytica Chimica Acta*, 931 :64–69, 2016. ISSN 18734324. doi : 10.1016/j.aca.2016.05.010.

A. Jr. Caputi, M. Ueda, P. Walter, and T. Brown. Titrimetric determination of carbon dioxide in wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 21 :140–144, 1970.

E. Carstens, M. Iodi Carstens, J.-M. Dessirier, M. O'Mahony, C. T. Simons, M. Sudo, and S. Sudo. It hurts so good : Oral irritation by spices and carbonated drinks and the underlying neural mechanisms. *Food Quality and Preference*, 13(7-8) :431–443, 2002. ISSN 09503293. doi : 10.1016/S0950-3293(01)00067-2.

A. Cavazzana, M. Larsson, E. Hoffmann, T. Hummel, and A. Haehner. The vessel's shape influences the smell and taste of cola. *Food Quality and Preference*, 59 :8–13, 2017. ISSN 09503293. doi : 10.1016/j.foodqual.2017.01.014.

X. Chen, C. Belmonte, and H. P. Rang. Capsaicin and carbon dioxide act by distinct mechanisms on sensory nerve terminals in the cat cornea. *Pain*, 70 :23–29, 1997. ISSN 03043959. doi : 10.1016/S0304-3959(96)03256-3.

C. Cilindre, G. Liger-Belair, S. Villaume, P. Jeandet, and R. Marchal. Foaming properties of various Champagne wines depending on several parameters : Grape variety, aging, protein and CO_2 content. *Analytica Chimica Acta*, 660(1-2) :164–170, 2010. ISSN 00032670. doi : 10.1016/j.aca.2009.10.021.

C. Cilindre, A. Conreux, and G. Liger-Belair. Simultaneous monitoring of gaseous CO_2 and ethanol above champagne glasses via micro-gas chromatography (μGC). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(13) :7317–7323, 2011. ISSN 00218561. doi : 10.1021/jf200748t.

CIVC. Comité champagne, 2017. URL https://www.champagne.fr/.

R. Clark, R. Linforth, F. Bealin-kelly, and J. Hort. Effects of Ethanol, Carbonation and Hop Acids on Volatile Delivery in a Model Beer System. *Journal Of The Institute Of Brewing*, 117(1) :74–81, 2011. ISSN 00469750. doi : 10.1002/j.2050-0416.2011.tb00446.x.

M. A. Cliff. Influence of wine glass shape on perceived aroma and colour intensity in wines. *Journal of Wine Research*, 12(1) :39–46, 2001. doi : 10.1080/09571260120069741.

P. Comuzzo, Lara Tat, A. Tonizzo, and F. Battistutta. Yeast derivatives (extracts and autolysates) in winemaking : Release of volatile compounds and effects on wine aroma volatility. *Food Chemistry*, 99 :217–230, 2006. ISSN 03088146. doi : 10.1016/j.foodchem.2005.06.049.

B. C. Conde, S. Fuentes, M. Caron, D. Xiao, R. Collmann, and K. S. Howell. Development of a robotic and computer vision method to assess foam quality in sparkling wines. *Food Control*, 71 :383–392, 2017. ISSN 09567135. doi : 10.1016/j.foodcont.2016.07.020.

J. M. Cook, R. L. Karelitz, and D. E. Dalsis. Measurement of oxygen, nitrogen, and carbon dioxide in beverage headspace. *Journal of Chromatographic Science*, 23 :57–63, 1985.

C. Corsi, F. D'Amato, M. De Rosa, and G. Modugno. High-resolution measurements of line intensity, broadening and shift of CO_2 around 2 μm. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics*, 6(3) :327–332, 1999. ISSN 1434-6060. doi : 10.1007/s100530050316.

R. F. Curl and F. K. Tittel. Tunable infrared laser spectroscopy. In *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C : Phys. Chem.*, volume 98, pages 219–272. 2002. doi : 10.1039/B111194A.

C. De La Presa-Owens, P. Schlich, H. D. Davies, and A. Noble. Effect of methode champenoise process on aroma of four v. vinifera varieties. *American Journal of Enology and Viticulture*, 49 :289–294, 01 1998.

J. F. Delwiche and M. L. Pelchat. Influence of glass shape on wine aroma. *Journal of Sensory Studies*, 17(2002) :19–28, 2002. ISSN 0887-8250. doi : 10.1111/j.1745-459X.2002.tb00329.x.

J. M. Dessirier, C. T. Simons, M. I. Carstens, M. O'Mahony, and E. Carstens. Psychophysical and neurobiological evidence that the oral sensation elicited by carbonated water is of chemogenic origin. *Chemical senses*, 25(3) :277–284, 2000. ISSN 0379-864X. doi : 10.1093/chemse/25.3.277.

A. Dussaud. *Etude des propriétés de surface statiques et dynamiques de solutions alcooliques de protéines : application à la stabilité des mousses de boissons alcolisées*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires, 1993.

B. Duteurtre. *Le champagne, de la tradition à la science*. Lavoisier, 2016. ISBN 2743012722.

G. Etiope. Evaluation of a micro gas chromatographic technique for environmental analyses of CO_2 and C_1-C_6 alkanes. *Journal of Chromatography A*, 775 :243–249, 1997. ISSN 00219673. doi : 10.1016/S0021-9673(97)00297-5.

S. Fuentes, B. Condé, M. Caron, S. Needs, B. Tesselaar, J. Hollingworth, D. Fraser, R. Collmann, and K. Howell. What a robot can tell you about the quality of your sparkling wine : share a glass with FIZZeye-Robot. *Wine and Viticulture Journal*, 29 (4) :25–29, 2014.

G. M. Gibson, B. Sun, M. P. Edgar, D. B. Phillips, N. Hempler, G. T. Maker, G. P. A. Malcolm, and M. J. Padgett. Real-time imaging of methane gas leaks using a single-pixel camera. *Optics Express*, 25(4) :2998–3005, 2017. ISSN 23752548. doi : 10.1126/sciadv.1601782.

M. C. Goldner, M. C. Zamora, P. Di Leo Lira, H. Gianninoto, and A. Bandoni. Effect of Ethanol Level in the Perception of Aroma Attributes and the Detection of Volatile Compounds in Red Wine. *Journal of Sensory Studies*, 24(2) :243–257, 2009. ISSN 08878250. doi : 10.1111/j.1745-459X.2009.00208.x.

C. Gonzalez Viejo, S. Fuentes, G. Li, R. Collmann, B. Condé, and D. Torrico. Development of a robotic pourer constructed with ubiquitous materials, open hardware and sensors to assess beer foam quality using computer vision and pattern recognition algorithms : RoboBEER. *Food Research International*, 89 :504–513, 2016. ISSN 09639969. doi : 10.1016/j.foodres.2016.08.045.

C. Gonzalez Viejo, S. Fuentes, D. Torrico, K. Howell, and F. R. Dunshea. Assessment of beer quality based on foamability and chemical composition using computer vision algorithms, near infrared spectroscopy and machine learning algorithms. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, (February), 2017. ISSN 00225142. doi : 10.1002/jsfa.8506.

C. Gonzalez Viejo, S. Fuentes, K. Howell, D. Torrico, and F. R. Dunshea. Robotics and computer vision techniques combined with non-invasive consumer biometrics to assess quality traits from beer foamability using machine learning : A po-

tential for artificial intelligence applications. *Food Control*, pages 1–11, 2018. doi : 10.1007/s10750-005-0869-y.

B. G. Green. The effects of temperature and concentration on the perceived intensity and quality of carbonation. *Chemical Senses*, 17(4) :435–450, 1992. ISSN 0379-864X. doi : 10.1093/chemse/17.4.435.

L. Hewson. *Multimodal Interactions in a Carbonated Beverage System.* PhD thesis, University of Nottingham, 2008.

L. Hewson, T. Hollowood, S. Chandra, and J. Hort. Gustatory, olfactory and trigeminal interactions in a model carbonated beverage. *Chemosensory Perception*, 2 :94–107, 2009. ISSN 19365802. doi : 10.1007/s12078-009-9043-7.

G. D. Hirson, H. Heymann, and S. E. Ebeler. Equilibration time and glass shape effects on chemical and sensory properties of wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 63(4) :515–521, 2012. ISSN 0002-9254. doi : 10.5344/ajev.2012.11113.

T. Hummel, J. F. Delwiche, C. Schmidt, and K.-B Hüttenbrink. Effects of the form of glasses on the perception of wine flavors : a study in untrained subjects. *Appetite*, 41 (2) :197–202, 2003. ISSN 01956663. doi : 10.1016/S0195-6663(03)00082-5.

C. Ickes and K. Cadwallader. Effects of ethanol on flavor perception in alcoholic beverages. 10 :1–16, 12 2017.

F. P. Incropera, D. P. DeWitt, T. L. Bergman, and A. S. Lavine. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 2007. ISBN 9780471457282. doi : 10.1073/pnas.0703993104.

W. Johnstone, A.J. McGettrick, K. Duffin, A. Cheung, and G. Stewart. Tunable diode laser spectroscopy for industrial process applications : system characterization in conventional and new approaches. *Ieee Sensors Journal*, 8(7) :1079–1088, 2008. ISSN 1530-437X. doi : 10.1109/JSEN.2008.926168.

L. Joly, B. Parvitte, V. Zeninari, and G. Durry. Development of a compact CO_2 sensor open to the atmosphere and based on near-infrared laser technology at 2.68 μm. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 86(4) :743–748, 2007. ISSN 0946-2171. doi : 10.1007/s00340-006-2568-4.

S. F. Jones, G. M. Evans, and K. P. Galvin. Bubble nucleation from gas cavities — a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 80(1) :27–50, 1999. ISSN 00018686. doi : 10.1016/S0001-8686(98)00074-8.

E. S. King, R. L. Dunn, and H. Heymann. The influence of alcohol on the sensory perception of red wines. *Food Quality and Preference*, 28(1) :235–243, 2013. ISSN 09503293. doi : 10.1016/j.foodqual.2012.08.013.

L. M. J. Kooikans, N. A. M. Uitslag, M. S. Zahniser, D. D. Nelson, S. A. Montzka, and H. Chen. Continuous and high-precision atmospheric concentration measurements of COS, CO_2, CO and H_2O using a quantum cascade laser spectrometer (QCLS). *Atmos. Meas. Tech.*, 9 :5293–5314, 2016. doi : 10.1016/j.icarus.2008.03.023.

H. T. Lawless and H. Heymann. *Sensory Evaluation of Food : Principles and Practices. Second Edition*. Springer, 2010. ISBN 9781441964878. doi : 10.1007/978-1-4419-6488-5.

E. Le Barbé. *Creating and validating an aroma and flavor lexicon for the evaluation of sparkling wines*. PhD thesis, 2014.

E. Le Berre, B. Atanasova, D. Langlois, P. Etiévant, and T. Thomas-Danguin. Impact of ethanol on the perception of wine odorant mixtures. *Food Quality and Preference*, 18 (6) :901–908, 2007. ISSN 09503293. doi : 10.1016/j.foodqual.2007.02.004.

W. T. Lee and M. G. Devereux. Foaming in stout beers. *American Association of Physics Teachers*, 79(10) :991–998, 2011. ISSN 0002-9505. doi : 10.1119/1.3620416.

P. P. Leksrisompong, K. Lopetcharat, B. Guthrie, and M. A. Drake. Preference Mapping of Lemon Lime Carbonated Beverages with Regular and Diet Beverage Consumers. *Journal of Food Science*, 78(2) :320–328, 2013. ISSN 00221147. doi : 10.1111/1750-3841.12028.

G. Liger-Belair. The Physics and Chemistry behind the Bubbling Properties of Champagne and Sparkling Wines : A State-of-the-Art Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(8) :2788–2802, 2005. ISSN 0021-8561. doi : 10.1021/jf048259e.

G. Liger-Belair. Modeling the losses of dissolved CO_2 from laser-etched champagne glasses. *Journal of Physical Chemistry B*, 120(15) :3724–3734, 2016. ISSN 15205207. doi : 10.1021/acs.jpcb.6b01421.

G. Liger-Belair. Effervescence in champagne and sparkling wines : From grape harvest to bubble rise. *The European Physical Journal Special Topics*, 226(1) :3–116, 2017. ISSN 1951-6401. doi : 10.1140/epjst/e2017-02678-7.

G. Liger-Belair and G. Polidori. *Nouveau voyage au coeur d'une bulle de champagne*. Odile Jacob, 2015.

G. Liger-Belair, R. Marchal, and P. Jeandet. Close-up on bubble nucleation in a glass of champagne. *American Journal of Enology and Viticulture*, 53(2) :151–153, 2002. ISSN 00029254.

G. Liger-Belair, C. Voisin, and P. Jeandet. Modeling nonclassical heterogeneous bubble nucleation from cellulose fibers : application to bubbling in carbonated beverages. *The journal of physical chemistry. B*, 109(30) :14573–80, 2005. ISSN 1520-6106. doi : 10.1021/jp051650y.

G. Liger-Belair, M. Parmentier, and P. Jeandet. Modeling the kinetics of bubble nucleation in champagne and carbonated beverages. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(42) : 21145–21151, 2006. ISSN 15206106. doi : 10.1021/jp0640427.

G. Liger-Belair, F. Beaumont, P. Jeandet, and G. Polidori. Flow patterns of bubble nucleation sites (called fliers) freely floating in champagne glasses. *Langmuir*, 23(22) : 10976–10983, 2007a. ISSN 07437463. doi : 10.1021/la7017693.

G. Liger-Belair, J.-B. Religieux, S. Fohanno, M.-A. Vialatte, P. Jeandet, and G. Polidori. Visualization of mixing flow phenomena in champagne glasses under various glass-shape and engravement conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 :882–888, 2007b. ISSN 00218561. doi : 10.1021/jf062973+.

G. Liger-Belair, G. Polidori, and P. Jeandet. Recent advances in the science of champagne bubbles. *Chemical Society Reviews*, 37(11) :2361–2580, 2008. ISSN 0306-0012. doi : 10.1039/b717798b.

G. Liger-Belair, S. Villaume, C. Cilindre, and P. Jeandet. Kinetics of CO_2 fluxes outgassing from champagne glasses in tasting conditions : The role of temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(5) :1997–2003, 2009a.

G. Liger-Belair, S. Villaume, C. Cilindre, G. Polidori, and P. Jeandet. CO_2 Volume fluxes outgassing from champagne glasses in tasting conditions : Flute versus coupe. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(11) :4939–4947, 2009b. ISSN 0021-8561. doi : 10.1021/jf900804j.

G. Liger-Belair, M. Bourget, S. Villaume, P. Jeandet, H. Pron, and G. Polidori. On the Losses of Dissolved CO_2 during Champagne Serving. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(15) :8768–8775, 2010a. ISSN 0021-8561. doi : 10.1021/jf101239w.

G. Liger-Belair, S. Villaume, C. Cilindre, and P. Jeandet. CO_2 volume fluxes outgassing from champagne glasses : The impact of champagne ageing. *Analytica Chimica Acta*, 660(1-2) :29–34, 2010b. ISSN 00032670. doi : 10.1016/j.aca.2009.09.047.

G. Liger-Belair, F. Beaumont, M. Bourget, H. Pron, B. Parvitte, V. Zéninari, G. Polidori, and C. Cilindre. Carbon Dioxide and Ethanol Release from Champagne Glasses, Under Standard Tasting Conditions. *Advances in Food and Nutrition Research*, 67 :289–340, 2012a. ISSN 10434526. doi : 10.1016/B978-0-12-394598-3.00007-1.

G. Liger-Belair, M. Bourget, H. Pron, G. Polidori, and C. Cilindre. Monitoring gaseous CO_2 and ethanol above champagne glasses : Flute versus coupe, and the role of temperature. *PLoS ONE*, 7 :e30628, 2012b. ISSN 1932-6203. doi : 10.1371/journal.pone.0030628.

G. Liger-Belair, M. Parmentier, and C. Cilindre. More on the losses of dissolved CO_2 during champagne serving : Toward a multiparameter modeling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(47) :11777–11786, 2012c. ISSN 00218561. doi : 10.1021/jf303574m.

G. Liger-Belair, G. Polidori, and V. Zéninari. Unraveling the evolving nature of gaseous and dissolved carbon dioxide in champagne wines : A state-of-the-art review, from the bottle to the tasting glass. *Analytica Chimica Acta*, 732 :1–15, 2012d. ISSN 00032670. doi : 10.1016/j.aca.2011.10.007.

G. Liger-Belair, M. Bourget, C. Cilindre, H. Pron, and G. Polidori. Champagne cork popping revisited through high-speed infrared imaging : The role of temperature. *Journal of Food Engineering*, 116(1) :78–85, 2013a. ISSN 02608774. doi : 10.1016/j.jfoodeng.2012.11.006.

G. Liger-Belair, A. Conreux, S. Villaume, and C. Cilindre. Monitoring the losses of dissolved carbon dioxide from laser-etched champagne glasses. *Food Research International*, 54(1) :516–522, 2013b. ISSN 09639969. doi : 10.1016/j.foodres.2013.07.048.

G. Liger-Belair, D. Cordier, J. Honvault, and C. Cilindre. Unveiling CO_2 heterogeneous freezing plumes during champagne cork popping. *Scientific Reports*, 7(1) :10938, 2017. ISSN 2045-2322. doi : 10.1038/s41598-017-10702-6.

G. Liger-Belair, D. Carvajal-Perez, C. Cilindre, J. Facque, M. Brevot, F. Litoux-Desrues, V. Chaperon, and R. Geoffroy. Evidence for moderate losses of dissolved CO_2 during aging on lees of a champagne prestige cuvee. *Journal of Food Engineering*, 233 :40–48, 2018. ISSN 02608774. doi : 10.1016/j.jfoodeng.2018.03.026.

S. D. Lubetkin. Why is it much easier to nucleate gas bubbles than theory predicts ? *Langmuir*, 19(7) :2575–2587, 2003. ISSN 07437463. doi : 10.1021/la0266381.

D. M. Lynch and C. W. Bamforth. Measurement and Characterization of Bubble Nucleation in Beer. *Food Engineering and Physical Properties*, 67(7) :2696–2701, 2002.

G.-M. Ma, S.-J. Zhao, J Jiang, H.-T. Song, C.-R. Li, Y.-T. Luo, and H Wu. Tracing Acetylene Dissolved in Transformer Oil by Tunable Diode Laser Absorption Spectrum. *Scientific Reports*, (October) :1–8, 2017. ISSN 20452322. doi : 10.1038/s41598-017-13823-0.

R. D. Mattes and D. DiMeglio. Ethanol perception and ingestion. *Physiology and Behavior*, 72(1-2) :217–229, 2001. ISSN 00319384. doi : 10.1016/S0031-9384(00)00397-8.

K. M. McMahon, C. Culver, and C. F. Ross. The production and consumer perception of sparkling wines of different carbonation levels. *Journal of Wine Research*, 28(2) : 123–134, 2017. ISSN 14699672. doi : 10.1080/09571264.2017.1288092.

U. J. Meierhenrich, J. Golebiowski, X. Fernandez, and D. Cabrol-bass. De la molécule à l ' odeur Les bases moléculaires des premières étapes de l ' olfaction. *L'actualité chimique*, 289 :29–40, 2005. ISSN 01519093.

S. Meillon. *Impact de la réduction d'alcool sur la perception sensorielle des vins et acceptabilité par les consommateurs*. PhD thesis, 2009.

R. T. Menzies, G. D. Spiers, and J. Jacob. Airborne laser absorption spectrometer measurements of atmospheric CO_2 column mole fractions : Source and sink detection and environmental impacts on retrievals. *Journal of Atmospheric and oceanic technology*, 31 :404–421, 2014. doi : 10.1175/JTECH-D-13-00128.1.

A. Mirabito, M. Oliphant, G. Van Doorn, S. Watson, and C. Spence. Glass shape influences the flavour of beer. *Food Quality and Preference*, 62 :257–261, 2017. ISSN 09503293. doi : 10.1016/j.foodqual.2017.05.009.

C. Mondini, T. Sinicco, M. L. Cayuela, and M. A. Sanchez-Monedero. A simple automated system for measuring soil respiration by gas chromatography. *Talanta*, 81 :849–855, 2010. ISSN 00399140. doi : 10.1016/j.talanta.2010.01.026.

A.-L. Moriaux, R. Vallon, C. Cilindre, B. Parvitte, G. Liger-Belair, and V. Zeninari. Development and validation of a diode laser sensor for gas-phase CO_2 monitoring above champagne and sparkling wines. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 257 :745–752, 2018a. ISSN 09254005. doi : 10.1016/j.snb.2017.10.165.

A.-L. Moriaux, R. Vallon, B. Parvitte, V. Zeninari, G. Liger-belair, and C. Cilindre. Monitoring gas-phase CO_2 in the headspace of champagne glasses through combined diode laser spectrometry and micro-gas chromatography analysis. *Food Chemistry*, 264 (January) :255–262, 2018b. ISSN 0308-8146. doi : 10.1016/j.foodchem.2018.04.094.

M. Mulier, V. Zeninari, L. Joly, T. Decarpenterie, B. Parvitte, P. Jeandet, and G. Liger-Belair. Development of a compact CO_2 sensor based on near-infrared laser technology for enological applications. *Applied Physics B*, 94 :725–733, 2009. ISSN 0946-2171. doi : 10.1007/s00340-009-3389-z.

A. C. Noble and S. E. Ebeler. Use of multivariate statistics in understanding wine flavor. *Food Reviews International*, 18(1) :1–21, 2002. ISSN 87559129. doi : 10.1081/FRI-120003414.

M. L. Pelchat, B. Bryant, R. Cuomo, F. Di Salle, R. Fass, and P. Wise. Carbonation : A review of sensory mechanisms and health effects. *Nutrition Today*, 49(6) :308–312, 2014. ISSN 15389839. doi : 10.1097/NT.0000000000000010.

A. Perret, D. A. Bonhommeau, G. Liger-Belair, T. Cours, and A. Alijah. CO_2 Diffusion in Champagne Wines : A Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(7) :1839–1847, feb 2014. ISSN 1520-6106. doi : 10.1021/jp410998f.

M. A. Pozo-Bayón, M. Santos, P. J. Martín-Álvarez, and G. Reineccius. Influence of carbonation on aroma release from liquid systems using an artificial throat and a proton transfer reaction-mass spectrometric technique (PTR-MS). *Flavour and Fragrance Journal*, 24(5) :226–233, 2009. ISSN 08825734. doi : 10.1002/ffj.1934.

A. L. Robinson, S. E. Ebeler, H. Heymann, P. K. Boss, P. S. Solomon, and R. D. Trengove. Interactions between wine volatile compounds and grape and wine matrix components

influence aroma compound headspace partitioning. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(21) :10313–10322, 2009. ISSN 00218561. doi : 10.1021/jf902586n.

C. F. Ross. Physiology of Sensory Perception. In *The Sensory Evaluation of Dairy Products (2nd edition)*, pages 17–42. 2009.

C. F. Ross and K. Weller. Effect of Serving Temperature on the Sensory Attributes of Red and White Wines. *Journal of Sensory Studies*, 23(3) :398–416, 2008. doi : doi:10.1111/j.1745-459X.2008.00162.x.

L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. Chris Benner, P. F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, K. Chance, E. A. Cohen, L. H. Coudert, V. M. Devi, B. J. Drouin, A. Fayt, J. M. Flaud, R. R. Gamache, J. J. Harrison, J. M. Hartmann, C. Hill, J. T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. J. Le Roy, G. Li, D. A. Long, O. M. Lyulin, C. J. Mackie, S. T. Massie, S. Mikhailenko, H. S.P. Müller, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E. R. Polovtseva, C. Richard, M. A.H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G. C. Toon, Vl G. Tyuterev, and G. Wagner. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 203 :3–69, 2017. ISSN 00224073. doi : 10.1016/j.jqsrt.2013.07.002.

A. Saint-Eve, I. Déléris, G. Feron, D. Ibarra, E. Guichard, and I. Souchon. How trigeminal, taste and aroma perceptions are affected in mint-flavored carbonated beverages. *Food Quality and Preference*, 21(8) :1026–1033, 2010. ISSN 09503293. doi : 10.1016/j.foodqual.2010.05.021.

K. Sdravou, M. Walshe, and L. Dagdilelis. Effects of carbonated liquids on oropharyngeal swallowing measures in people with neurogenic dysphagia. *Dysphagia*, 27(2) :240–250, 2012. ISSN 0179051X. doi : 10.1007/s00455-011-9359-8.

C. Spence and X. Wan. Beverage perception and consumption : The influence of the container on the perception of the contents. *Food Quality and Preference*, 39 :131–140, 2015. ISSN 09503293. doi : 10.1016/j.foodqual.2014.07.007.

C. A. Stefenon, C. De M Bonesi, V. Marzarotto, D. Barnabé, F. R. Spinelli, V. Webber, and R. Vanderlinde. Phenolic composition and antioxidant activity in sparkling wines : Modulation by the ageing on lees. *Food Chemistry*, 145 :292–299, 2014. ISSN 03088146. doi : 10.1016/j.foodchem.2013.08.070.

T. Tominaga and D. Dubourdieu. A novel method for quantification of 2- methyl-3-furanthiol and 2-furanmethanethiol in wines made from Vitis vinifera grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 :29–33, 2006.

M. Tsachaki, A.-L. Gady, M. Kalopesas, R. S. T. Linforth, V. Athès, M. Marin, and A. J. Taylor. Effect of ethanol, temperature, and gas flow rate on volatile release from aqueous solutions under dynamic headspace dilution conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(13) :5308–5315, 2008. ISSN 00218561. doi : 10.1021/jf800225y.

R. Vallon, J. Soutadé, J.-L. Vérant, J. Meyers, S. Paris, and A. Mohamed. A compact tunable diode laser absorption spectrometer to monitor CO_2 at 2.7 μm wavelength in hypersonic flows. *Sensors*, 10 :6081–6091, 2010. ISSN 14248220. doi : 10.3390/s100606081.

A. Vannier, O. X. Brun, and M. H. Feinberg. Application of Sensory Analysis to Champagne Wine Characterisation and Discrimination. *Food Quality and Preference*, 10(2) : 101–107, 1999. ISSN 09503293. doi : 10.1016/S0950-3293(98)00047-0.

F. Venturi, G. Andrich, C. Sanmartin, I. Taglieri, G. Scalabrelli, G. Ferroni, and A. Zinnai. Glass and wine : a good example of the deep relationship between drinkware and beverage. *Journal of Wine Research*, 27(2) :153–171, 2016. doi : 10.1080/09571264.2016.1160879.

M. Vilanova, P. Vidal, and S. Cortes. Effect of the Glass Shape on Flavor Perception of "Toasted Tine" from Ribeiro (NW Spain). *Journal of Sensory Studies*, 23 :114–124, 2008. ISSN 08878250. doi : 10.1111/j.1745-459X.2007.00145.x.

C. Voisin. *Quelques aspects de la nucléation des bulles de Champagne dans une flûte et de leur ascension à petits nombres de Reynolds.* PhD thesis, Université de Reims Champagne Ardenne, 2005.

V. Weldon, J. O'Gorman, P. Phelan, J. Hegarty, and T. Tanbun-Ek. H_2S and CO_2 gas sensing using DFB laser diodes emitting at 1.57 μm. *Sensors and Actuators : B. Chemical*, 29(1-3) :101–107, 1995. ISSN 09254005. doi : 10.1016/0925-4005(95)01669-4.

P. W. Werle, P. Mazzinghi, F. D'Amato, M. De Rosa, K. Maurer, and F. Slemr. Signal processing and calibration procedures for in situ diode-laser absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(8-9) : 1685–1705, 2004. ISSN 13861425. doi : 10.1016/j.saa.2003.10.013.

P. M. Wise and B. Bryant. The effect of temperature and menthol on carbonation bite. *Chemical Senses*, 39(7) :571–582, 2014. ISSN 14643553. doi : 10.1093/chemse/bju027.

P. M. Wise, M. Wolf, S. R. Thom, and B. Bryant. The Influence of Bubbles on the Perception Carbonation Bite. *PLoS ONE*, 8(8) :1–9, 2013. ISSN 19326203. doi : 10.1371/journal.pone.0071488.

V. Zeninari, B. Parvitte, L. Joly, T. Le Barbu, N. Amarouche, and G. Durry. Laboratory spectroscopic calibration of infrared tunable laser spectrometers for the in situ sensing of the Earth and Martian atmospheres. *Applied Physics B*, 85(2-3) :265–272, 2006. ISSN 0946-2171. doi : 10.1007/s00340-006-2331-x.

V. Zeninari, A. Grossel, L. Joly, T. Decarpenterie, B. Grouiez, B. Bonno, and Bertrand Parvitte. Photoacoustic spectroscopy for trace gas detection with cryogenic and room-temperature continuous-wave quantum cascade lasers. *Central European Journal of Physics*, 8(2) :194–201, 2010. ISSN 18951082. doi : 10.2478/s11534-009-0042-8.

J. W. Zimmerman, R. A. Locke, C. S. Blakley, M. B. Frish, M. C. Laderer, and R. T. Wahmer. Tunable diode laser absorption spectrometers for CO_2 wellhead and pipeline leakage monitoring : Experiences from prototype testing at the Illinois Basin - Decatur Project, USA. *Energy Procedia*, 63 :4083–4094, 2014. ISSN 18766102. doi : 10.1016/j.egypro.2014.11.440.

La bibliographie comporte 120 références.

Étude de la désorption du CO_2 dans l'espace de tête d'un verre de champagne par spectrométrie laser infrarouge

Résumé : Lors d'une dégustation de champagne, l'effervescence est la manifestation visuelle du processus de désorption du CO_2 dissous qu'il contient en excès. Le CO_2 dissous qu'il contient s'échappe aussi par diffusion à travers la surface libre du vin. Il s'agit d'un processus de désorption invisible, plus difficilement quantifiable. A ce jour, les interactions du CO_2 avec les composés organiques volatils, comme l'éthanol, et l'effet éventuel d'un excès ou d'un déficit de CO_2 lors d'une dégustation n'ont fait l'objet d'aucun travail analytique. Une première étape dans la compréhension du rôle du CO_2 passe nécessairement par son dosage précis, de manière non invasive et non destructrice, dans l'espace de tête d'un verre de champagne. Dans ce but, un spectromètre laser infrarouge, le CO_2-Diode Laser Sensor (CO_2-DLS), a été développé. Il permet la mesure de la concentration en CO_2 gazeux en conditions de dégustation. Le dosage des vapeurs d'éthanol a été réalisé par micro-chromatographie en phase gazeuse. Nous avons étudié de nombreux paramètres pouvant influencer l'échappement du CO_2 et de l'éthanol au cours d'une dégustation (forme du verre, température du vin...). Ces résultats ont permis une avancée importante dans la compréhension des phénomènes de désorption du CO_2 et de l'éthanol hors d'un vin de Champagne. Ces données, obtenues en conditions de dégustation, ont aussi été comparées à des évaluations sensorielles. A moyen terme, en faisant évoluer le CO_2-DLS, nous pourrons être en mesure de cartographier l'espace de tête d'un verre de champagne, en mesurant in situ les concentrations de deux molécules jouant un rôle prépondérant lors d'une dégustation de vin effervescent : le CO_2 et l'éthanol.

Mots clés : Champagne, CO_2, Ethanol, Effervescence, Degustation, Spectrométrie

Monitoring gas-phase CO_2 in the headspace of champagne glasses by infrared laser spectrometry

Abstract: The effervescence Champagne phenomenon is the visual manifestation of dissolved CO_2 desorption process. Besides the formation of bubbles, dissolved CO_2 will also escape by diffusion through the free surface. It is an invisible desorption process, much difficult to quantify. The CO_2 interactions with volatile organic compounds, such as ethanol, and the possible effect of excess or deficit of CO_2 during a tasting have been the subject to any analytical work. A first step in understanding the role of CO_2 necessarily requires its precise dosage, with a non-invasive and non-destructive way, in the headspace above a champagne glass. An infrared laser spectrometer has been developed, the CO_2-Diode Laser Sensor (CO_2-DLS). It provides the gas-phase CO_2 measurement in degustation conditions. The measurement of ethanol vapours has been realized by gas-phase microchromatography. We studied many parameters which can influence the CO_2 and ethanol perception during a tasting (the glass shape, the wine temperature...). The results allowed a major advance in understanding desorption phenomena of CO_2 and ethanol out of a champagne. These, obtained in degustation conditions, has been also compared to sensory evaluations performed by a taste panel. Later, by developing the CO_2-DLS, we could be able to map the gas space above a glass of champagne, according to the concentrations of two molecules which play a leading role during a tasting: CO_2 and ethanol.

Keywords : Champagne, CO_2, Ethanol, Effervescence, Tasting, Spectrometry

Discipline : Physique

Spécialité : Milieux dilués & Optique

Université de Reims Champagne-Ardenne
Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA),
UMR CNRS 7331, UFR Sciences Exactes et Naturelles
Moulin de la Housse, Bt. 6, BP 1039
51687 Reims Cedex 2 - FRANCE