

# Identification de nouveaux marqueurs du vieillissement

défectueux de l'arôme des vins rouges.



**Denis DUBOURDIEU et Valérie LAVIGNE**  
Faculté d'Œnologie de Bordeaux, I.S.V.V





FACTEURS INTRINSÈQUES

FACTEURS EXTERNES

Vieillissement du vin

*Complexité typicité*

*Mécanismes  
oxydatifs*

*Vieillissement défectueux du vin*

**PERTE DE TYPICITÉ, DE COMPLEXITÉ... DE VALEUR**





Invirtiendo en nuestro futuro  
Investir dans notre avenir

COOPERACIÓN COOPERATION  
TERRITORIAL TERRITORIALE  
2007-2013  
UE FEDER

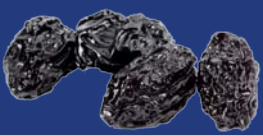


**FINE WINE**  
 This article originally appeared in issue 14 of The World of Fine Wine magazine. The article may not be sold, altered in any way, or circulated without this statement.  
 Every issue of The World of Fine Wine features coverage of the world's finest wines in their historical and cultural context, along with news, reviews, interviews and comprehensive international auction results. For further information, and to subscribe to The World of Fine Wine, please visit [www.finewinemag.com](http://www.finewinemag.com) or call +44 (0)20 8950 9177.

## BEAUTY AND THE BEAST PREMATURE OXIDATION

Anxiety is rising among those who still hold white Burgundies from the mid-1990s onward. Dr Jamie Goode explores the complex causes and possible solutions to the problem of premature oxidation, while warning that it may be much more widespread than we realize

© Ernest Boulvard / Corbis

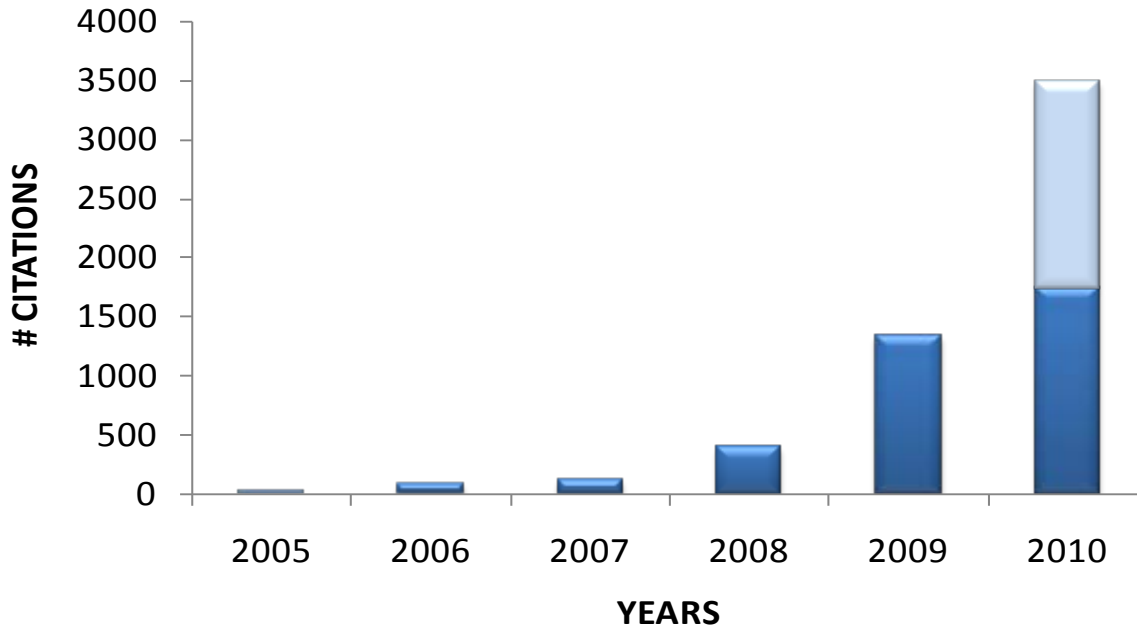


Invirtiendo en nuestro futuro  
Investir dans notre avenir

COOPERACIÓN COOPERATION  
TERRITORIAL TERRITORIALE  
2007-2013  
UE FEDER



## When Premox phenomenon shake the web

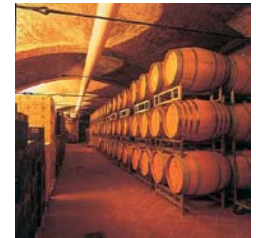


Sources : google, private blog and web site (R.Parker, J.Robinson)



## *Manifestation du vieillissement défectueux de l'arôme des vins rouges*

- Dans les moûts et les vins issus de raisins sur-muris.
- Dans les vins (conservation en bouteille, élevage en fûts)



*Descripteurs olfactifs : Pruneaux, Fruits cuits, Figue*

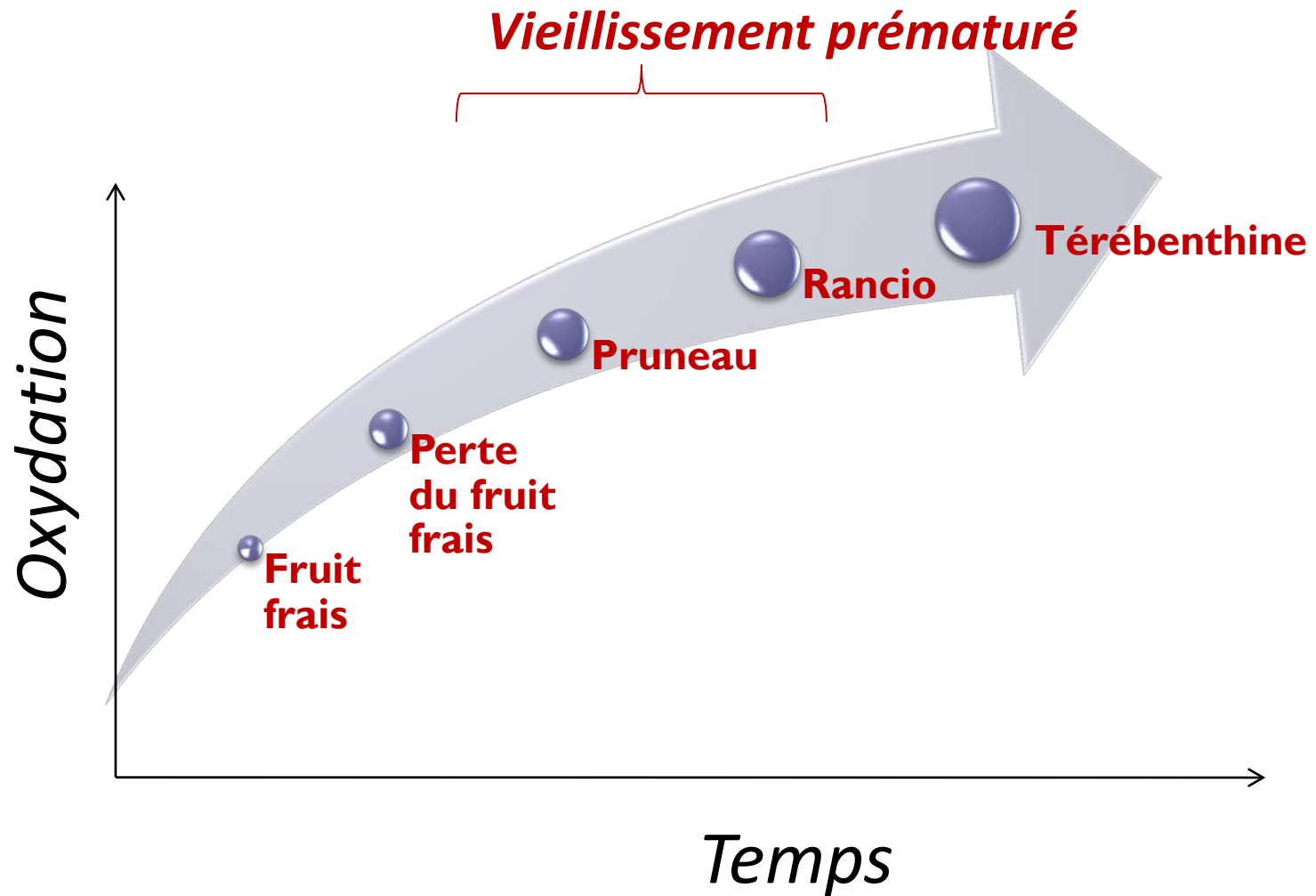


© Philippe ROY





## *Evolution oxydative de l'arôme des vins rouges*





## Exemples d'aromagrammes de vins rouges marqués ou non par des arômes de vieillissement défectueux

Temps de rétention	IRL	Extrait d'un vin rouge témoin	Extrait de vin rouge présentant un arôme de vieillissement défectueux	
21,42	1419	vinaigre	vinaigre	
21,80	1430	légume, soupe	soupe	
24,04	1493		papier	
27,52	1592	acide gras	bouillon légume	
29,00	1634	pieds sales	pieds sales	
30,25	1668		floral	
30,89	1688	fumé léger	rance	
32,63	1736	rance	légume cuit	
32,88	1742		pruneau	ZO1
33,07	1747	légume cuit	rance	
34,06	1776	sueur	floral	
34,55	1790		rance	
36,42	1841	fruits cuits, compote de pomme	fruits cuits, compote de pomme	ZO2
40,26	1951	rose	rose	
43,07	2031	viandé	rance	
43,44	2041		fruits cuits	ZO3

Trois zones odorantes rappelant le pruneau ou les fruits cuits



## Exemples d'aromagrammes de vins issus de raisins passerillés

Temps de rétention	IK	Extrait d'un vin rouge témoin	Extrait de vin issu de raisins « passerillés »	
21,42	1419	vinaigre	vinaigre	
21,80	1430	légume, soupe	soupe	
24,04	1493		mie de pain	
27,52	1592	acide gras		
29,00	1634	pieds sales	pieds sales	
30,25	1668			
30,89	1688	fumé léger	rance	
32,63	1736	rance		
32,88	1742		pruneau	ZO1
33,07	1747	légume cuit		
34,06	1776	sueur	loraf, chimique	
34,55	1790			
36,42	1841	fruits cuits, compote de pomme	fruit cuit, compote de pomme	ZO2
40,26	1951	rose		
43,07	2031	viandé		
43,44	2041		fruits cuits	ZO3

*La maturité du raisin conditionne le vieillissement des vins en bouteille*





## *Incidence de l'oxygène sur l'apparition des zones odorantes*

Temps de rétention	IRL	Extrait d'un vin rouge témoin	Extrait de vin rouge conservé 15j en présence d'oxygène	
21,42	1419	vinaigre	vinaigre	
21,80	1430	légume, soupe	soupe	
27,52	1592	acide gras	bouillon légume	
29,00	1634	pieds sales	pieds sales	
30,89	1688	fumé léger	rance	
32,63	1736	rance	légume cuit	
32,88	1742		pruneau	ZO1
33,07	1747	légume cuit	rance	
34,06	1776	sueur	floral	
36,42	1841	fruits cuits, compote de pomme	fruits cuits, compote pomme	ZO2
40,26	1951	rose	rose	
43,07	2031	viandé	rance	
43,44	2041		fruits cuits	ZO3

*ZO1 et ZO3 sont formées par des mécanismes oxydatifs*



*Identification des composés associés aux zones odorantes  
caractéristiques de l'arôme des vins rouges prématurément vieillis.*



## *Mise en évidence de groupements carbonylés*

Réaction de l'hydroxylamine avec les aldéhydes et cétones

	Non Traité	Traitement hydroxylamine
ZO1	+	-
ZO2	+	-
ZO3	-	-

+ : présence

- : absence

*ZO1 et ZO2 possèdent un ou plusieurs groupement carbonyle*

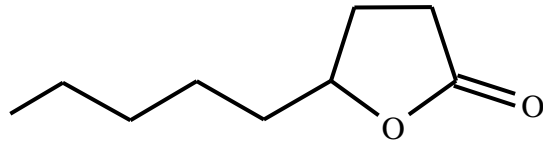


	Descripteurs	Temps de rétention (min)	
		BP 20	BPX5
ZO1	Pruneau	32,8	37,2
ZO2	Fruits cuits, compote de pomme	36,4	50,5
ZO3	Fruits cuits	43,4	48,8

- *A chaque zone odorante est associé un seul composé*
- ZO2 n'est pas impliquée dans l'arôme de pruneau des vins rouges
- ZO1 et ZO3 sont formées à partir de mécanismes de type oxydatif
- ZO1 est un aldéhyde ou une cétone associée à l'arôme de pruneau des vins



## *Identification du composé associé à (Z03)*



**$\gamma$ -nonalactone**

(Fruitée, noix de coco, amande)

- Identifiée dans l'abricot (Tang, 1968), la pêche (Bayonove, 1988) et les vins doux naturels (Cutzach, 1999)
- Provient de l'oxydation poussée de certains acides gras insaturés (acide linoléique)

*Seuil de perception en - solution hydroalcoolique 27  $\mu$ g/L  
- dans un vin rouge 60  $\mu$ g/L*





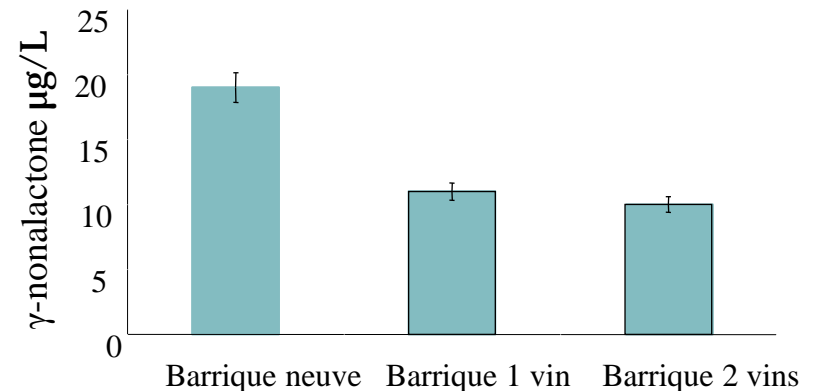
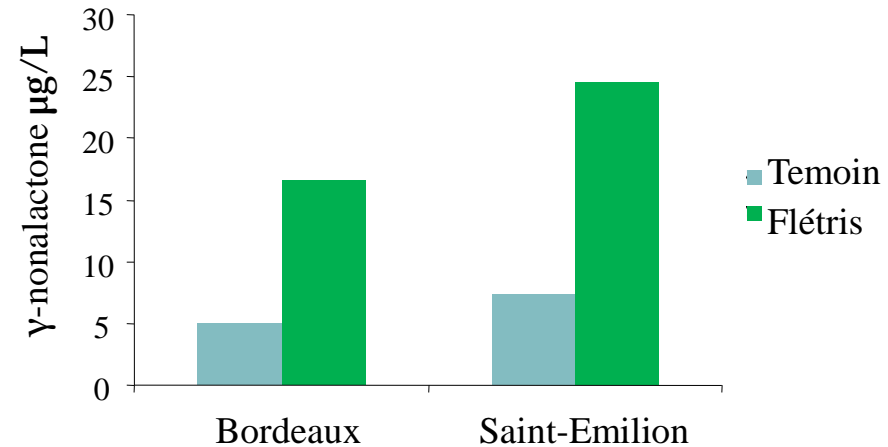
## *Facteurs influençant la formation de la $\gamma$ -nonalactone dans les vins*

### *Sur-maturation du raisin*

- Teneurs inférieures au seuil de perception
- Les phénomènes de sur-maturation génèrent la  $\gamma$ -nonalactone,

### *L'élevage en barrique*

- Apportée par la chauffe du bois
- Phénomènes oxydatifs





## *Dans les vins rouges la $\gamma$ -nonalactone:*

- Rencontrée à des teneurs inférieures au seuil de perception
- Ce composé n'est donc pas directement impliqué dans l'arôme de pruneau des vins.
- Mécanismes de type oxydatif à l'origine de sa formation



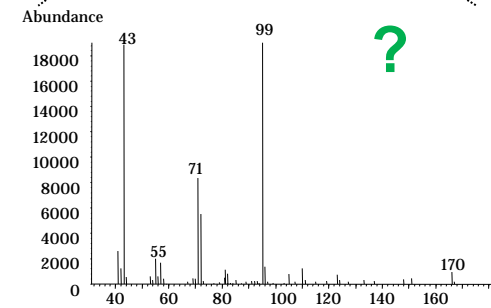
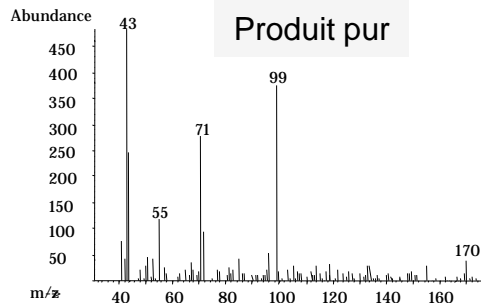
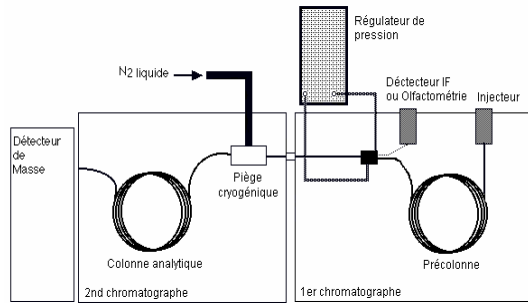
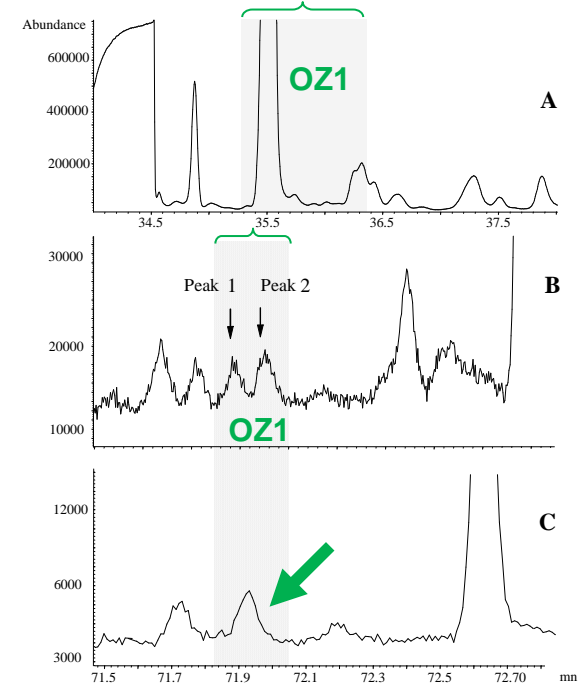
## Protocole de purification

L/L extraction 16 L

HPLC pré-fractionnement

Identification par GC-GC-O-MS

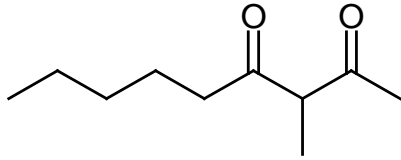
Interprétation: Comparaison des spectres de masse







## Identification du composé associé à Z01



**3-méthyl-2,4-nonanedione**

*Anis, herbe séchée*

Concentration (µg/L)	Descripteurs
0,1	mentholé
1	anisé, noyaux, pruneau
10	anisé

- 3-méthyl-2,4-nonanedione (MND) identifiée pour la première fois dans les vins rouges
- Naturellement présent dans l'huile de soja (Guth, 1989) et le thé vert (Guth, 1993)
- Proviendrait de l'oxydation de certains acides gras furaniques (Guth, 1991)

**Seuil de perception en solution hydroalcoolique 16 ng/L**



## Principe de la méthode de dosage de la MND

Préparation  
de  
l'échantillon

- 100 mL vin
- + 3-octanol
- + BHA
- + EDTA

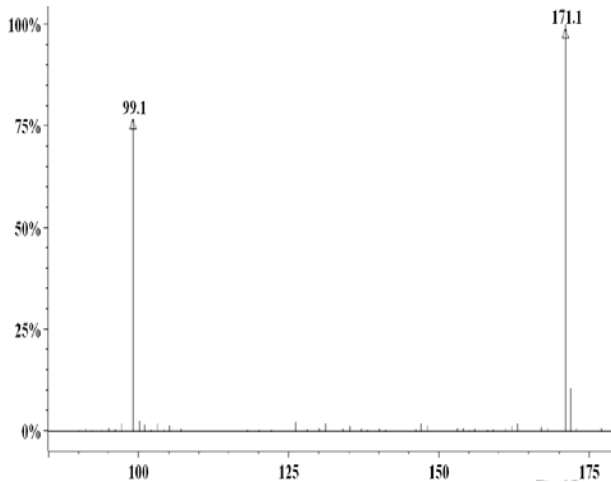
Extraction  
L/L

- Extraction P/D (1/1)
- Concentration 200  $\mu$ l

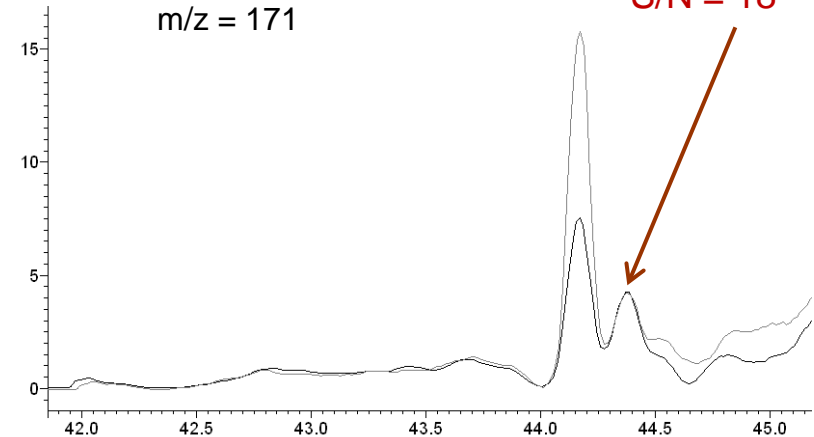
Analyse

- Injection CPG-MS-CI (Méthanol)
- Validation du pic avec methanol-*d*4

Spectre CI

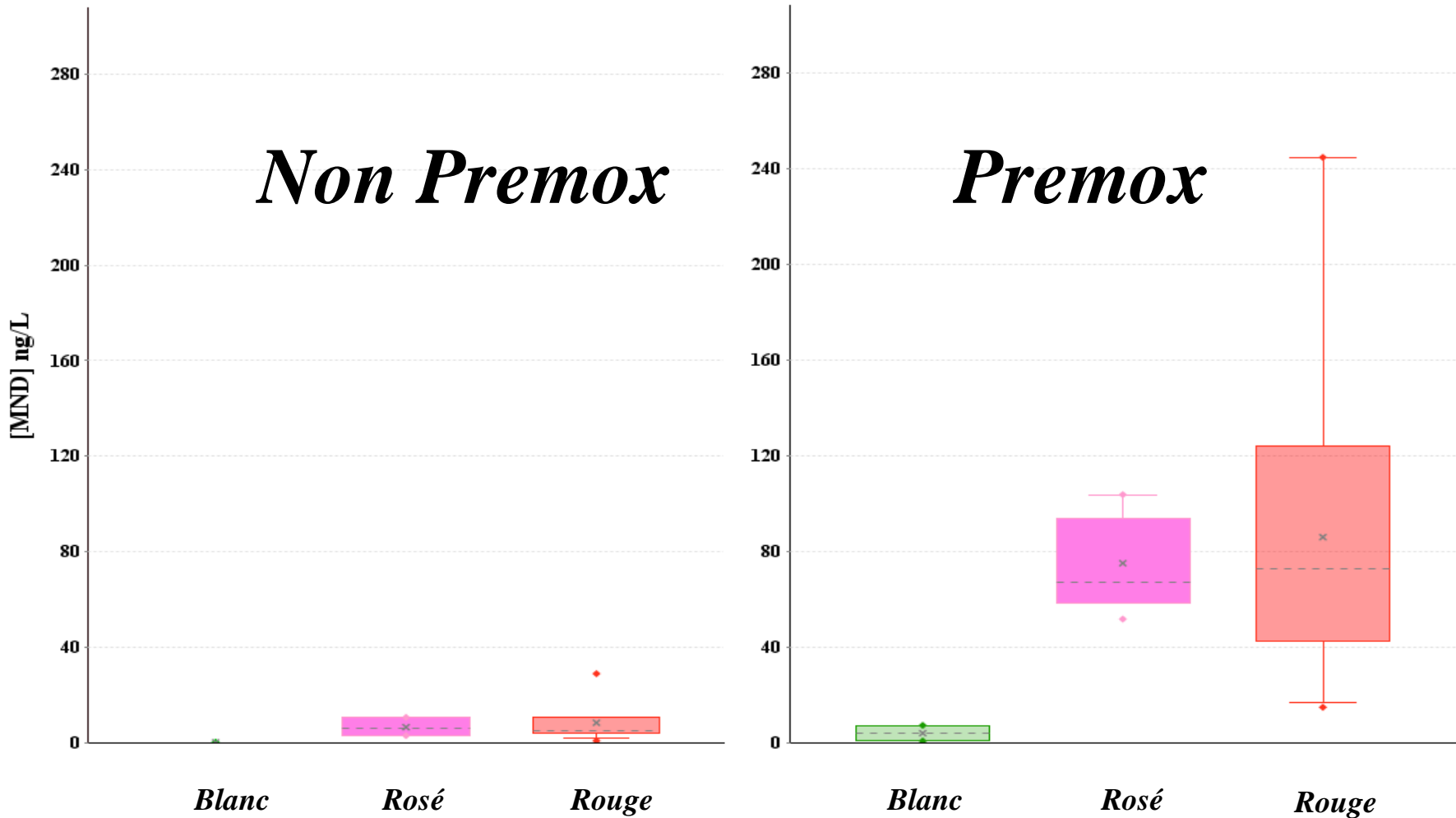


m/z = 171



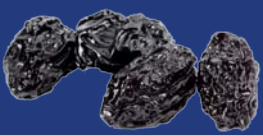


## Répartition de la MND dans les vins

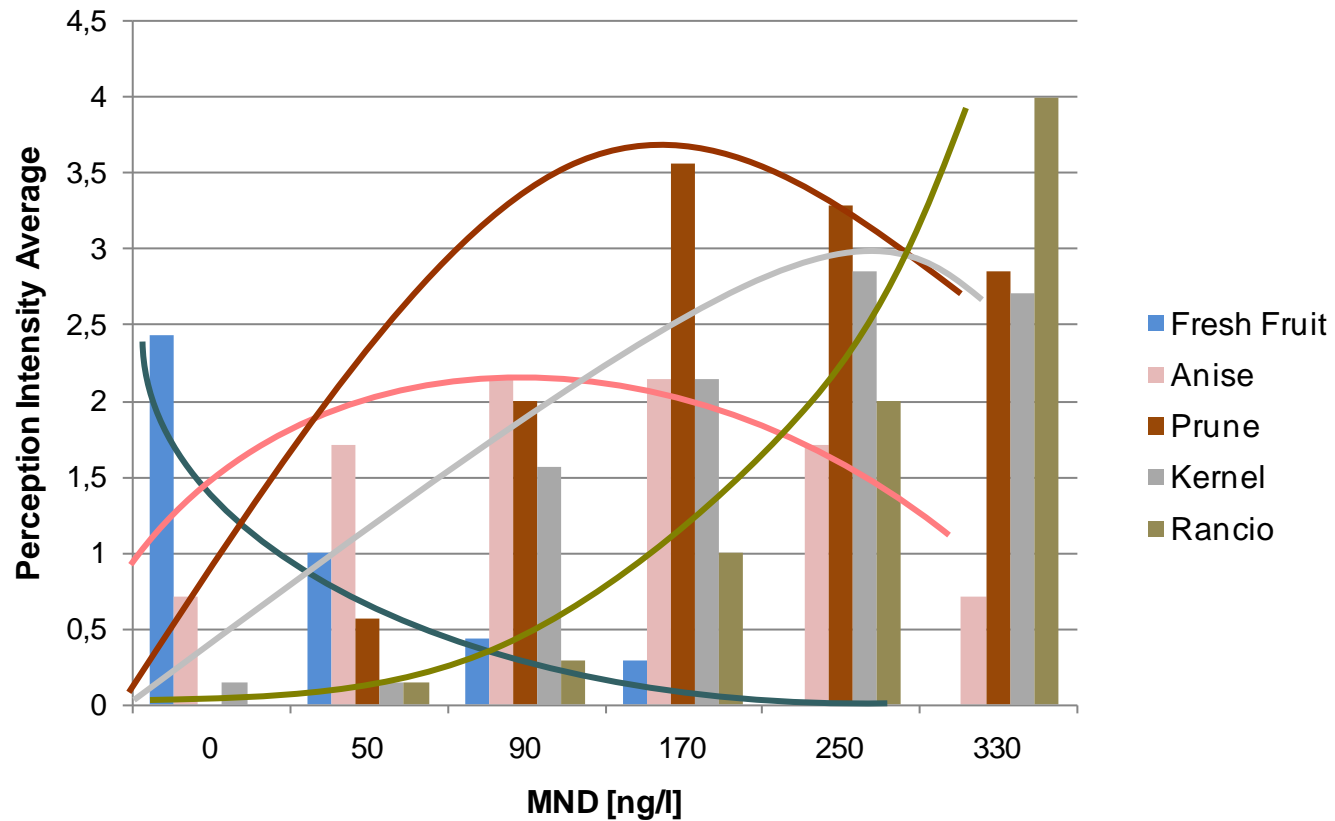


Invirtiendo en nuestro futuro  
Investir dans notre avenir

COOPERACIÓN TERRITORIAL TERRITORIALE  
2007-2013  
UE FEDER



## *Evolution du descripteur de l'arôme des vins en fonction de la teneur en MND des vins rouges*

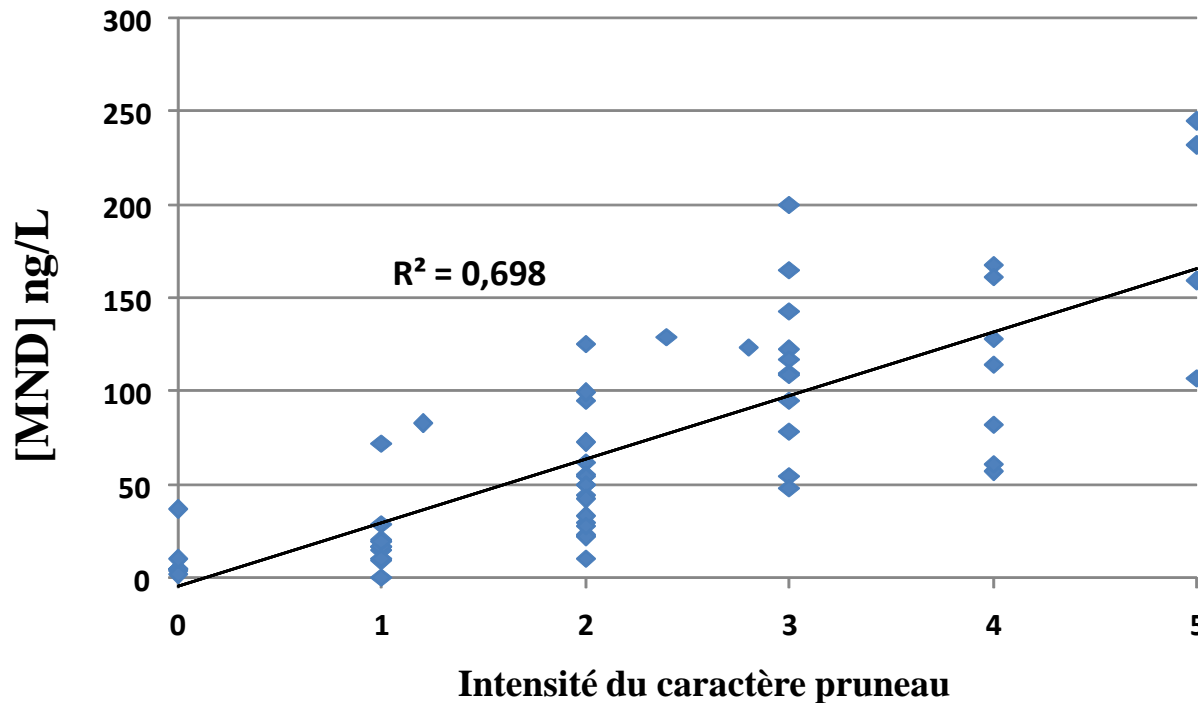


*En fonction de sa concentration la MND peut modifier significativement l'arôme des vins rouges*



## Corrélation entre l'intensité de l'arôme de pruneau des vins rouges et leur teneur en MND

❖ 65 vins analysés



Très faible

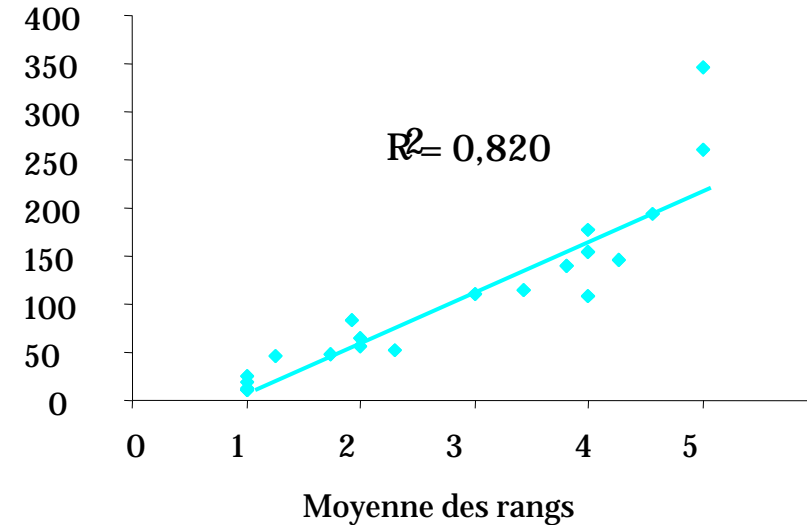


Très élevée



## *Dosages de la 3-méthyl-2,4-nonanedione dans les vins de plusieurs millésimes d'un même cru de Bordeaux*

Millésimes	Teneurs (ng/L)	Indice aromatique	[MND] ng/L
1982	155,1	9	400
1983	260,2	16	350
1985	140,2	9	250
1986	380,1	22	200
1991	109,2	7	150
1996	133,4	5	100
2000	145,4	9	50

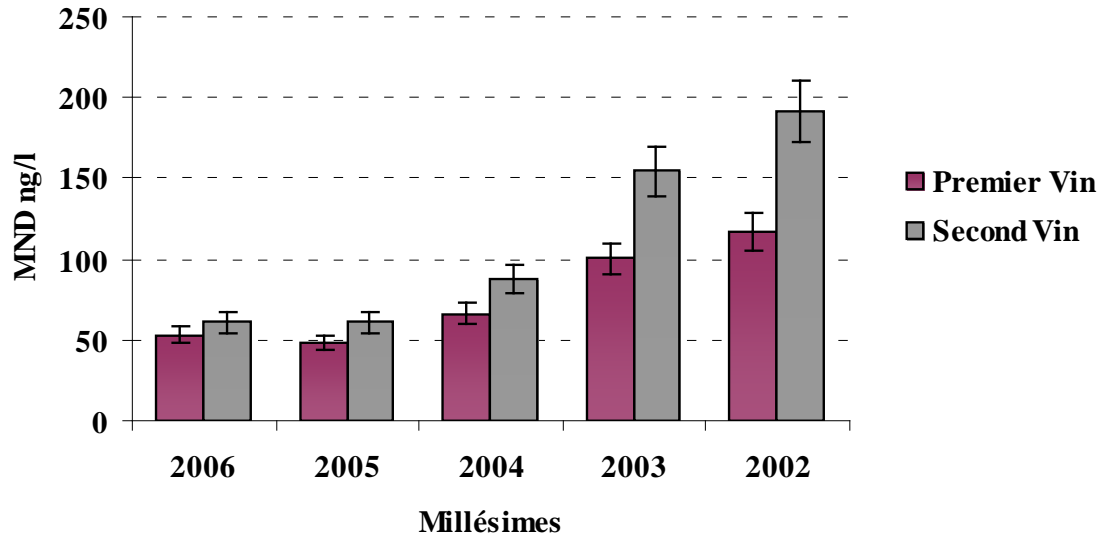


- Teneurs variables selon les millésimes
- L'intensité du caractère pruneau des vins est très bien corrélée à la teneur en MND des vins

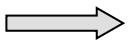
*La 3-méthyl-2,4-nonanedione est le marqueur de l'apparition de cet arôme dans les vins rouges*



## *Aptitude au vieillissement des vins et dosage de la MND*



- *Peu de différence dans les premières années de conservation en bouteille*
- *Le premier vin semble moins prédisposé à développer des nuances pruneaux au cours de la conservation en bouteille*

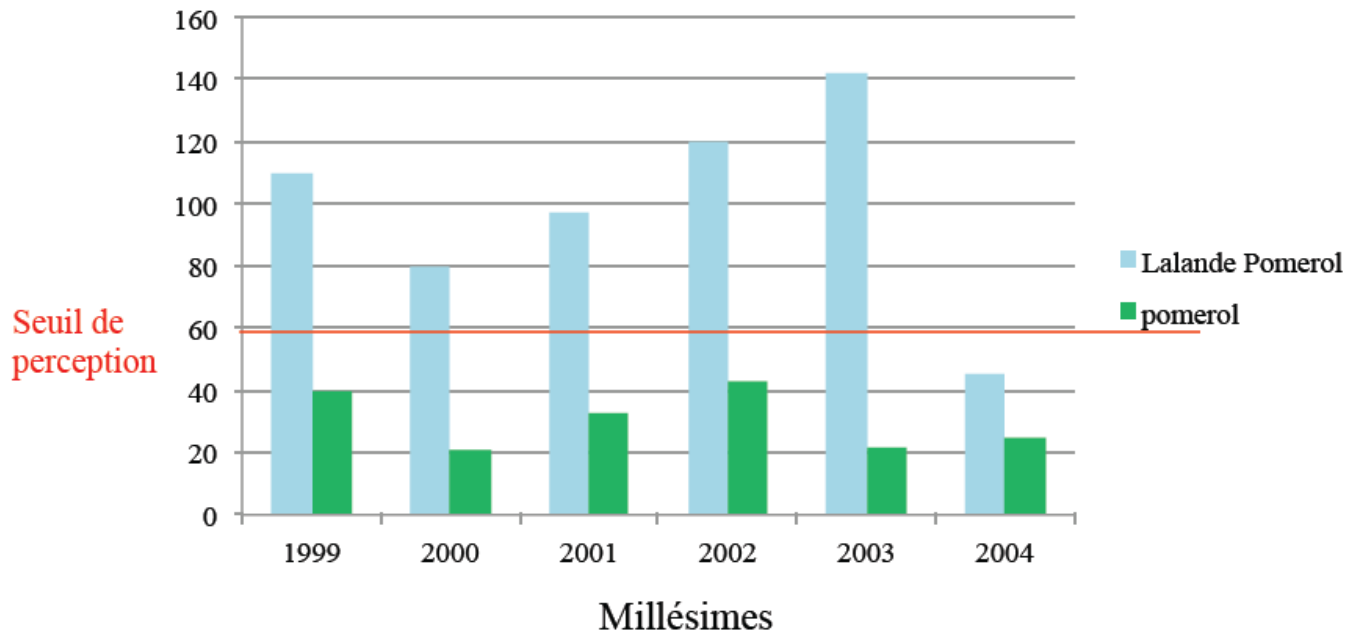


***Validation analytique de l'attribution empirique par la dégustation du premier et du second vin d'un même cru***



## *Dosage de la MND dans une verticale de deux crus de la rive droite.*

Teneurs en MND (ng/L)

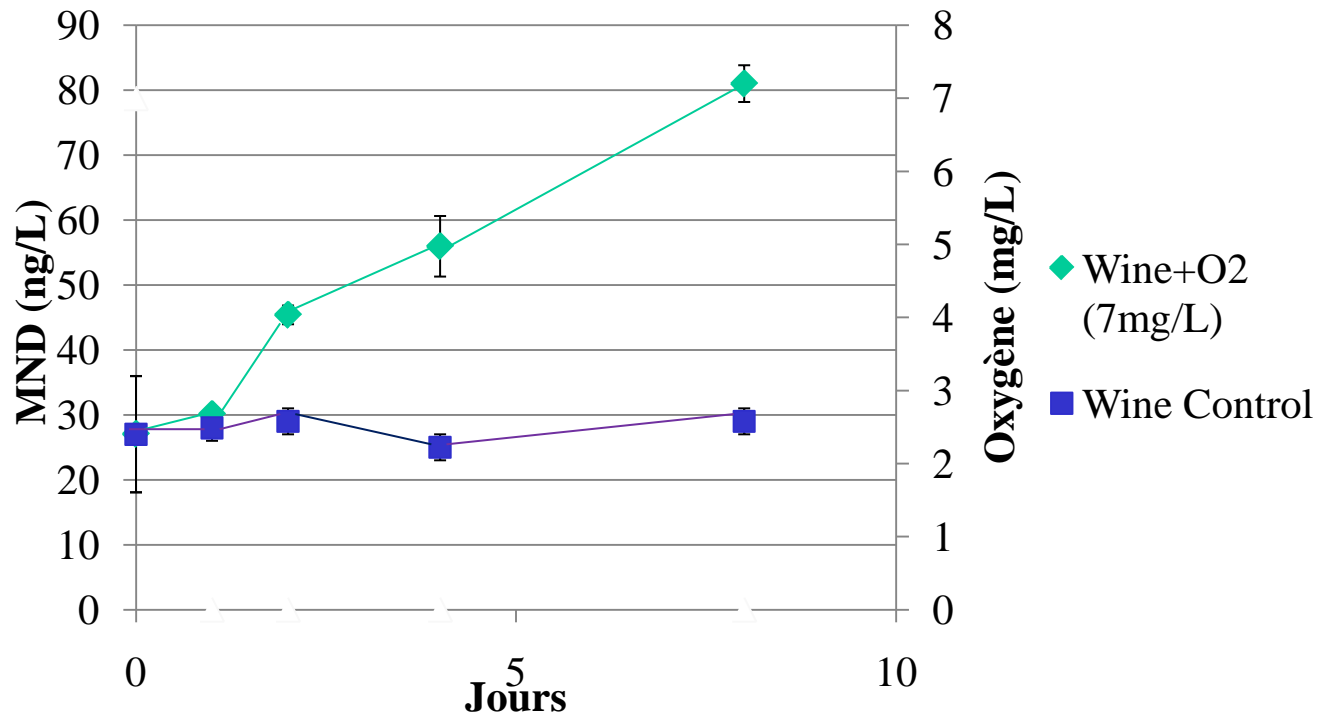


*Pour un millésime donné, l'origine et les choix du vinificateur influencent sensiblement la teneur en MND des vins.*





## *Incidence de l'oxygène sur la formation de la MND dans les vins rouges*



➤ *L'oxygène est consommé en 24 heures*



## *Impact de l'obturateur sur les caractéristiques aromatiques et la teneur en MND d'un vin rouge en fonction du millésime*

### 3 obturateurs comparés :

Peneabilité O<sub>2</sub>

- liège naturel 1ère qualité
- capsule 2
- capsule 1



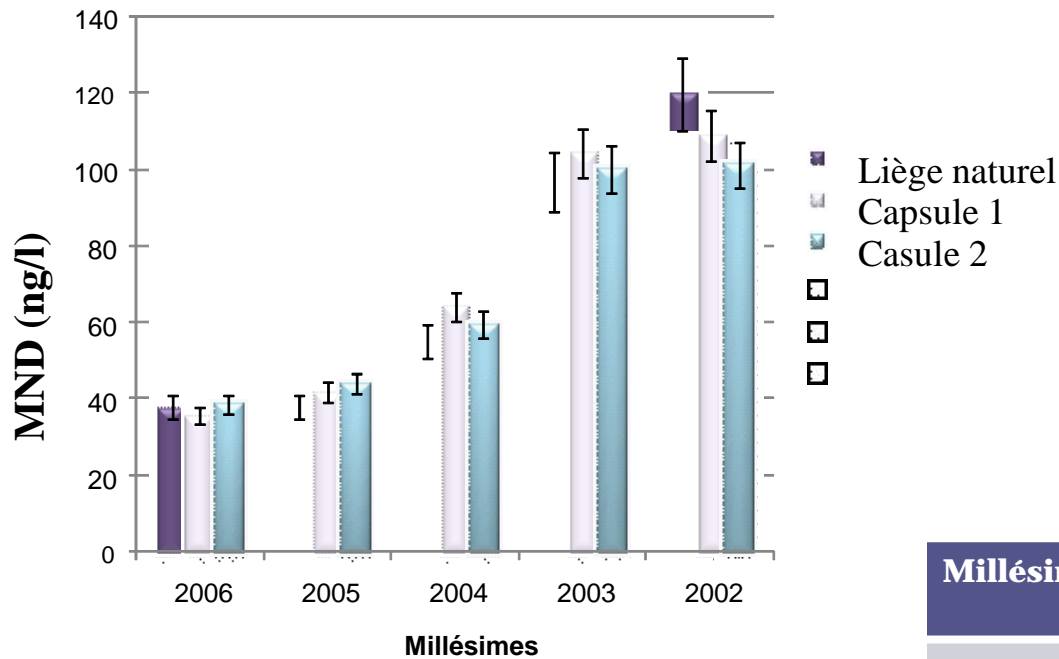
❖ 5 millésimes de 2002 à 2006

❖ Analyses effectuées

- ❖ dosage de la MND
- ❖ analyse sensorielle (12 juges)



## Incidence de l'obturateur sur la teneur en MND des vins



❖ teneurs en MND comparables pour les 3 types d'obturateurs

❖ augmentation de la teneur en MND en fonction du millésime

Millésime	Capsule 1	Capsule 2	Liège naturel	
2002	22	14	18	Ns
2003	18	14	22	Ns
2004	17	16	21	Ns
2005	18	17	19	Ns
2006	17	17	20	ns

Analyse sensorielle:  
pas de différence significative entre les différents types d'obturateurs

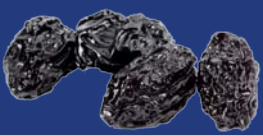
*Pas d'effet de l'obturateur sur le caractère pruneau dans les 5 premières années de conservation en bouteille.*



Invirtiendo en nuestro futuro  
Investir dans notre avenir

COOPERACIÓN TERRITORIAL TERRITORIALE  
2007-2013





## *Conclusion*

- Nous identifions deux bons marqueurs du vieillissement prématuré de l'arôme des vins rouges: la  $\gamma$ -nonalactone et la 3-méthyl-2,4-nonanedione, dosée pour la première fois dans les vins.
- La  $\gamma$ -nonalactone (ZO1) est formée à partir de mécanismes oxydatifs. Sa teneur est accentuée par la sur-maturation des raisins. Elle n'est pas directement associée à l'odeur de pruneau des vins.
- La 3-méthyl-2,4-nonanedione (ZO3) est le marqueur de l'arôme de vieillissement prématuré des vins rouges.





- L'arôme de pruneau rencontré dans certains vins rouges est largement influencé par:
  - la surmaturation des raisins
  - les conditions oxydatives de l'élevage
- Certaines pratiques œnologiques accusent ces arômes particuliers des vins rouges. L'utilisation excessive de bois neufs, de faibles teneurs en dioxyde de soufre libre associées à des pH élevés par exemple, favorisent les réactions d'oxydation dans les vins et le développement des arômes de fruits cuits et de pruneau.
- Le merlot est un cépage extrêmement sensible à cette évolution particulière et très banalisante de l'arôme.



Merci de votre attention

