Station Régionale Midi-Pyrénées
V'innopôle – Brames-Aïgues – BP 22 – 81310 Peyrole

LES AROMES DES VINS

JOURNEE TECHNIQUE REGIONALE

Jeudi 4 décembre 2003 – Brens (81)

Actes du colloque

Intervenants :

* Rémy Schneider – ITV France – Unité de Montpellier
* Thierry Dufourcq – ITV France – Unité de Gaillac
* Xavier Choné – Conseiller viticole – Bordeaux
* Alain Razungles – ENSAM
* Cécile Prouteau – INP / ENSIACET
* François Davaux – ITV France – Unité de Gaillac
* Denis Dubourdieu – Faculté d'œnologie de Bordeaux
- Marie Ségurel – ENSAM

Association Loi 1901
Tél. 05.63.33.62.62. – Fax 05.63.33.62.60.

Sommaire

LE POINT SUR LES AROMES

Les différents types d'arômes, les différents précurseurs d'arômes, notion de maturité aromatique

Rémy Schneider

I – LES DIFFERENTS TYPES D'AROMES 6
1.1 – Les arômes variétaux (primaires) 6
1.2 – Les arômes fermentaires (secondaires) 6
1.3 – Les arômes de vieillissement (tertiaires) 6

II – LES PRECURSEURS D'AROMES 7
2.1 – Les précurseurs glycosylés 7
2.2 – Les précurseurs cystéinylés 8

III – LA PERCEPTION AROMATIQUE 9

INFLUENCE DU MODE DE CONDUITE DE LA VIGNE

Incidences de facteurs viticoles sur le potentiel aromatique du cépage Colombard en Gascogne

Thierry Dufourcq

I – MATERIEL ET METHODES 11

II – RESULTATS **12**
2.1 – Influence du climat 12
2.2 – Influence du sol 13
2.3 – Influence de la date de récolte 14
2.4 – Influence du rendement 15
2.5 – Influence de l'effeuillage 15

III – CONCLUSION 16

BILBIOGRAPHIE 16

INFLUENCE DE L'ALIMENTATION HYDRIQUE ET AZOTEE : ESSAI SUR SAUVIGNON BLANC

Xavier Choné

I – INTRODUCTION 18

II – INFLUENCE DE L'ETAT HYDRIQUE SUR LE POTENTIEL AROMATIQUE DES BAIES 19
2.1 – Les contraintes hydriques sévères sont associées à une teneur faible en précurseurs cystéinylés dans les baies 19
2.2 – Certaines contraintes hydriques modérées sont associées à un potentiel aromatique élevé des baies 19

III – INFLUENCE DE L'ALIMENTATION EN AZOTE SUR LE POTENTIEL AROMATIQUE DES BAIES (PRECURSEURS CYSTEINYLES, INDICE DES POLYPHENOLS DU MOUT ET TENEUR EN COMPOSES REDUCTEURS) 23
3.1 – Correction d'une carence azotée : conditions de l'essai 23
3.2 – Une carence en azote de la vigne diminue la teneur en précurseurs cystéinylés des baies 25
3.3 – une carence en azote de la vigne s'accompagne d'une diminution de la teneur en composés réducteurs (glutathion) et d'une augmentation de l'indice des polyphénols des moûts 25

IV – CONCLUSIONS 25

BIBLIOGRAPHIE 26

INFLUENCE DE L'ENSOLEILLEMENT SUR LES MOLECULES AROMATIQUES : ESSAI SUR SYRAH

Alain Razungles

I – INTRODUCTION 28

II – MATERIELS ET METHODES 29
2.1 – Effet de l'éclairement des baies sur leurs teneurs en caroténoïdes et en C_{13}-$_1$ norisoprénoïdes 29
2.1.1 – Protocoles d'éclairement des essais présentés *29*

III – RESULTATS ET DISCUSSION 31
3.1 – Dosage des caroténoïdes dans les baies de Syrah, soumises à 3 protocoles d'éclairement pendant un mois, et récoltées juste avant véraison 31

3.2 – Effet de l'ensoleillement des baies de Syrah en cours de croissance et de maturation sur leurs teneurs en caroténoïdes et en C_{13}- noriso prénoïdes glycosylés 31
3.2.1 – Comparaison des teneurs des autres composés volatils glycosylés dans les 4 échantillons 32
3.3 – Effet respectif de l'ombrage des grappes et de l'ombrage des ceps sur les teneurs en précurseurs d'arômes des baies 32
3.3.1 – Ombrage des grappes 32
3.3.2 – Ombrage des ceps 32
3.4 – Effet d'une modification qualitative de l'ensoleillement sur les précurseurs caroténoïdiques et les glycosides de composés volatils 33
3.5 – Effet du rayonnement du sol sur la synthèse et la dégradation des caroténoïdes 33

IV – CONCLUSIONS 34

BIBLIOGRAPHIE 35

INFLUENCE DE CERTAINES TECHNIQUES DE VINIFICATION

Le point sur l'étude du potentiel aromatique du Fer Servadou : note « poivron vert » et note « cassis »

APPROCHE ANALYTIQUE

Cécile Prouteau

I – INTRODUCTION 38
1.1 – Un arôme végétal : le poivron vert 39
1.2 – un arôme fruité : le cassis 40

II – PERSPECTIVES 42

BIBLIOGRAPHIE 42

APPROCHE TECHNOLOGIQUE

François Davaux

I – INTRODUCTION 43

II – CONCLUSION 47

Rôle du glutathion sur l'évolution aromatique des vins blancs secs

Denis Dubourdieu

I – INTRODUCTION 48

II – LE GLUTATHION DES MOUTS ET DES VINS 49
2.1 – Le glutathion constituant naturel des moûts 49
2.2 – Evolution de la teneur en glutathion au cours de la fermentation alcoolique des vins blancs secs 50
2.3 – Evolution de la teneur en glutathion des vins blancs secs au cours de l'élevage 51

III – LA TENEUR EN GLUTATHION DES VINS ET LEUR EVOLUTION AROMATIQUE 52
3.1 – Incidence de la teneur en glutathion des vins au cours de l'élevage, sur les évolution aromatique 52
3.2 – Incidence d'une addition de glutathion à la mise en bouteille sur l'évolution aromatique du vin 54

IV – CONCLUSION 55

BIBLIOGRAPHIE 56

Comparaison de l'arôme d'évolution des vins de Grenache et de Syrah en Vallée du Rhône : contribution des précurseurs glycosylés

Marie Ségurel

I – INTRODUCTION 59

II – ANALYSE SENSORIELLE 59

III – ANALYSE OLFACTOMETRIQUE 60

Le point sur les arômes

Rémy Schneider – ITV France – Unité de Montpellier

La recherche des arômes des vins ne date pas d'aujourd'hui mais les substances aromatiques étant souvent présentes dans de faibles quantités, il a fallu attendre l'apparition en œnologie d'outils analytiques performants, comme la chromatographie en phase gazeuse couplée à des détecteurs puissants. Aujourd'hui plus de 700 composés aromatiques ont été dosés dans les vins.

I - LES DIFFERENTS TYPES D'AROMES

On distingue trois catégories d'arômes dans les vins :

1.1 - Les arômes variétaux (primaires)

Ils proviennent du métabolisme du raisin au cours de la maturation et sont caractéristiques d'un cépage ou d'une famille de cépage. Ils donnent la typicité au vin.

Ces arômes sont présents dans le fruit soit à l'état odorant, ils participant alors à la palette aromatique du vin sans transformation préalable, soit sous forme inodore appelée « précurseur d'arômes ». Le pouvoir odorant de ces précurseurs sera révélé au cours de l'élaboration du vin. On reviendra sur cette notion de précurseur d'arômes un peu plus loin.

Exemple d'arômes variétaux : agrumes, cassis, poivron…

1.2 - Les arômes fermentaires (secondaires)

Ils sont produits par le métabolisme des micro-organismes (levure, bactéries) responsables des fermentations alcoolique et malolactique. Certains de ces arômes sont communs à tous les vins. D'autres résultent de la libération des précurseurs d'arômes variétaux par voie enzymatique et sont plus typiques.

1.3 - Les arômes de vieillissement (tertiaire)

Ils sont générés lors de l'élevage du vin et de son évolution en bouteille. Ils proviennent de la transformation par voie chimique (hydrolyse acide due au pH du vin) et biochimique (voie enzymatique) de composés odorants ou de précurseurs variétaux déjà présents dans le vin jeune.

Exemple : truffe, café, moka
Dans chacune des familles citées, on trouve des composés aromatiques responsables d'odeurs jugées comme agréables : leur apparition et leur maintien dans le vin sera alors favorisé, et des composés responsables de nuances aromatiques peu flatteuses, voire franchement désagréables.

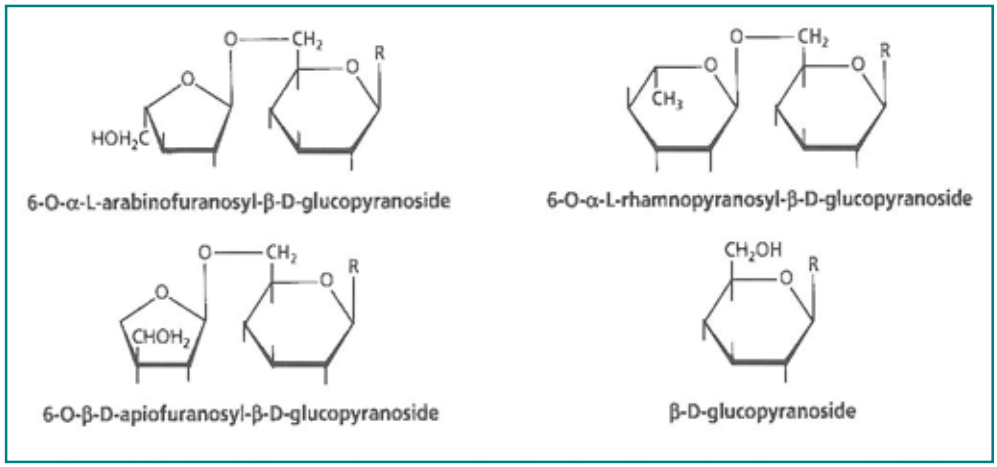
II - LES PRECURSEURS D'AROMES

Les molécules aromatiques sont liées à une autre molécule (sucre, acide aminé), cette association neutralise le pouvoir odorant de l'arôme. Les molécules aromatiques peuvent ensuite être libérées lors de la vinification et de l'élevage.

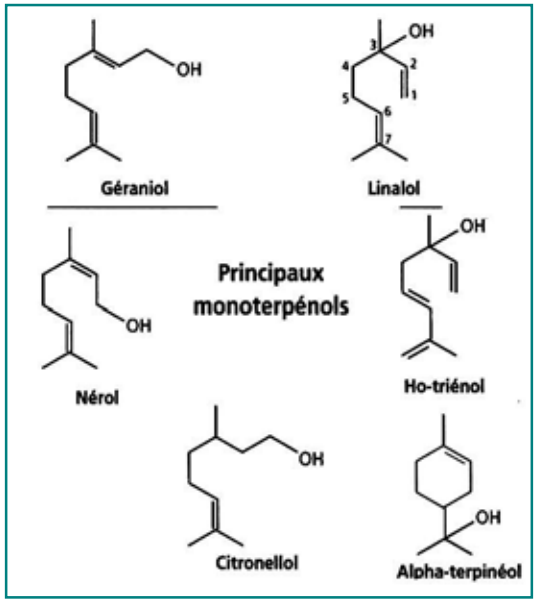
Il existe deux principaux types de précurseurs :

2.1 - Les précurseurs glycosylés

Dans ce cas, la molécule odorante est accrochée à un sucre possédant un glucose. Ces arômes ont été étudiés dans le cadre du potentiel aromatique des cépages muscatés : il s'agit en général de terpènes. Ces précurseurs sont dégradés en arôme dans la baie ; ils sont relativement peu affectés par les mécanismes chimiques et enzymatiques de la vinification et se retrouvent pratiquement intact dans les vins jeunes.



Les principaux précurseurs glycosylés de terpènes mis en évidence dans le raisin
Source : Traité d'œnologie, Tome 2, Dunod 1998



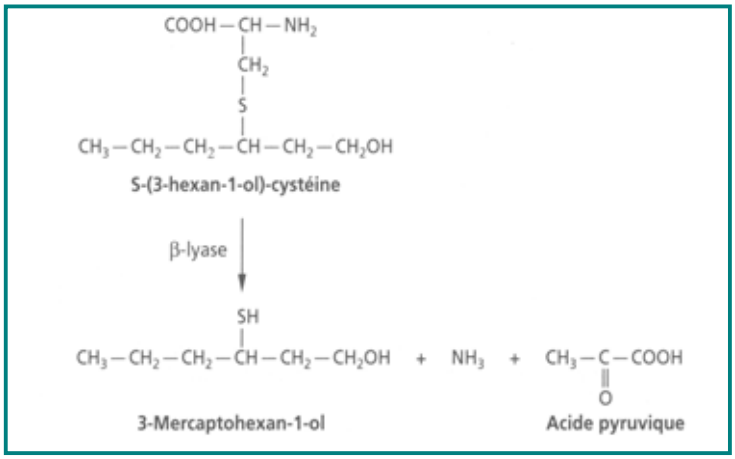
Les principaux monoterpénols du vin
Source : Traité d'œnologie, Tome 2, Dunod 1998

2.2 - Les précurseurs cystéinylés

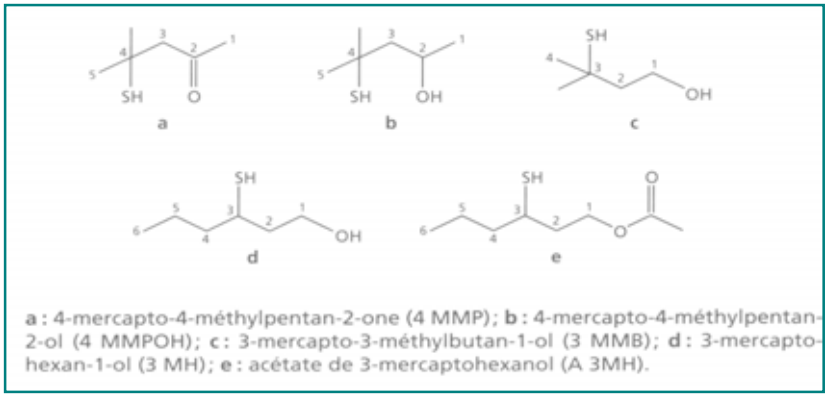
Dans ce cas, la molécule odorante est liée à un acide aminé : la cystéine.

***Exemple** : Les thiols, molécules soufrées à fort pouvoir odorant, ne sont pas présents dans les raisins en l'état mais sont liés à la cystéine. La révélation de l'arôme se fait lors du processus fermentaire grâce à une enzyme de type lyase générée lors du métabolisme levurien.*

Les thiols sont présents dans le Sauvignon et le Colombard. Pour ce dernier, ils sont responsables des arômes de pamplemousse, rhubarbe (3-sulfanylhexanol), de fruits exotiques, buis, sueur (acétate 3-mercaptohexyle).



Formation d'un thiol à partir d'un précurseur cystéinylé grâce à la β lyase
Source : Traité d'œnologie, Tome 2, Dunod 1998



a : 4-mercapto-4-méthylpentan-2-one (4 MMP); **b :** 4-mercapto-4-méthylpentan-2-ol (4 MMPOH); **c :** 3-mercapto-3-méthylbutan-1-ol (3 MMB); **d :** 3-mercapto-hexan-1-ol (3 MH); **e :** acétate de 3-mercaptohexanol (A 3MH).

Quelques exemples de thiols
Source : Traité d'œnologie, Tome 2, Dunod 1998

III - LA PERCEPTION AROMATIQUE

L'olfaction directe : lorsque la surface du vin est immobile se sont les molécules volatiles et les plus odorantes que l'on perçoit. En agitant le vin, de nouvelles molécules passent à l'état gazeux et l'on perçoit de nouvelles odeurs.

L'olfaction rétronasale : lorsque l'on met le vin en bouche, la mastication provoque un réchauffement et une remontée dans le nez des vapeurs. Cette perception est accentuée par circulation d'air à travers le vin..

Le seuil de perception : il varie selon les arômes. Pour les thiols, le seuil de perception est de l'ordre de quelques nanogrammes (c'est-à-dire qu'il suffit de quelques nanogrammes de thiols dans 1L d'eau pour qu'une personne L perçoive cet arôme). Ces molécules ont un fort pouvoir odorant puisqu'en moyenne, on considère que le seuil de perception des arômes se situe autour de 400 ng/L.

Influence du mode de conduite de la vigne

Incidences de facteurs viticoles sur le potentiel aromatique du cépage Colombard en Gascogne

Thierry Dufourcq – ITV France – Unité de Gaillac

Le Colombard représente environ un quart de l'encépagement des 20 000 hectares de vignobles situés dans le département du Gers. La perception aromatique des vins obtenus à partir de ce cépage évoque les agrumes, les fruits exotiques, le buis. Les molécules responsables de cette perception sont des composés soufrés volatils, appelés thiols variétaux. Deux molécules ont été identifiées dans les vins de Colombard, il s'agit du 3MH* et de l'A3MH*. Ces arômes sont révélés au cours de la fermentation alcoolique par activités enzymatiques de la levure à partir de composés inodores présents dans le raisin, appelés précurseurs d'arômes (P-3MH).

Pour favoriser la présence de thiols variétaux dans un vin, on peut agir de différentes façons :

- favoriser la présence de précurseurs d'arômes dans la baie
- favoriser leur extraction dans le moût
- favoriser leur transformation en arômes
- favoriser leur conservation dans les vins finis

L'objectif des expérimentations mises en place par l'ITV Midi-Pyrénées, en Gascogne, sur ce cépage, est d'optimiser le potentiel aromatique des vins. Les travaux développés ci-dessous étudient l'influence des facteurs d'un terroir viticole, climat, sol, mode de conduite de la vigne (à travers la variation du rapport surface foliaire/ poids de récolte et la pratique de l'effeuillage).

I - MATERIELS ET METHODES

Les systèmes d'études sont constitués de placettes de 100 à 200 pieds de Colombard implantées chez des viticulteurs et mises à disposition pour la durée de l'expérimentation. Un réseau, de type observatoire, de 6 parcelles a été installé, en 1999, sur différentes unités agro-pédologiques, pour étudier l'influence du climat et du sol sur le potentiel aromatique. Elles présentent des caractéristiques communes en terme de densité de plantation (2900 à 3500 pieds par hectare), d'age de plantation (1985-1990), de porte-greffe (SO4, RSB), d'entretien du sol (enherbé 1 rang sur 2), de taille (Guyot simple).

Une station météorologique est située à proximité de chaque parcelle. Sur ce réseau, en parallèle, des dispositifs expérimentaux ont été implantés pour étudier des paramètres spécifiques :

- influence du rapport feuille/fruit sur la qualité des raisins (2 parcelles, 6 modalités)
- influence de l'effeuillage sur la qualité aromatique des vins (1 parcelle, 4 modalités)
- influence de différents modes de conduite sur la qualité des raisins (1 parcelle, 3 modalités)

---

*

3MH : 3-Mercapto-Hexanol , seuil de perception en solution modèle 60 ng/l ;
A3MH : Acétate de 3-Mercapto-Hexile, seuil de perception en solution modèle 4 ng/l.

Les mesures de l'état hydrique de la vigne sont réalisées à l'aide d'une chambre à pression par détermination du potentiel foliaire de tige défini par Choné (2001). L'estimation de la surface foliaire exposée est réalisée par la mesure de la surface externe du couvert végétal définie par Murisier (1997). L'estimation de la surface foliaire totale est réalisée par la méthode proposée par Carbonneau (1976). Les effeuillages sont réalisés manuellement à différents stades phénologiques sur une face côté ombre l'après-midi. 3 dates de récoltes sont effectuées pour suivre l'évolution du potentiel aromatique au cours de la maturation des raisins.

Sur chaque parcelle expérimentale, 40 kg de vendange triée sont vinifiés selon un protocole standardisé : temps et température de macération préfermentaire, souche de levure, température d'élevage et de stockage des vins.

Les dosages de thiols variétaux dans les vins, 3MH et A3MH, sont réalisés à l'UMR-SPO de l'INRA Montpellier par la méthode décrite par Schneider (2003) entre avril et juillet de l'année suivante.

II - RESULTATS

2.1 - Influence du climat

Pendant les 5 années d'acquisition de données sur le réseau, la climatologie régionale a présenté une variabilité importante. Chaque millésime peut être qualifié en fonction des températures et des précipitations pendant le cycle végétatif (tableau 1). Le potentiel aromatique des vins de Colombard obtenus, présente aussi une forte variabilité (figure 1).

	Σtemp. actives °C.jour	Σprécipitations Déb/Récolte
1999	Chaud	Humide
	1997	443
2000	Chaud	Sec
	1921	200
2001	Froid	Sec
	1884	275
2002	Froid	Humide *
	1843	346
2003	Canicule	Sec
	2170	277

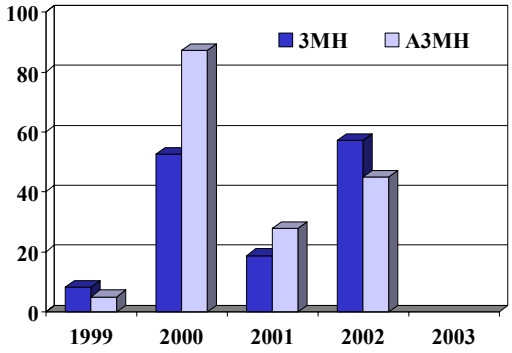


Tableau 1 : indices bio-climatiques en Gascogne ; somme des températures actives en degrés.jours et hauteur de précipitations en mm/m² de sol du débourrement à la récolte ; cépage Colombard

Figure 1 : variation de l'indice aromatique (concentration dans les vins/ seuil de perception en solution modèle) du 3MH et du A3MH en fonction des millésimes ; cépage Colombard

Les années les plus favorables sont 2000 et 2002, avec cependant des climatologies très antagonistes. Sur deux millésimes secs, 2000 et 2001, des températures chaudes semblent favoriser le niveau aromatique en 3MH et A3MH dans les vins de Colombard.

2.2 - Influence du sol

Les 6 unités agro-pédologiques peuvent être regroupées en deux grandes classes de sol ; d'une part les boulbènes, sols bruns lessivés présentant des traces plus ou moins marquées d'hydromorphie, et d'autre part les argilo-calcaires, sols bruns calcaires modaux et rendzines. Ces deux types de sol se différencient par leur capacité d'alimentation hydrique de la vigne. Sur les argilo-calcaires, l'alimentation hydrique est déficitaire de façon modérée à forte en fonction des millésimes ; sur les boulbènes, elle est déficitaire de façon nulle à modérée (tableau 2). Le dosage de l'azote dans les moûts montre des niveaux d'azote assimilable supérieurs au seuil de 140 mg/l quel que soit le millésime et le type de sol.

Sol	Argilo-calcaires		Boulbènes	
Potentiel Tige (MPa)	- 0,9 < NB Jours < - 0,65	NB Jours < - 0,9	- 0,9 < NB Jours < -0,65	NB Jours < - 0,9
1999	4	0	0	0
2000	15	25	7	0
2001	13	44	19	0
2002	11	0	0	0
2003	9	35	16	17

Tableau 2 : variation du nombre de jours de stress hydrique en fonction du type de sol, défini par la mesure du Potentiel Tige (en MégaPascal) ; cépage Colombard ; entre –0,65 et –0,9 MPa le stress hydrique est modéré ; <-0,9MPa, le stress hydrique est fort

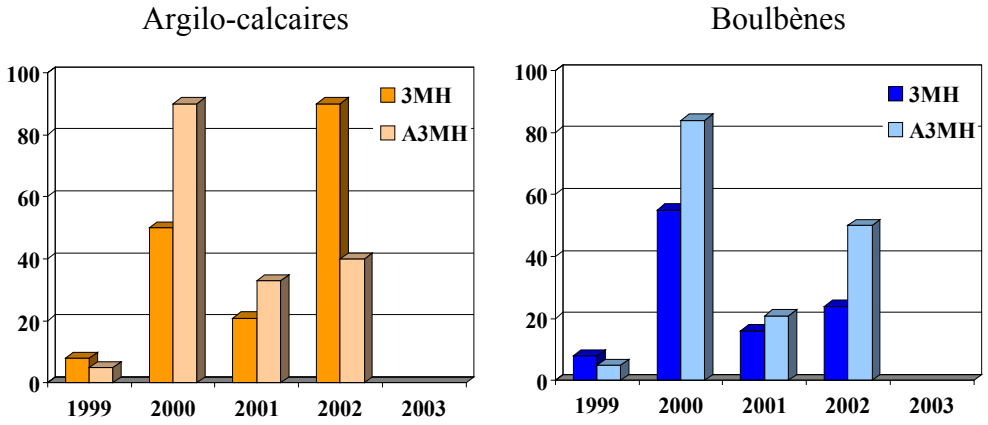


Figure 2 : variation de l'indice aromatique (concentration dans les vins/ seuil de perception en solution modèle) du 3MH et du A3MH en fonction des millésimes et des sols de Gascogne ; cépage Colombard

Au sein des différents millésimes, les indices aromatiques sont relativement équivalents sauf en 2002 où, sur sols argilo-calcaires, la contribution aromatique du 3MH domine l'A3MH et se différencie des sols de boulbènes (figure 2).

Globalement, les niveaux aromatiques obtenus sur sols argilo-calcaire sont légèrement supérieurs à ceux obtenus sur boulbènes. Lorsqu'un sol entraîne un déficit hydrique, le niveau aromatique obtenu dans les vins est généralement plus important (cas des boulbènes en 2000).

2.3 - Influence de la date de récolte

On peut considérer que l'optimum de maturité technologique des raisins de Colombard en Gascogne se situe entre 40 jours et 55 jours après la mi-véraison. En deçà, les raisins présentent un déséquilibre sucre/acide très important et au-delà, l'altération des raisins est manifeste, quel que soit le millésime. Dans cette plage destinée à la récolte, l'optimum du potentiel aromatique s'exprime de façon contrastée, en fonction du millésime et en fonction des types de sols ; 2001 peut être considérée comme une année « aromatique tardive » et 2002 comme « aromatique précoce » sur sols argilo-calcaires ; sur les sols de boulbènes, les variations sont moins marquées, 2001 est « aromatique tardive » et 2002 « aromatique médiane » si on considère les contributions cumulées du 3MH et du A3MH (figure 3) .

Il est important de rappeler que les qualités de bouche, sucrosité-gras-équilibre acide des vins de Colombard sont améliorées avec la tardiveté de la récolte.

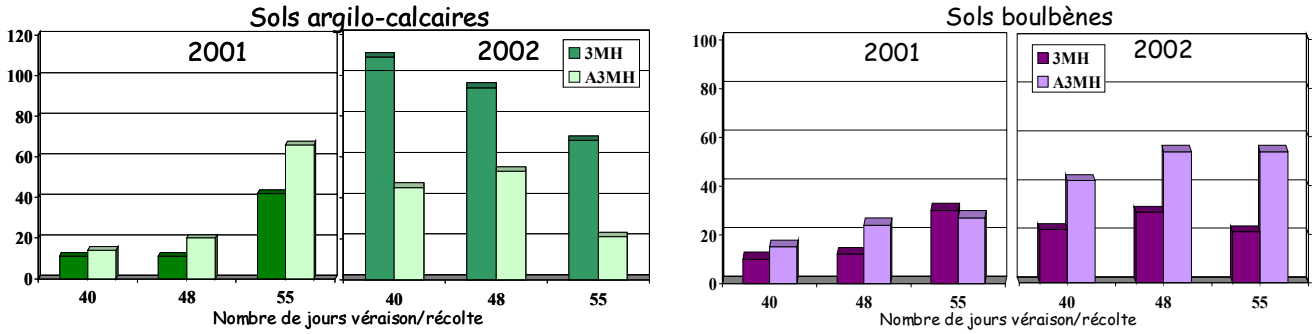


Figure 3 : variation de l'indice aromatique (concentration dans les vins/ seuil de perception en solution modèle) du 3MH et du A3MH en fonction des millésimes, des sols de Gascogne et de la durée de maturation des raisins ; cépage Colombard

2.4 - Influence du rendement

La notion de rendement est substituée par un indicateur d'équilibre de végétation : le rapport entre la surface foliaire totale et le poids de vendange. Peyros Des Gachons (2000) a mis en évidence la présence de P-3MH dans les feuilles de Sauvignon et émis l'hypothèse que le feuillage pourrait être un pourvoyeur potentiel des raisins. Dans le cadre des travaux visant à optimiser l'indicateur surface foliaire exposée et la qualité des raisins de Colombard (2002), nous étudions la relation entre la variation du rapport « feuille/fruit » et la qualité aromatique des vins.

L'indicateur surface foliaire totale sur poids de récolte est l'indicateur le plus pertinent du dispositif expérimental. Les meilleures corrélations s'établissent avec l'A3MH sur sol argilo-calcaire et avec le 3MH sur boulbène (figure 4). Ce facteur contribue donc également au potentiel aromatique du cépage Colombard.

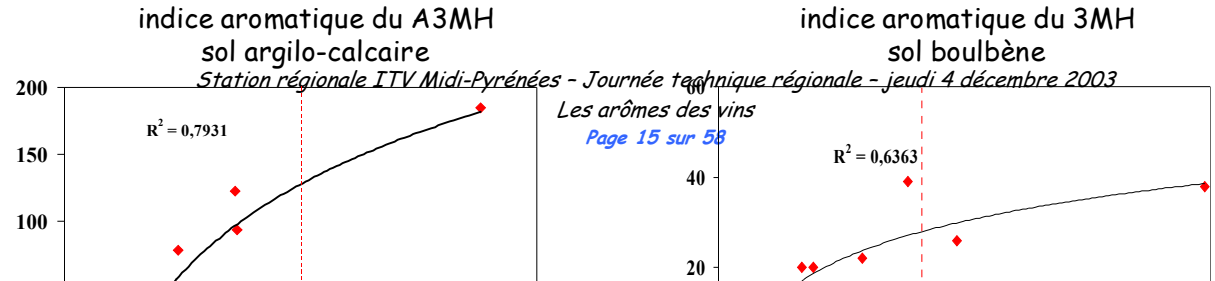


Figure 4 : relation entre l'indicateur surface foliaire totale (en m²/kg) et l'indice aromatique, du A3MH sur sol argilo-calcaire, du 3MH sur sol de boulbène ; millésime 2001-2002 ; cépage Colombard

2.5 - Influence de l'effeuillage

La pratique de l'effeuillage est une technique viticole de plus en plus pratiquée au vignoble. La suppression d'une partie des feuilles au niveau de la zone des grappes permet d'en améliorer le microclimat (aération, lumière) et influe sur la qualité des raisins. L'action prophylactique de cette technique contre Botrytis *cinerea* a été montrée par Serrano (2001). Il s'agit d'évaluer cette technique viticole sur le potentiel aromatique final du vin de Colombard.

Pour le 3MH, les concentrations dosées dans les vins des modalités effeuillées sont supérieures ou égales au témoin non effeuillé : + 57% pour le vin issu de l'effeuillage véraison une face. Le résultat est inversé pour l'A3MH. Les modalités effeuillées présentent moins d'arôme dans le vin fini : -39% pour le vin issu de l'effeuillage nouaison une face.

Au vu de cette première année d'expérimentation, il apparaît que les qualités aromatiques des vins issus des modalités effeuillées ne sont pas pénalisées par rapport au vin du témoin non effeuillé. Dans tous les cas les concentrations retrouvées sont au moins égales à 88 fois le seuil de perception du 3MH et 220 fois le seuil de perception du A3MH (figure 5).

Le Colombard sera étudié sur plusieurs millésimes.

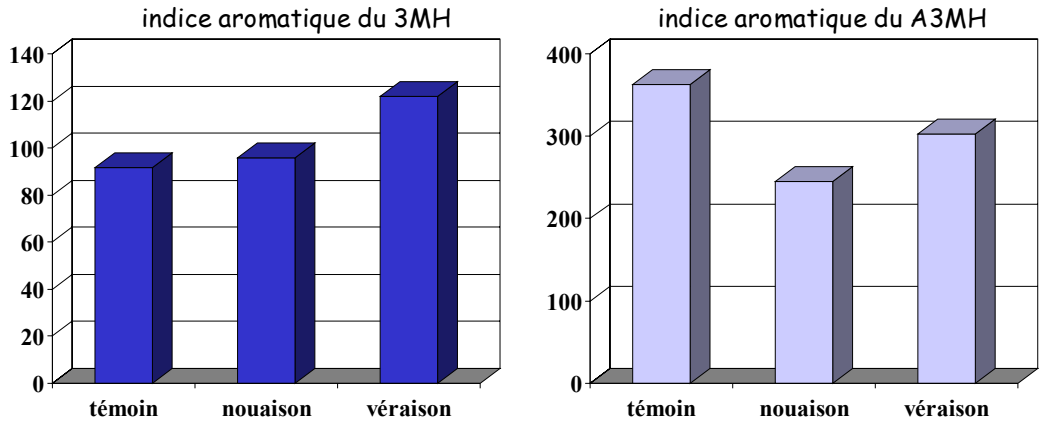


Figure 5 : : variation de l'indice aromatique (concentration dans les vins/ seuil de perception en solution modèle) du 3MH et du A3MH en fonction du stade phénologique au moment de l'effeuillage; millésime 2002 ; cépage Colombard ;

III - CONCLUSION

Les résultats obtenus sur les différents dispositifs expérimentaux permettent de mettre en évidence la complexité des facteurs viticoles qui interviennent dans le potentiel aromatique des vins de Colombard en Gascogne. Cette étude se donne pour objectif de définir des clés pour optimiser ce potentiel en fonction des millésimes et des types de sols de la zone de production et de proposer des indicateurs de bonnes pratiques viticoles en relation avec cette recherche de la qualité aromatique.

BIBLIOGRAPHIE

CARBONNEAU A., 1976. Principes et méthodes de mesure de la surface foliaire. Essai de caractérisation des types de feuilles dans le genre Vitis. *Ann. Amélior. Plantes, 26, (2): 327-343.*

MURISIER F., ZUFFEREY V., 1997. Rapport feuille fruit de la vigne et qualité du raisin, *Revue suisse Vitic., Arboric., Hortic., vol 29(6) : 355-362.*

PEYROS DES GACHONS C., 2000. Recherches sur le potentiel aromatique des raisins de *Vitis vinifera L.* Cv. Sauvignon blanc. *Thèse de Doctorat Sciences biologiques et Médicales, option Œnologie-Ampélologie, Université de Bordeaux II, 176p.*

CHONE X., 2001. Contribution à l'étude des terroirs de Bordeaux : Etude des déficits hydriques modérés, de l'alimentation en azote et de leurs effets sur le potentiel aromatique des raisins de Vitis vinifera L. cv. Sauvignon blanc. *Thèse de Doctorat Sciences biologiques et Médicales, option Œnologie-Ampélologie, Université de Bordeaux II, 188p.*

SERRANO E., 2001. Effeuillage de la vigne : synthèse de quatre années d'études menées en Midi-Pyrénées. *Actes du colloque « Matériel végétal et techniques viticoles » - Station régionale ITV Midi-Pyrénées, 37-48.*

DUFOURCQ T., SERRANO E., 2002. Détermination du rapport feuilles/fruits optimal pour quatre principaux cépages de la région Midi-Pyrénées. *Actes du colloque « Gestion du rendement vers une recherche de la qualité » - Station régionale ITV Midi-Pyrénées, 36-42.*

SCHNEIDER R., KOTSERIDIS Y., RAY JL., AUGIER C., BAUMES R., 2003. Quantitative determination of sulfur-containing wine odorants at sub parts per billion levels. 2. Development and application of a stable isotope dilution assay. *J. Agric. Food Chem., 51, 3243-3248.*

Etat hydrique, alimentation en azote et potentiel aromatique du Sauvignon blanc : acquisitions récentes

Xavier Choné, Valérie Lavigne et Denis Dubourdieu Faculté d'œnologie
Université Victor Segalen Bordeaux II

I – INTRODUCTION

Pourquoi un site particulier peut être un terroir viticole ?

La combinaison entre le sol, le mésoclimat et les paramètres du vignoble (porte-greffe, cépage, greffon, densité de plantation, mode de conduite) conditionne la physiologie de la vigne. Selon les sites et l'architecture du vignoble, cette combinaison peut induire un ou des facteurs limitatifs du développement végétatif de la vigne. En l'état des connaissances scientifiques, l'effet terroir n'existe pas sans facteurs limitatifs de la vigueur de la vigne au bénéfice de la constitution des raisins. Par empirisme, les anciens énonçaient : « la vigne doit souffrir pour produire les meilleurs raisins ». L'expression du terroir viticole est étroitement dépendante des choix humains : viticulteur et vinificateur qui président à la mise en place et à la gestion du vignoble. Vauban, au 18ème siècle, écrivait déjà : « Le bon terroir ne diffère en rien du mauvais s'il n'est cultivé ».

Quelques soient les cépages rouges, l'alimentation en eau et l'alimentation en azote sont clairement identifiées comme deux facteurs agronomiques déterminant de l'effet terroir sur le vin (SEGUIN, 1986 ; VAN LEEUWEN *et al.*, 1994 ; CHONÉ *et al.*, 2001). Lorsque ces facteurs sont limitatifs (déficits hydriques modérés, sub-carence en azote), la constitution des moûts est plus riche en sucres, anthocyanes, tanins et les vins sont nettement plus appréciés lors des dégustations (CHONÉ *et al.*, 2001).

L'effet terroir sur le potentiel aromatique des cépages blancs a été récemment étudié à travers l'exemple du sauvignon blanc dans le laboratoire du Pr. Denis DUBOURDIEU. L'arôme variétal des vins de Sauvignon blanc est dû à la présence de thiols volatils responsables des odeurs de buis, de genêt, de pamplemousse, de mangue et de fruit de la passion (DARRIET *et al.*, 1995 ; TOMINAGA *et al.*, 1998a). Ces thiols participent aussi à l'arôme variétal des vins d'autres variétés, notamment le Riesling, le Colombard, le Manseng…(TOMINAGA *et al.*, 2000).

Les thiols volatils sont absents dans le raisin. Ils sont libérés pendant la fermentation par la levure (MURAT *et al.*, 2001) à partir de précurseurs inodores (TOMINAGA *et al.*, 1998b) dont la structure a récemment été identifiée à des S-conjugués à la cystéine (TOMINAGA *et al.*, 1998a). La 4-mercapto-4-méthylpentan-2-one (4MMP), le 4-mercapto-4-méthylpentan-2-ol (4MMPOH) et le 3-mercaptohexan-1-ol (3MH), sont ainsi libérés, respectivement, à partir de la S-4-(4-méthylpentan-2-one)-L-cystéine (P-4MMP), de la S-4-(4-méthylpentan-2-ol)-L-cystéine (P-4MMPOH) et de la S-3-(hexan-1-ol)-L-cystéine (P-3MH).
Le dosage des précurseurs cystéinylés dans le moût (PEYROT DES GACHONS *et al.*, 2000) permet ainsi d'accéder à un nouveau marqueur du potentiel aromatique de certains cépages sur un terroir donné.

La réactivité des thiols variétaux vis à vis des quinones est l'une des principales causes de l'instabilité de l'arôme variétal des vins de Sauvignon. Limiter la formation de quinones au cours des différents stades de l'élaboration du vin de sauvignon est essentiel pour favoriser la stabilité de son arôme variétal. Par conséquent, une teneur faible en composés phénoliques du moût et la protection de ce dernier vis à vis de l'oxydation sont indispensables.

Egalement très réactif vis à vis des quinones, le glutathion des moûts et des vins joue un rôle important dans la protection des thiols volatils variétaux vis à vis de l'oxydation (DUBOURDIEU *et al.* 2001). Dans une certaine mesure, on estime que le potentiel aromatique d'un moût de Sauvignon blanc fait intervenir à la fois sa teneur en précurseurs d'arôme, en composés phénoliques et en glutathion. L'expression aromatique du vin sera d'autant plus intense que le moût est riche en précurseurs d'arôme et en glutathion et pauvre en composés phénoliques.

II - INFLUENCE DE L'ETAT HYDRIQUE SUR LE POTENTIEL AROMATIQUE DES BAIES

Les effets de l'état hydrique de la vigne sur le potentiel aromatique des raisins de *Vitis vinifera* sont peu documentés. Le dosage des précurseurs cystéinylés dans le moût (PEYROT DES GACHONS *et al.,* 2000) permet ainsi d'accéder à un nouveau marqueur du potentiel aromatique de certains cépages sur un terroir donné.

2.1 - Les contraintes hydriques sévères sont associées à une teneur faible en précurseurs cystéinylés dans les baies

PEYROT DES GACHONS (2000) a observé l'effet défavorable d'une contrainte hydrique sévère sur la teneur en précurseurs cystéinylés des raisins de Sauvignon blanc. Cette contrainte hydrique sévère a conduit à une forte défoliation des ceps et les valeurs de potentiel foliaire de base ont atteint -1 MPa le 20 août 1998. Sur les parcelles de Sauvignon où les déficits hydriques étaient moins accentués, la teneur du moût en précurseurs cystéinylés étaient plus importantes (PEYROT DES GACHONS, 2000). Ce résultat laisse penser que des déficits hydriques modérés pourraient être favorables à l'accumulation des précurseurs cystéinylés dans les baies

2.2 - Certaines contraintes hydriques modérées sont associées à un potentiel aromatique élevé des baies

A partir de 1999, l'état hydrique de parcelles de Sauvignon blanc a été déterminé avec le potentiel tige minimum : $\Psi_{T\ min}$, mesuré lors du zénith solaire (CHONÉ et al., 2001a). Le $\Psi_{T\ min}$ est un indicateur plus sensible des déficits hydriques modérés de la vigne que le potentiel foliaire de base : Ψ_B (CHONÉ et al., 2000). Par ailleurs, le $\Psi_{T\ min}$ est bien corrélé à la vitesse de croissance des rameaux pour des ceps cultivés en serre (figure 1, 2 et 3) comme pour des ceps cultivés en plein air (CHONÉ, 2001).

Le ralentissement de la vitesse de croissance des rameaux est constaté pour une valeur de $\Psi_{T\ min}$ = -0,65 MPa (figure 1,2 et 3). L'arrêt de croissance des rameaux est observé pour des valeurs de $\Psi_{T\ min}$ comprises entre -0,9 et -1,05 MPa selon, notamment, la présence ou non de grappes sur le

rameau (CHONÉ, 2001). Par conséquent, le $\Psi_{T\,min}$ est un excellent indicateur de la compétition pour les photosynthétats entre les apex et les baies.

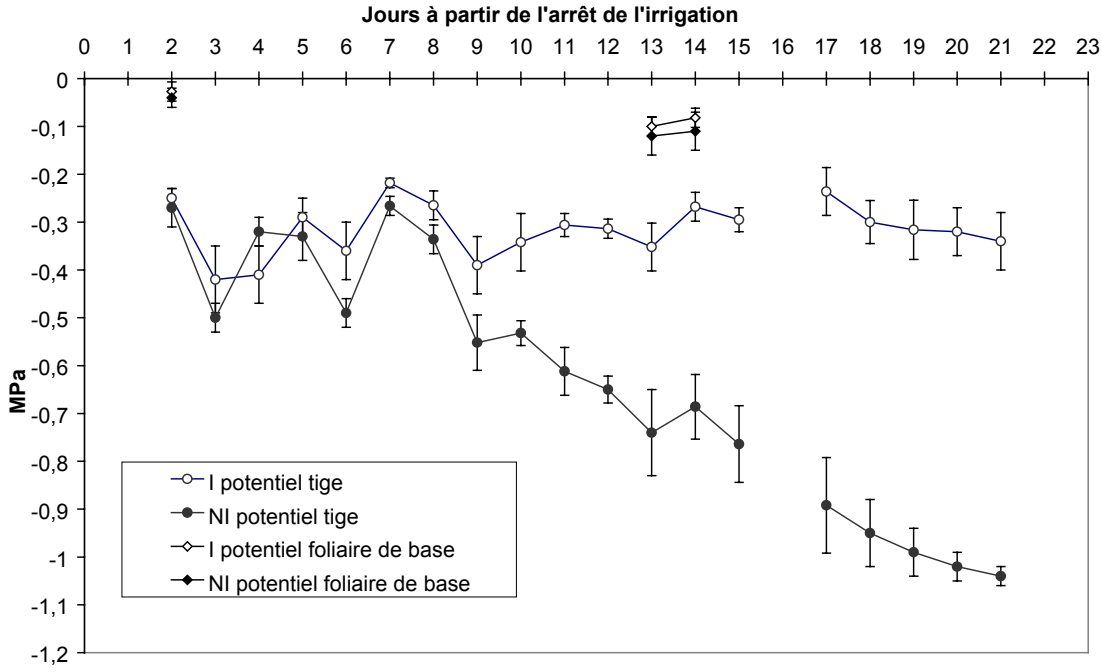


Figure 1 : Evolution du $\Psi_{T\,min}$ sur des ceps cultivés en conteneurs en serre, I : témoin irrigué ; NI : non irrigué à partir du jour 1. Chaque valeur est la moyenne de 5 répétitions.
Les barres d'erreurs indiquent l'écart type

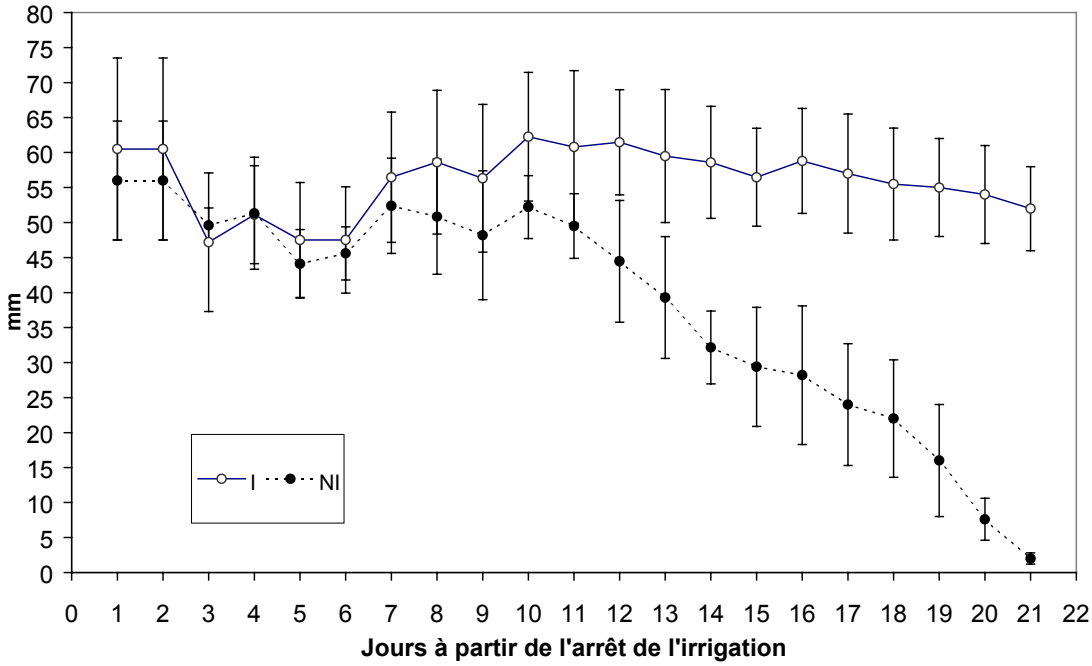


Figure 2 : Evolution de la vitesse de croissance (axe des ordonnées, mm) sur deux modalités de ceps cultivés en conteneurs, en serre, I : témoin irrigué ; NI : non irrigué à partir du jour 1. Chaque valeur est la moyenne de 5 répétitions. Les barres d'erreurs indiquent l'écart type

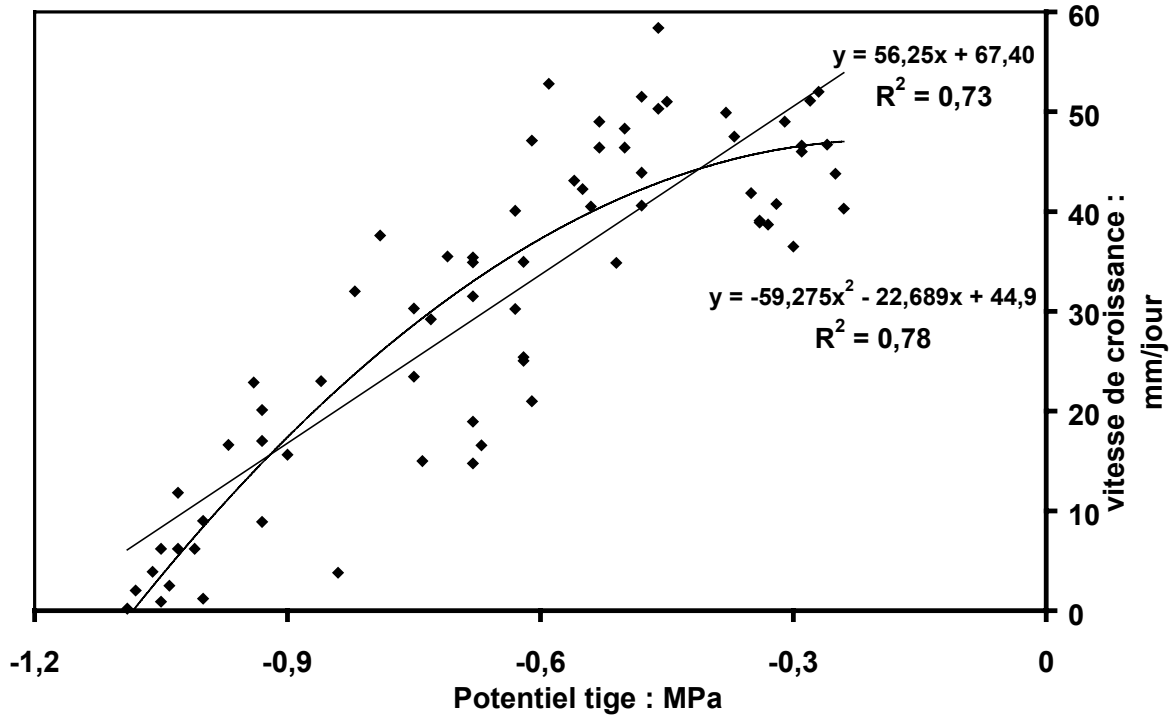


Figure 3 : Régression linéaire et polynomiale entre le $\Psi_{T\,min}$ et la vitesse de croissance des rameaux pour des ceps (cultivés en serre, en conteneur de 70 litres) non irrigués pendant 22 jours

La teneur en précurseur cystéinylés des baies issues de ceps dont le sol a été bâché de juin à la récolte (pour créer un dessèchement régulier du sol) a été comparée à celle d'un témoin non bâché, cultivé en sol profond (tableau 1). Le $\Psi_{T\ min}$ sur sol profond (nommé SP) est toujours nettement supérieur à -0,65 MPa jusqu'à la récolte. Sur ce site, la vigne n'a pas connu de déficit hydrique. Inversement, sur le niveau bâché (nommé B), le $\Psi_{T\ min}$ varie de -0,7 à -1,1 MPa de la véraison à la récolte (tableau 1). Par conséquent, pour B, la contrainte hydrique modérée est apparue avant la véraison et s'est maintenue jusqu'à la récolte.

Le dosage de l'azote assimilable ne fait pas apparaître de différence significative d'alimentation azotée entre les deux sites.

	SP : Sol profond	**B : Sol bâché**
$\Psi_{T\ min}$ 29/07/00 : véraison	-0,18 a	-0,7 b
$\Psi_{T\ min}$ 10/08/00	-0,22 a	-0,95 b
$\Psi_{T\ min}$ 28/08/00 : récolte le 5/09/00	-0,30 a	-1,1 b

Tableau 1 : Valeur du $\Psi_{T\ min}$ (MPa) pour SP (sol profond) et pour B (sol bâché du 8 juin jusqu'à la vendange) ; Sauvignon blanc, clone 108 greffé sur 3309 C, espacement 1 x 2 mètres

Un déficit hydrique modéré, apparaissant avant la véraison, induit les mêmes effets sur la taille et la composition des baies lors de la récolte du Sauvignon blanc que sur celles du Cabernet-sauvignon (CHONÉ et al., 2001b) : diminution du poids, plus forte teneur en sucres, plus faible teneur en acide malique et plus forte teneur en composés phénoliques totaux (tableau 2).

		SP	**B**
Poids de vendange/cep	kg	3,6 a	2,9 b
Surface foliaire primaire	m^2	3,257 a	2,60b
Surface foliaire secondaire	m^2	3,804 a	1,63 b
Poids moyen d'une baie	g	2,03 a	1,81 b
Sucres réducteurs	g/L	178,4 a	210 b
Acidité totale	g de H_2SO_4/L	6,69 a	4,21 b
Acide malique	g/L	4,95 a	2,44 b
Azote assimilable	mg/L	172 a	225 a
P-4MMP	ng eq/L	1263 a	2548 b
P-4MMPOH	ng eq/L	2226 a	2127 a
P-3MH	**ng eq/L**	**7254 a**	**24288 b**
Composés phénoliques (IPT)		1,6 a	2,31 b

Tableau 2 : Paramètres de la vigueur et composition du moût le jour de la vendange pour SP (sol profond) et pour B (sol bâché du 8 juin jusqu'à la vendange) ; Sauvignon blanc, clone 108 greffé sur 3309 C, espacement 1 x 2 mètres

La teneur en P-3MH et en P-4MMP des raisins de B est nettement supérieur à celle de SP. L'hypothèse d'un effet positif des contraintes hydriques modérées sur l'accumulation des précurseurs cystéinylés dans les raisins de Sauvignon blanc est soutenue par ces résultats.

L'accroissement de la teneur en composés phénoliques totaux dans les baies de la modalité B est défavorable à la stabilité aromatique du vin.
Ces résultats ne permettent pas de définir précisément la durée d'un déficit hydrique modéré exerçant un effet positif sur le potentiel aromatique du Sauvignon blanc. Vraisemblablement, les déficits hydriques modérés les plus favorables sont ceux apparaissant juste après la véraison et accompagnés de températures non caniculaires.

III - INFLUENCE DE L'ALIMENTATION EN AZOTE SUR LE POTENTIEL AROMATIQUE DES BAIES (PRECURSEURS CYSTEINYLES, INDICE DES POLYPHENOLS DU MOUT ET TENEUR EN COMPOSES REDUCTEURS)

3.1 - Correction d'une carence azotée : conditions de l'essai

Trois niveaux d'alimentation en azote ont été étudiés dans la même parcelle de sauvignon blanc. Cette parcelle présentait deux zones possédant deux niveaux d'alimentation très distincts en 1999, caractérisé par 30 et 280 mg/l d'azote assimilable (MASNEUF *et al.*, 2000 ; VAN LEEUWEN *et al.*, 2000) par litre de moût. Le premier niveau indique tous les signes d'une carence en azote sévère (faible surface foliaire secondaire et faible rendement). Les caractéristiques de ce sol, notamment sa faible teneur en matière organique semblent expliquer cette différence d'alimentation en azote.

Lors du millésime 2000, le potentiel aromatique, l'alimentation en azote et le comportement hydrique de la vigne ont été étudiés sur ces 2 zones. En outre, le 15 juin 2000, sur 2 rangs de la zone carencée en azote, nous avons apporté par cep l'équivalent de 60 unités d'azote (ammonitrate) par hectare. Nous disposions par conséquent, de trois modalités d'alimentation en azote nommées :

- Boyer 1, naturellement pauvre en azote
- Boyer 2, naturellement pauvre en azote + 60 unités d'ammonitrate par hectare
- Boyer 3, naturellement riche en azote

Pour le millésime 2000, le débourrement a eu lieu le 15 mars, la mi floraison le 1er juin et la mi véraison le 1er août. La constitution des échantillons a eu lieu le 3 septembre.

L'état hydrique fut non limitatif pour les trois modalités pendant le millésime 2000. En effet, les valeurs de $\Psi_{T\ min}$, déterminées de juillet à fin août 2000, ont varié de -0,22 MPa à -0,58 MPa. Pour aucune modalité, le potentiel hydrique n'a atteint la valeur de $\Psi_{T\ min}$ (-0,65 MPa) pour laquelle on observe un ralentissement de la vitesse de croissance des rameaux.

Lors de la récolte, la teneur en azote assimilable du moût de Boyer 1 est 6 fois inférieure à celle de Boyer 3. Les teneurs en azote assimilable de Boyer 2 et de Boyer 3 ne sont pas significativement différentes.

3a	Boyer 1	Boyer 2	Boyer 3
Azote assimilable mg/L	29 a	174 b	202 b
Nombre de grappes par cep	11,1 a	9,9 a	22,3 b
Poids de vendange/cep kg	1,43 a	1,58 a	4,06 b

S.F.primaire m²	2,13 a	2,37 a	3,70 b
S.F.secondaire m²	0,40 a	1,44 b	3,05 c

3b		Boyer 1	Boyer 2	Boyer 3
Poids d'une baie	g	1,5 a	1,9 b	2,1 c
Sucres réducteurs	g/L	202 a	199 a	197 a
Acidité totale	g de H_2SO_4/L	5,3 a	6,5 b	6,0 b
Acide malique	g/L	2,72 a	4,22 b	4,23 b
Azote assimilable	mg/L	29 a	174 b	202 b
P-4MMP	ng eq/L	405 a	715 b	1116 ab
P-4MMPOH	ng eq/L	760 a	2059 b	2260 ab
P-3MH	ng eq/L	3358 a	14812 b	5007 a
Composés phénoliques (IPT)		0,28 a	0,21b	0,2 b
Glutathion	mg/L	17,9 a	120 c	65 b

Tableaux 3 a et b : Essai d'alimentation en azote, paramètres de la vigueur et composition de la vendange. ng eq : nanogramme équivalent

Boyer 1 : naturellement pauvre en azote ; **Boyer 2** : naturellement pauvre en azote + 60 unités début nouaison ; **Boyer 3** : naturellement riche en azote. **S.F.** : surface foliaire.
Pour la même ligne, les modalités suivies d'une lettre différente ont des valeurs statistiquement différentes, analyse de variance à un facteur (α= 0,01), suivie d'un test de Newman Keuls (α= 0,05)

La vigueur globale, considérant le poids de vendange, la surface foliaire totale et le poids des bois de taille, est la plus élevée pour Boyer 3. La vigueur globale de Boyer 2 est intermédiaire entre celle de Boyer 1 et de Boyer 3. L'apport d'azote sur Boyer 2 a été réalisé après la floraison. Par conséquent, il n'a pas fait varier le rendement ni la surface foliaire primaire. En revanche, la surface foliaire secondaire et le poids des bois de Boyer 2 sont significativement supérieurs à ceux de Boyer 1, mais restent inférieurs aux valeurs de Boyer 3 (tableau 3a).

L'apport d'azote lors de la nouaison sur Boyer 2 a augmenté de 21% le poids moyen d'une baie (tableaux 3a et 3b).

3.2 - Une carence en azote de la vigne diminue la teneur en précurseurs cystéinylés des baies

Pour Boyer 2, l'apport d'azote après la floraison a induit une augmentation significative de la teneur en précurseurs cystéinylés dans le moût relativement à Boyer 1 (tableaux 3a et 3b). Ces deux modalités ont des rendements semblables. Ce résultat met en évidence l'effet de l'alimentation en azote de la vigne sur la teneur en précurseur cystéinylés des baies.

3.3 - Une carence en azote de la vigne s'accompagne d'une diminution de la teneur en composés réducteurs (glutathion) et d'une augmentation de l'indice des polyphénols des moûts

L'indice des polyphénols totaux (IPT) déterminés sur le moût de Boyer 1 est significativement supérieur (30%) à celui des deux autres modalités. Les IPT des moûts de Boyer 2 et 3 ne sont pas significativement différents (tableau 3b). L'augmentation de l'alimentation azotée a donc le même effet négatif sur la teneur en composés phénoliques pour le Sauvignon blanc que pour les variétés rouges (DELAS *et al.*, 1991 ; CHONÉ *et al.*, 2001b).

L'influence de l'alimentation en azote sur la teneur du moût en composés réducteurs (glutathion) montre une tendance identique à celle observée pour les précurseurs cystéinylés. La teneur en glutathion de Boyer 2 est respectivement sept fois supérieures à celles de Boyer 1 (tableau 3a). Par conséquent, l'augmentation de l'alimentation en azote sans accroissement du rendement à un effet positif sur la teneur en composés réducteurs et sur les capacités du moût et du vin à neutraliser les quinones.

IV - CONCLUSION

Ces travaux récents expliquent clairement des influences du terroir sur le potentiel aromatique des raisins de Sauvignon blanc. La combinaison d'une contrainte hydrique modérée apparaissant après la véraison et d'une alimentation en azote sans carence mais sans excès apparaît représenter les conditions agronomiques les plus favorables à l'obtention de vins blancs de Sauvignon aromatiques.

Ces connaissances permettent de mieux choisir les sites et les modalités de plantation du sauvignon blanc. Elles incitent aussi à la prudence dans l'usage de l'enherbement qui peut conduire à des carences azotées de la vigne aux effets indésirables sur le potentiel aromatique des moûts et des vins.

Finalement, la connaissance du fonctionnement hydrique et du niveau d'alimentation en azote d'une parcelle sont des éléments supplémentaires pour définir la date de récolte.

BIBLIOGRAPHIE

CHONÉ X., TREGOAT O., VAN LEEUWEN C. et DUBOURDIEU D., 2000. Déficit hydrique modéré de la vigne : Parmi les 3 applications de la chambre à pression, le potentiel tige est l'indicateur le plus précis. *J. Int. Sci. Vigne Vin, 34, 169-176.*

CHONÉ X., DUBOURDIEU D. and GAUDILLERE J.P., 2001a. Stem water potential is a sensitive indicator of grapevine water status. *Annals of Botany, 87, 477-483.*

CHONÉ X., VAN LEEUWEN C., CHERY P. and RIBEREAU-GAYON P., 2001 b. Terroir influence on water status and nitrogen status of non irrigated Cabernet-Sauvignon *(Vitis vinifera)*. Vegetative development, must and wine composition (example of a Médoc top estate vineyard, Saint Julien Area, Bordeaux). *S. Afr. J. Enol. Vitic, 22, 8-15.*

CHONÉ X., 2001. Contribution à l'étude des terroirs de Bordeaux : Etude des déficits hydriques modérés, de l'alimentation en azote et de leurs effets sur le potentiel aromatique des raisins de *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc. *Thèse de Doctorat Sciences biologiques et Médicales, option Œnologie-Ampélologie, Université de Bordeaux II, 188 p.*

DARRIET P., TOMINAGA T., LAVIGNE V., BOIDRON J.N. and DUBOURDIEU D., 1995. Identification of a powerful aromatic component of *Vitis vinifera* L. var. Sauvignon Wines : 4-mercapto-4-methylpentan-2-one. *Flavour and frag. J., 10, 385-392.*

DUBOURDIEU D., MOINE-LEDOUX V., LAVIGNE-CRUEGE V., BLANCHARD L. et TOMINAGA T., 2001. Recent advances in white wine aging : the key role of the lees. *Proceedings of the ASEV 50th Anniversary Annual Meeting, Seattle, Whashington, 345-352.*

MASNEUF I., MURAT M.L., CHONÉ X., DUBOURDIEU D., 2000. Dosage systématique de l'azote assimilable : détecter les carences au chai. *Viti, 249, 19-22.*

MURAT M. L., MASNEUF I, DARRIET P., LAVIGNE V. and DUBOURDIEU D., 2001. Winemaking importance of the *Saccharomyces cerevisiae* yeast strains on the varietal aroma liberation of Sauvignon blanc. *Am. J. Vitic. Enol.,52, (2).*

PEYROT des GACHONS C., TOMINAGA T. and DUBOURDIEU D., 2000. Measuring the aromatic potential of Vitis vinifera L. cv. Sauvignon blanc by assaying S-cystéine conjugate compounds, precursors of volatile thiols responsible for the varietal aroma of wines. *J. Agric ; Food Chem., 48, 3387-3391.*

PEYROT Des GACHONS C., 2000. Recherches sur le potentiel aromatique des raisins de *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc. *Thèse de Doctorat Sciences biologiques et Médicales, option Œnologie-Ampélologie, Université de Bordeaux II, 176 p.*

SEGUIN G., 1986. 'Terroirs' and pedology of wine growing. *Experientia*. 42, 861-873.

TOMINAGA T., PEYROT DES GACHONS C. and DUBOURDIEU D., 1998a. A new type of flavor precursors in *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc : S-cystéine conjugates. *J. A.. F. C., 46, 5215-5219.*

TOMINAGA T., MURAT M. L. and DUBOURDIEU D., 1998b. Development of a method for analysing the volatile thiols involved in the characteristic aroma of wines made from *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc. *J. Agric. Food Chem., 46, 1044-1048.*

TOMINAGA T., BALDENWECK-GUYOT R., PEYROT DES GACHONS C. and DUBOURDIEU D., 2000. Contribution of volatile thiols to the aromas of white wines made from several Vitis vinifera *grapes varieties.* Am. J. Enol. Vitic., 51, 178-181.

VAN LEEUWEN C. et SEGUIN G., 1994. Incidences de l'alimentation en eau de la vigne, appréciée par l'état hydrique du feuillage, sur le développement de l'appareil végétatif et la maturation du raisin. *J. Inter. Sci. Vigne Vin*, 28, 81-110.

VAN LEEUWEN C., FRIANT P., SOYER J.P., MOLOT C., CHONÉ X., DUBOURDIEU D., 2000. L'intérêt du dosage de l'azote assimilable dans le moût comme indicateur de la nutrition azotée de la vigne. *J. Int. Sci. Vigne Vin, 34, 2, 75-82.*

Influence de l'ensoleillement sur les molécules aromatiques : essai sur la Syrah

Alain Razungles, S. Bureau, R. Baumes – UMR Sciences pour l'œnologie – ENSAM/INRA

I - INTRODUCTION

A l'exception des cépages à arômes muscatés, les baies de la plupart des variétés de *Vitis vinifera* présentent des odeurs non spécifiques, alors que les vins qui en sont issus sont d'une grande diversité aromatique variétale. Les raisons de cette modification profonde peuvent être attribuées aux arômes nés de la fermentation, mais également à la révélation de certaines molécules issues de précurseurs non odorants déja présents dans les baies. Parmi eux, se trouvent les caroténoïdes, reconnus comme précurseurs de molécules volatiles de type C_{13}-norisoprénoïdes d'un grand intérêt olfactif (Isoe et al., 1969; Sanderson et al., 1971; Enzell, 1985; Williams et al., 1992). La présence importante de ces précurseurs dans la baie de raisin verte et leur dégradation progressive pendant la phase de maturation (Razungles et al., 1988) laisse supposer que les C_{13}-norisoprénoïdes trouvés dans le vin (Schreier et al,1976; Williams et al., 1982) peuvent être issus de ce catabolisme (Razungles et al., 1988, 1993; Marais et al., 1991).

Dans le raisin mûr, nous avons pu identifier et doser 7 caroténoïdes absorbant dans le visible: le β-carotène et 6 xanthophylles. Présents en faibles concentrations, ils se localisent dans les pellicules et dans une moindre mesure dans les pulpes des baies (Razungles et al., 1987). Les caroténoïdes participent activement à la photosynthèse, ils sont localisés dans les plastes où ils sont synthétisés (Goodwin, 1980). Ces organites sont présents dans les baies de raisin vertes qui se comportent alors comme des feuilles, synthétisant chlorophylles et caroténoïdes. Dans la baie de raisin, les chloroplastes disparaissent à véraison (Branas, 1974). Les caroténoïdes ne sont plus synthétisés. Ceux qui ont été formés au stade vert sont rapidement dégradés selon différentes voies métaboliques dont certaines peuvent conduire à la formation de C_{13}-norisoprénoïdes (Enzell, 1985; Williams et al., 1992). Les teneurs de ces derniers augmentent en effet au cours de la maturation (Razungles et al., 1993). Les proportions des caroténoïdes majeurs résiduels dans la baie mûre sont proches de celles trouvées dans les baies, juste avant véraison, ce qui confirme l'hypothèse d'une interruption de synthèse à partir de ce stade. Cependant des remaniements peuvent se produirent au cours de la maturation et certaines xanthophylles époxydées apparaissent en faibles concentrations (Razungles et al., 1996). La biosynthèse des caroténoïdes étant photo-induite, l'effet millésime résultant du climat a été constaté lors de précédents travaux (Razungles et al., 1987) sur Carignan et Syrah. L'importance de l'éclairement sur la richesse en caroténoïdes des baies à été également démontré par Marais et al. (1991) sur Chenin et Riesling, mais dans cette étude seuls deux caroténoïdes ont été pris en compte: le β-carotène et la lutéine. Or, chaque caroténoïde peut conduire à des familles de molécules volatiles différentes (Enzell,1985; Williams et al., 1992), il est apparu intéressant de connaître l'effet de l'ensoleillement, direct ou indirect, sur l'évolution des différents caroténoïdes de la baie, d'une part pendant la période précédant la véraison, période au cours de laquelle ils se synthétisent, d'autre part pendant la maturation durant laquelle leur teneur globale décroît.

Enfin de précédents travaux ont mis en évidence l'effet de la lumière et du climat sur les teneurs de certains C_{13}-norisoprénoïdes dans des vins de Chenin et de Riesling (Marais et al.,1992). Il est apparu intéressant de compléter ces travaux en étudiant également, et simultanément à l'étude des caroténoïdes, les teneurs en C_{13}-norisoprénoïdes sur les mêmes échantillons de baies soumis à différents éclairements. Sur ces échantillons seront également dosés d'autres précurseurs d'arômes tels que les glycosides de composés terpéniques et phénoliques.

Le choix de la Syrah comme support de cette étude tient au fait que ce cépage, aux caractéristiques aromatiques spécifiques, tient un rôle de plus en plus important dans les appellations du sud-est de la France.

II - MATERIEL ET METHODES

2.1 - Effet de l'éclairement des baies sur leurs teneurs en caroténoïdes et en C_{13}-$_1$norisoprénoïdes

2.1.1 - Protocoles d'éclairement des essais présentés

L'expérimentation a porté sur des parcelles de Syrah situées sur deux domaines expérimentaux de l'INRA : le Domaine du Chapitre, Villeneuve les Maguelone (Hérault) et le Domaine de Pech-Rouge, Gruissan (Aude).

Essai 1:

Les baies de Syrah, récoltées juste avant véraison, ont subi trois types d'éclairement depuis le stade nouaison (tableau 1).

- ✓ A : baies éclairées directement par le rayonnement solaire
- ✓ B : baies provenant de grappes exposées au soleil, mais situées sur le côté ombragé de la grappe
- ✓ C : baies provenant de grappes toujours à l'ombre au cœur du feuillage

Essai 2 :

L'essai est mis en place sur Syrah, 25 jours avant la véraison. Les échantillons sont récoltés à maturité. Certaines grappes seront toujours ensoleillées pendant toute la durée de l'essai (E), d'autres au contraire seront ombragées pendant toute la période (O). D'autres enfin auront des conditions d'ensoleillement modifiées : grappes à l'ombre avant véraison, puis mises au soleil (OE), et grappes au soleil avant véraison, puis mises à l'ombre artificiellement dans des bourses en papier (EO). Les valeurs d'éclairement pour chacune de ces expositions sont celles décrites au tableau 1.

Essai 3:

Le but de cette expérimentation est de mesurer l'effet de l'ensoleillement total de la plante sur les teneurs en caroténoïdes et en glycosides de composés volatiles des baies mures. Pour cela des ombrages artificiels ont été mis en place autour des rangs de vigne dés la nouaison. Ces ombrages permettent une réduction de l'ensoleillement de 55% et de 70% par rapport à un ensoleillement

témoin non ombragé. Parallèlement à cet essai et sur les même parcelles, certaines grappes ont été ombragées, depuis la nouaison jusqu'à la maturité, par des films ajourés retenant 90% de l'ensoleillement.

Essai 4 :

Au cours de cet essai, les grappes de syrah ont été soumises à un environnement radiatif différent par sa qualité. En effet, les grappes ont été placées sous des filtres incolores ou colorés (jaunes, rouges, verts ou bleus), de la nouaison à la maturité. Ces filtres soumettent les baies à des radiations de longueurs d'ondes différentes. Les principaux caroténoïdes ont été dosés dans des baies prélevées juste avant véraison et à maturité. Les glycosides de composés volatils des différentes baies ont été dosés à maturité.

Essai 5:

Cet essai a été réalisé sur une vigne de Syrah par nos collègues du Laboratoire de Biochimie Métabolique et Technologie de notre Institut. Deux situations culturales modifiant le microclimat radiatif de la vigne sont mises en place vers la fin du mois de juin : la première est constituée par un film aluminisé, réfléchissant plus de 90 % du rayonnement solaire, et recouvrant le sol sous les souches sur environ 60 cm de chaque côté du rang (situation A), la seconde est constituée par un film noir en polyéthylène, absorbant environ 95 % du rayonnement, et installé de la même façon (situation N). La réponse de ces deux situations est comparée à celle obtenue pour la situation témoin sol nu (situation T).

Analyse :

Les caroténoïdes sont analysés par HPLC selon une technique précédemment décrite (Razungles et al., 1987, 1996). Les composés volatils libres et glycosidés sont dosés par GC aprés séparation sur résine XAD2 et hydrolyse enzymatique de la fraction liée (Gunata et al., 1985,1989).

III - RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 - Dosage des caroténoïdes dans des baies de Syrah soumises à 3 protocoles d'éclairement pendant 1 mois et récoltées juste avant véraison (essai 1)

Juste avant véraison, quatre caroténoïdes principaux ont été dosés dans les baies : le β-carotène et 3 xanthophylles: lutéine, flavoxanthine et néoxanthine. L'étude comparée de la somme de leurs teneurs dans les trois échantillons A, B et C montre une corrélation positive entre l'éclairement des baies d'une part (Tableau 1), et leur concentration en caroténoïdes d'autre part. Une étude plus détaillée fait apparaître une plus grande dépendance des xanthophylles vis à vis de l'éclairement, l'amplitude de la variation du β-carotène étant moins importante (Razungles *et al.*, 1987). L'échantillon B, bien que non soumis aux rayons directs du soleil bénéficie d'un éclairement

plus important que C, ce dernier contient moins de caroténoïdes Ces résultats confirment l'importance de l'éclairement dans la caroténogénèse déjà établi sur baies de Riesling et de Chenin pour le β-carotène et la lutéine (Marais *et al.*, 1991).

3.2 - Effet de l'ensoleillement des baies de Syrah en cours de croissance et de maturation sur leurs teneurs en caroténoïdes et en C_{13}-norisoprénoïdes glycosylés (essai 2)

La comparaison des échantillons E et OE donne une somme des teneurs des sept caroténoïdes à maturité plus importante dans l'essai OE. Ce constat peut s'expliquer par le fait que l'échantillon à l'ombre avant véraison (OE) présente un retard physiologique sur l'autre au soleil (E), la véraison sur les grappes OE est intervenue avec plusieurs jours de retard. Au moment de la mise au soleil, la caroténogèse va s'accélérer et se prolonger encore plusieurs jours alors que, simultanément dans l'autre cas, c'est au contraire la dégradation des caroténoïdes qui débute (véraison déjà bien avancée).

La comparaison des essais OE et O montre une plus grande richesse en caroténoïdes, à maturité, pour l'échantillon exposé au soleil après véraison. La mise au soleil de grappes vertes ayant séjourné plusieurs semaines à l'ombre, provoque une activation de la caroténogénèse. La dégradation ultérieure plus importante des caroténoïdes sur ces échantillons mis au soleil ne sera pas suffisante pour ré-équilibrer les teneurs. Les grappes étant en permanence à l'ombre restent les plus pauvres en caroténoïdes à maturité. La teneur en C_{13} norisoprénoïdes dans l'échantillon OE est 1,6 fois plus importante que dans l'échantillon toujours ombragé O, ce qui conforte l'hypothèse d'une continuation de la synthèse des caroténoïdes jusqu'au moment où la véraison retardée intervient, comme cela a été suggéré précédemment. Il y a ensuite une plus grande dégradation des caroténoïdes en C_{13}-norisoprénoïdes dans les échantillons effectuant leur maturation au soleil. L'ensoleillement des grappes de Syrah parait indispensable pour avoir une bonne synthèse des ces derniers composés L'échantillon O s'avère, à maturité, très déficitaire en C_{13}-norisoprénoïdes par rapport aux trois autres essais.

3.2.1 - Comparaison des teneurs des autres composés volatils glycosylés dans les 4 échantillons

Quelle que soit la famille de composés glycosylés considérée: glycosides de terpénols ou de composés phénoliques, les teneurs sont nettement plus importantes dans les échantillons qui ont subi un ensoleillement par rapport à l'échantillon maintenu en permanence à l'ombre. Ces résultats sont en accord avec ceux de Reynolds et Wardle (1989) pour les glycosides de terpénols sur Gewurztraminer. Les phénols volatils ont le même comportement que les phénols fixes qui apparaissent moins concentrés dans les grappes ombragées, en particulier si l'ombrage intervient après la véraison (Morrison et Noble, 1990).

3.3 - Effet respectif de l'ombrage des grappes et de l'ombrage des ceps sur les teneurs en précurseurs d'arômes des baies (essai 3).

3.3.1 - Ombrage des grappes

Le dosage des caroténoïdes dans les baies de Syrah confirme les observations des expérimentations précédentes: l'ensoleillement augmente la synthèse et la dégradation des caroténoïdes. Comme pour les caroténoïdes et comme déjà observé, l'ombrage des grappes de Syrah affecte négativement la synthèse de ces glycosides.

Dans tous les essais, l'ensoleillement conduit à des proportions plus importantes de lutéine à maturité, alors que l'ombrage donne au contraire des proportions plus grandes de β-carotène.

3.3.2 - Ombrage des ceps

Alors que l'ombrage des ceps à 55 et 70% n'affecte pas les teneurs en caroténoïdes avant véraison dans les baies, ces mêmes ombrages limitent la dégradation de ces pigments. Pour ce qui est des composés volatils glycosidés, l'ombrage des ceps réduit leur formation. Comme dans le cas de l'ombrage des baies seules, les rapports lutéine/xanthophylles époxydées et les rapports C_{13}-norisoprénoïdes issus de la lutéine/C_{13}-norisoprénoïdes issus des xanthophylles époxydées sont plus élevés dans les baies issues des ceps non ombragés.

Sans pouvoir présager de la qualité finale, il semble que l'ensoleillement des ceps soit plutôt favorable à la genèse des arômes dans les baies. Il ne faut toutefois pas ignorer que cet ombrage global affecte indirectement l'éclairement des baies et donc, qu'il soit à l'origine sur ces dernières des modifications de composition observées au paragraphe précédent.

A la lumière des deux expérimentations précédentes, il ressort de cette étude que l'ombrage des grappes seules affecte de manière plus profonde le potentiel aromatique des baies qui apparaissent ici relativement indépendantes par rapport au feuillage.

3.4 - Effet d'une modification qualitative de l'ensoleillement sur les précurseurs caroténoïdiques et les glycosides de composés volatils (essai 4)

Les teneurs en caroténoïdes seraient dépendantes de la qualité lumineuse : les baies placées sous les filtres incolores ou sous les filtres verts et bleus ont des teneurs en caroténoïdes supérieures à celles placées sous les filtres jaunes ou rouges. Les effets des filtres colorés sont plus marqués au stade vert qu'à maturité. Les teneurs en caroténoïdes majeurs diminuent entre véraison et maturité. Cette diminution est plus forte dans les baies placées sous les filtres incolores et bleus que dans celles placées sous les filtres verts, jaunes ou rouges.

La qualité lumineuse ne semble pas modifier les teneurs des différentes classes de glycosides dans les baies. Globalement les teneurs en glycosides de composés C_{13}-norisoprénoïdes ne varient pas d'une modalité à l'autre. Toutefois, les rapports lutéine/xanthophylles époxydées et C_{13}-norisoprénoïdes issus de la lutéine/C_{13}-norisoprénoïdes issus des xanthophylles époxydées sont plus élevés dans les baies contenues dans les bourses vertes et bleues que dans celles des bourses jaunes et rouges. Ainsi les radiations bleues favoriseraient les proportions en lutéine et en C_{13}-norisoprénoïdes issus de la lutéine tandis que les radiations rouges favoriseraient les xanthophylles époxydées et les C_{13}-norisoprénoïdes issus de ces mêmes xanthophylles.

3.5 - Effet du rayonnement du sol sur la synthèse et la dégradation des caroténoïdes (essai 5)

Les modifications artificielles de la surface du sol de la vigne et notamment l'usage d'un revêtement réfléchissant se traduit par un renforcement du niveau de stress supporté par le végétal et ses grappes, au cours de la période estivale. Par cet essai nous constatons que la modification du caractère radiatif du sol influe sur les teneurs en caroténoïdes synthétisés. Au début de la véraison, soit 4 semaines après la pose des films au sol les grappes de l'essai "solarisé" (A) par des bâches en aluminium sont plus riches en caroténoïdes que celles se trouvant au dessus d'un sol recouvert d'un film noir (N).

Le rapport des teneurs en caroténoïdes entre les deux situations A et N est de 4/3, la situation sol nu donnant des teneurs intermédiaires. Ces résultats confirment ceux obtenus dans l'essai 1.

Pendant la phase de maturation, les teneurs en caroténoïdes décroissent et cette disparition des caroténoïdes est plus importante dans l'essai A, à tel point que, à maturité, les grappes de l'essai A sont les plus pauvres en caroténoïdes (Sauvage et al.,1996).

Le rayonnement lumineux a bien un effet positif sur la dégradation des caroténoïdes dans des cellules végétales privées de chloroplastes et donc incapables de synthétiser ces pigments.

Cette observation est complétée par l'étude des C_{13}-norisoprénoïdes glycosylés. A maturité les baies exposées à un sol réfléchissant (A) présentent une teneur totale en glycosides de C_{13} norisoprénoïdes supérieure de 15 % à celles trouvée dans les baies de l'essai N.

L'analyse sensorielle des vins provenant de ces essais fait apparaître une préférence significative pour l'échantillon A par rapport aux deux autres, sur les paramètres "intensité olfactive" et "qualité olfactive".

IV - CONCLUSION

Cette étude montre bien l'importance de l'ensoleillement des baies et d'une manière plus générale de leur environnement radiatif sur leurs teneurs en précurseurs d'arômes de type caroténoïdes ou glycosides de C_{13} norisoprénoïdes. Les premiers sont produits en plus grande quantité sous l'effet du rayonnement solaire avant véraison et sont dégradés d'autant plus vite que cet ensoleillement se poursuit jusqu'à maturité. L'exposition au soleil permet une synthèse accrue des C_{13}-norisoprénoïdes. Il semble d'autre part que tous les cépages ne se comportent pas de la même façon vis-à-vis de l'ensoleillement comme nous avons pu le voir sur les deux variétés testées dans l'essai 3. Doit-on modifier pour autant les modes de conduite pour favoriser l'ensoleillement des grappes ou du feuillage ? D'autres essais seront nécessaires, en particulier pour déterminer si l'enrichissement aromatique observé va dans le sens d'une qualité et d'une typicité recherchée. Il en va de même pour l'effet radiatif du sol lié à sa texture et à sa couleur. Les radiations lumineuses et thermiques d'un sol doivent être prises en compte au même titre que les autres paramètres pédo-géologiques.

Localisation de la prise de mesure		% rayonnement maximal	Code
Grappes au soleil	- baies éclairées par le rayonnement solaire - baies situées toujours à l'ombre, face au feuillage	60 à 100 % 8 à 15 %	A B
Grappes à l'ombre au cœur du feuillage	- baies en partie supérieure des grappes - baies en partie inférieure des grappes	7 à 13 % 2 à 3 %	C
Grappes à l'ombre dans des caches en papier	- caches exposées au soleil	1,5 à 2,5 %	-

Tableau 1 : Valeurs d'éclairement des baies dans les différentes modalités expérimentales

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Branas J., 1974, Viticulture. Ed. Dehan Montpellier. 990 p.

Enzell C., 1985. Biodegradation of carotenoïds - an important route to aroma compounds. Pure Appl. Chem., 57 (5), 693-700.

Goodwin T.W., 1980. The biochemistry of carotenoïds. Vol I, Plants, 2ème Ed., Chapman and Hall, Londres. 377 p.

Gunata Y.Z., Bayonove C.L., Baumes R.L., Cordonnier R.E., 1985. Extraction and determination of free and glycosidically bound fractions of some grape aroma components. J. Chromatogr., 331, 83-90.

Gunata Y.Z., Biron C., Sapis J.C., Bayonove C., 1989. Glycosidase activities in sound and rotten grapes in relation to hydrolysis of grape monoterpenyl glycosides. Vitis, 28, 191-197.

Isoe S., Hyeon S.B., Sakan T., 1969. Photo-oxygenation of carotenoïds. I. The formation of dihydroactinidiolide from β-carotene. Tetrahedron Letters, 4, 279-281.

Marais J., Van Wyk C.J., Rapp A., 1991. Carotenoïds levels in maturing grapes as affected by climatic regions, sunlight and shade. S. Afr. J. Enol. Vitic., 12 (2), 64-69.
Marais J., Van Wyk C.J., Rapp A., 1992. Effect of sunlight and shade on norisoprenoïd levels in maturing Weisser Riesling and Chenin blanc grapes and Weisser Riesling wines. S. Afr. J. Enol. Vitic., 13 (1), 23-32.
Morrison, J.C., Noble A.C., 1990. The effects of leaf and cluster shading on the composition of Cabernet Sauvignon grapes and on fruit and wine sensory properties. Am. J. Enol. Vitic. 41:193-200.
Razungles A., Bayonove C.L., Cordonnier R.E., Baumes R., 1987. Etude des caroténoïdes du raisin à maturité. Vitis, 26, 183-191.
Razungles A., Bayonove C.L., Cordonnier R.E., Sapis J.C., 1988. Grape carotenoïds : Changes during the maturation period and localization in mature berries. Am. J. Enol. Vitic., 39 (1), 44-48.
Razungles A., Gunata Z., Pinatel S., Baumes R., Bayonove C., 1993. Etude quantitative de composés terpéniques, norisoprénoïques et de leurs précurseurs dans diverses variétés de raisins. Sci. Aliments, 13, 59-72.
Razungles A.J., Babic I., Sapis J.C., Bayonove C., 1996. Particular behavior of epoxy xanthophylls during veraison and maturation of grape. J. Agric. Food Chem., 44, 3821-3825.
Reynolds A.G., Wardle D.A., 1989. Influence of fruit microclimate on monoterpene levels of Gewurztraminer. Am. J. Enol. Vitic., 40 (3), 149-154.
Sanderson G.W., Co H., Gonzalez J.G., 1971. Biochemistry of tea fermentation : the role of carotenes in black tea aroma formation. J. Food Sci., 36, 231-236.
Sauvage F.X., Igounet O., Boulet J.C., Razungles A., Baldy C., Robin J.P., 1996. Modification du microclimat radiatif chez la vigne: stress thermique des grappes, repercussion sur la composition du moût et sur la qualité du vin. In: Oenologie 95, 5ème Symposium d'Oenologie, Bordeaux, Tec et Doc, Lavoisier, Paris, 55-61.
Schreier P., Drawert F., Junker A., 1976. Identification of volatile constituents from grapes. J. Agric. Food Chem., 24 (2), 331-336.
Williams P.J., Strauss C.R., Wilson B., Massy-Westropp R.A., 1982. Use of C18 reversed-phase chromatogaphy for the isolation of monoterpene glycosides and nor-isoprénoïd precursors from grape juice and wines. J. Chromatogr., 235, 471-480.
Williams P.J., Sefton M.A., Francis I.L., 1992. Glycosidic precursors of varietal grape and wine flavor. In: Thermal and enzymatic conversion of precursors to flavor compounds. A.C.S. Symposium Series n°490. Teranishi R., Takeoka G., Guntert M. (Eds.), Am. Chem. Soc., Washington, 74-76.

Influence de certaines techniques de vinification

Le point sur l'étude du potentiel aromatique du Fer servadou :
Note 'Poivron vert' et note 'Cassis'

Approche analytique

Cécile Prouteau - INP / SRDI – Toulouse

I – INTRODUCTION

Le Fer Servadou est un cépage rouge d'implantation essentiellement midi-pyrénéenne. L'arôme de ses vins varie selon la maturité de la récolte, évoluant ainsi des odeurs végétales aux arômes de fruits rouges, plus particulièrement le cassis. Ses caractéristiques aromatiques sont originales et non dénuées d'intérêt dans un marché dominé par une uniformisation des caractéristiques organoleptiques des vins produits à partir de quelques cépages "ubiquistes" à forte notoriété (Cabernet-Sauvignon, Merlot, Syrah, Pinot Noir... en rouge et Chardonnay, Sauvignon, Chenin en blanc). Malgré cela, le Fer Servadou est cultivé et vinifié selon des techniques encore largement empreintes d'empirisme ne permettant pas toujours de valoriser le potentiel aromatique de ce cépage.

Aujourd'hui, la filière viticole exprime la volonté de se démarquer et de miser sur des produits typés. Pour répondre à cette attente, le Centre Technique Interprofessionnel de la Vigne et du Vin (ITV) met en œuvre un programme de recherche dont l'objectif est d'évaluer et de maîtriser les caractéristiques aromatiques développées par le Fer Servadou. Le fruit de cette recherche est d'apporter aux professionnels les outils nécessaires à la gestion et à la valorisation de leur production.

La connaissance approfondie des arômes caractéristiques des vins de Fer Servadou, qu'ils soient considérés comme défauts ou qualités, est nécessaire pour cerner, comprendre et piloter les facteurs climatiques, agronomiques et viticoles. Citons, par exemple, l'incidence des facteurs suivants :

- l'éclairement des grappes (température, rayonnement lumineux)
- le type de sol (alimentation hydrique et minérale, stressante ou non limitante)
- le matériel végétal (porte-greffe, clone...)

Pour acquérir ces connaissances, l'ITV France et la Station régionale Midi-pyrénées ont entamé une collaboration avec des laboratoires de recherche en Chimie Analytique. L'essence de cette collaboration est de mettre au point des méthodes d'analyses capables de repérer, identifier et quantifier **des molécules typiques du cépage appelées les arômes**. Ces composés sont considérés comme des traceurs de qualité quand leurs teneurs sont dépendantes de l'environnement, des pratiques culturales et œnologiques.

Dans le cadre de ce travail, l'étude analytique entreprise sur le Fer Servadou a été dirigée sur deux marqueurs de qualité, un négatif (l'arôme poivron vert) et un positif (l'arôme cassis).

Ces dosages permettront d'affiner l'étude des facteurs influençant la teneur de ces composants essentiels, en confortant les résultats issus des dégustations.

1.1 - Un arôme végétal : le poivron vert

Un dosage avantageux de l'IBMP

La 3-isobutyl-2-méthoxypyrazine (IBMP) a été identifiée en 1975 par Bayonove (Bayonove, Cordonnier et al. 1975) (cf. Figure 6).

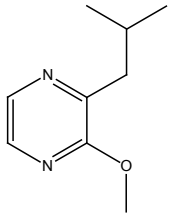


Figure 6 : 3-isobutyl-2-méthoxypyrazine

Cette molécule a une odeur très caractéristique de **poivron vert**, mais aussi de « moisi », « terreux » ou « vert ». Elle est présente dans de nombreux légumes (pois vert, betterave, asperge, concombre, laitue…) et dans les raisins de certains cépages comme le Cabernet-Sauvignon et le Sauvignon blanc. L'IBMP est présente à des teneurs allant de 6 à 38 ng/L pour les vins et de 6 à 79 ng/L pour les jus de raisins. Son seuil de perception est de 2 ng/L dans l'eau et de 15 ng/L dans les vins. Comme le Fer Servadou appartient à la même famille ampélographique que le Cabernet-Sauvignon, des dosages ont été réalisés sur l'initiative de l'ITV sur des vins issus de ce cépage. Les résultats ont confirmé que ce cépage est riche en IBMP.

Une méthode d'analyse de l'IBMP simple à mettre en œuvre et rapide a été mise au point. Ce dosage s'appuie sur une extraction par SPME (solid phase micro extraction) suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.

L'extraction se fait à l'aide d'une fibre en silice fondue imprégnée d'un polymère en polydimethylsiloxane-divinylbenzene. La fibre est exposée dans la phase gazeuse surmontant l'échantillon de vin. Les analytes viennent s'y adsorber selon leur affinité. Une fois l'étape d'adsorption terminée, la fibre est alors introduite directement dans l'injecteur du chromatographe, où les composés sont désorbés sous l'effet de la chaleur. En pratique, la fibre est conservée dans une seringue maintenue elle-même dans un support (cf. figure 2).

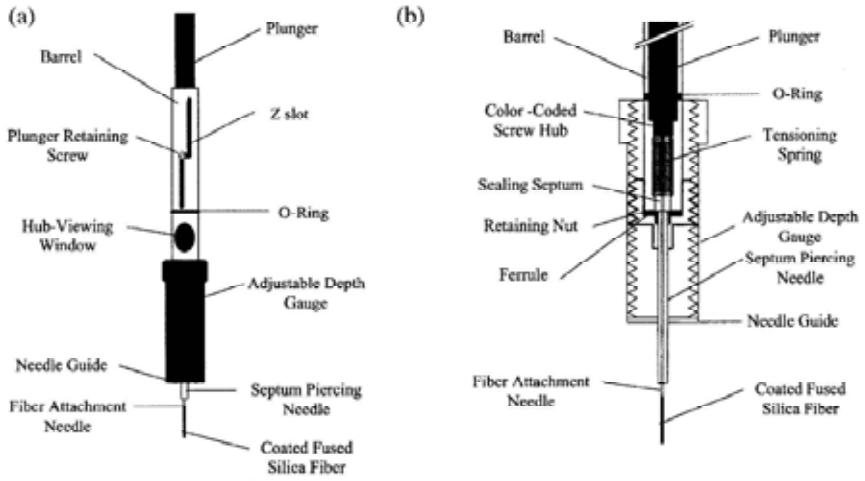


Figure 2 : Schéma d'un support de fibre SPME

Cette technique d'extraction allie de nombreux avantages : quantité d'échantillon minimale, simplicité de mise en œuvre, pas d'utilisation de solvants, gain de temps, automatisation possible. L'optimisation des conditions d'extraction s'est faite facilement et rapidement par l'emploi des plans d'expériences (19 essais).

La méthode de dosage est suffisamment sensible (2 ng/L) puisqu'elle est très en dessous de la limite de perception de l'IBMP dans le vin. Cette méthode de dosage a une répétabilité (CV<8 %) cohérente avec les attentes de l'ITV.

La méthode de dosage de l'IBMP peut être utilisée comme un outil d'interprétation de l'efficacité des travaux en vert mais aussi d'étude de l'évolution de la teneur en IBMP au cours de la maturité dans le Fer Servadou. Elle peut également permettre de cartographier les parcelles et d'étudier leur potentiel en IBMP en fonction de l'implantation du cépage.

Des jus de raisins des vendanges de cette année ont pu être analysés. L'utilisation d'un passeur automatique nous a permis d'avoir une cadence de 18 échantillons par jour, si bien que la campagne d'analyse s'est déroulée sur une semaine et demie. De la même manière le dosage des vins est en cours. Les résultats seront développés dans la partie « Approche Technologique ».

1.2 - Un arôme fruité : Le cassis

La note à rechercher

Les travaux, effectués par Didier Fort (2001) et par Flora Dias (2002) pour l'ITV, ont permis de rassembler un grand nombre d'informations très pertinentes sur les arômes présents dans le Fer Servadou et plus précisément sur l'arôme cassis. Ces études sensorielles ont permis d'établir une liste de 11 descripteurs caractéristiques de ce cépage :

- ✓ poivron vert
- ✓ piquant
- ✓ lacté
- ✓ renfermé
- ✓ végétal vert
- ✓ noix, noisette, amande
- ✓ sucré
- ✓ torréfié

- ✓ **fruits rouges**
- ✓ **fraise**
- ✓ **cassis**

Parmi ces descripteurs, nous avons choisi de nous intéresser au 'cassis', note intéressante à développer et typique du Fer Servadou. Actuellement dans le Fer Servadou et ses 'cousins', aucune molécule n'a été associée à ce descripteur. Cependant, le descripteur cassis est cité dans des analyses sensorielles par GC-Olfactométrie dans des vins : Aubry le mentionne dans son étude sur le Pinot noir de Bourgogne (Aubry 1999). Il fait aussi partie des descripteurs cités pour décrire le Merlot et le Cabernet-Sauvignon (Kotseridis, Razungles et al. 2000). La recherche bibliographique nous a permis de dresser une liste de composés associés à l'odeur de cassis. Nous cherchons à mettre en évidence un de ces composés ou à identifier un ou plusieurs composés sentant le cassis. Les matrices étudiées sont des vins, du ratafia et de la crème de cassis. Sur ces matrices, nous avons réalisé une extraction liquide-liquide au dichlorométhane afin d'extraire un maximum de composés. Les extrait obtenus sont analysés par différentes méthodes chromatographiques (GC-O, GC-MS…).

Dans un premier temps, nous utilisons un couplage spécifique la chromatographie en phase gazeuse couplée à un olfactomètre. L'originalité de ce couplage repose sur l'alliance entre le pouvoir de réparation d'une colonne capillaire et la sensibilité de l'odorat chez l'homme. Grâce à ces analyses, nous obtenons des aromagrammes reportant des descripteurs d'odeurs en fonction du temps.

Six expérimentateurs du Laboratoire de Contrôle et des œnologues de l'Institut Technique du Vin de Gaillac ont effectué ces séances de flairage.

Sur les aromagrammes obtenus, deux zones odorantes correspondant au cassis ont été déterminées. L'étude de la première zone a été entreprise. Rapidement, nous avons identifié un composé l'éthyl vanillate qui n'est pas responsable de l'odeur de cassis, mais qui nous servira de repère puisqu'il est proche de cette zone. Ensuite, l'étude plus précise de cette zone a été réalisée. Les expériences olfactives ont été menées sur cinq extraits de vin. Pour chaque extrait, plusieurs analyses ont été effectuées pour vérifier si les deux arômes caractéristiques de cette zone, cassis ou fleuri (descripteur de l'éthyl vanillate) sont présents dans les extraits.

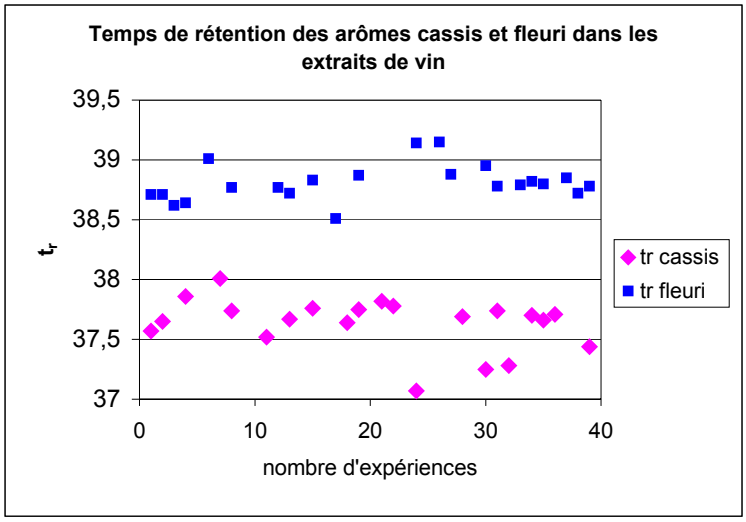


Diagramme 1 : résultats des séances de flairage

Nous pouvons observer sur le diagramme 1 deux zones bien distinctes, la première comporte l'arôme cassis et la seconde, l'arôme fleuri. Nous pouvons constater que l'arôme cassis est présent dans tous les extraits ainsi que l'éthyl vanillate. Ces analyses GC-O ont permis de situer le massif de pics où se trouve la(les) molécule(s) correspondant à l'arôme cassis. Le but de l'étape suivante est d'identifier les molécules qui sont dans cette zone. Des analyses GC-MS, sur les mêmes extraits, ont permis de repérer quatre molécules dans la zone cassis en utilisant comme repère, sur les chromatogrammes, l'éthyl vanillate. L'identification de ces pics est en cours.

II - PERSPECTIVES

De nouvelles analyses GC-O et GC-MS, avec un autre type de colonne, sont prévues pour compléter les résultats obtenus. Des essais d'extraction du type SPME sont aussi prévus pour voir si cette extraction est plus sélective que l'extraction liquide-liquide précédemment.

BIBLIOGRAPHIE

"Improving headspace solid-phase microextraction of 3-isobutyl-2-methoxypyrazine by experimental design with regard to stable isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry analysis in wine"
Prouteau, C., Schneider, R., Lucchese, Y., Nepveu, F., Renard, R. andVaca-Garcia, C.

Prouteau et al. « Utilisation des plans d'expériences pour l'optimisation de l'extraction par HS-SPME d'un constituant du vin ». Chimiométrie 2001(Paris)

Prouteau et al. « Analysis of 3-isobutyl-2-methoxypyrazine by SPME and stable isotope dilution assay in vitis vinifera L. CV Fer servadou wines ». In Vino Analytica Scientia 2003 (Aveiro Portugal)

Le point sur l'étude du potentiel aromatique du Fer servadou :
Note 'Poivron vert' et note 'Cassis'

Approche technologique

François Davaux

I - INTRODUCTION

Le Fer Servadou, cépage traditionnel de Midi-Pyrénées, possède des caractéristiques organoleptiques qui rappellent les fruits rouges (cassis,…), lorsqu'il est récolté à pleine maturité. Or, dans certaines conditions, ce cépage donne des vins aux arômes de poivron vert qui nuisent à la pleine expression du potentiel aromatique du vin. La molécule responsable de ces arômes a été identifiée comme étant la 3-isobutyl-2-méthoxypyrazine (IBMP) par la Faculté d'œnologie de Bordeaux. Au-delà de l'étude de l'IBMP, il est important d'identifier dans les raisins et les vins de Fer Servadou, les précurseurs et/ou les molécules responsables de la typicité de ce cépage.

Au cours de la période végétative de la vigne, l'IBMP est synthétisée depuis la nouaison jusqu'au début véraison. L'IBMP ne se répartie pas de façon homogène entre les différentes parties de la grappe (Roujou de Boubée, 2000). Cette molécule est principalement localisée dans la rafle, puis à égale concentration dans la pellicule et les pépins.

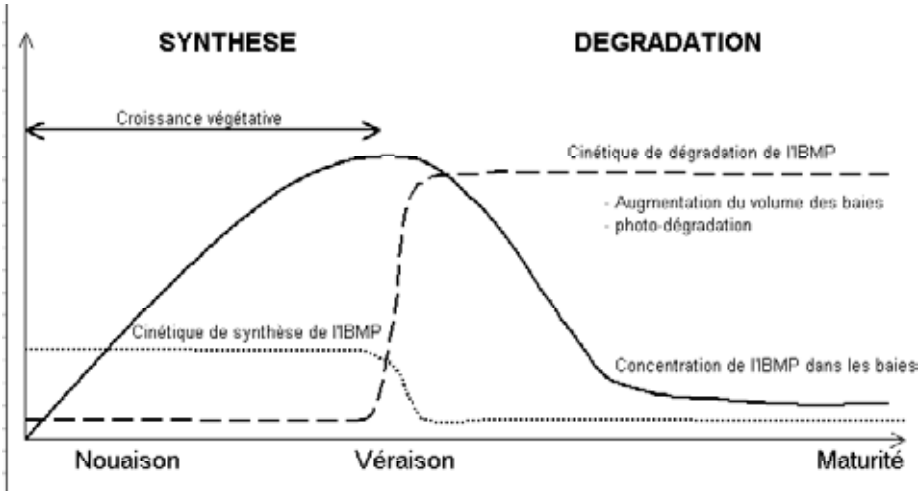
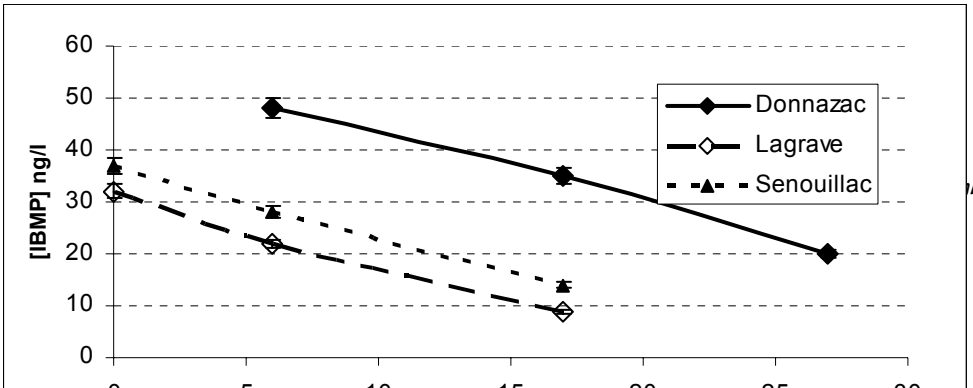


Figure 1 : schéma de synthèse de l'accumulation et de la dégradation de l'IBMP dans les baies de raisin

Au cours de l'évolution du raisin, la teneur maximale en IBMP est atteinte juste avant véraison. Ensuite, l'équilibre entre synthèse et dégradation penche vers la dégradation. La diminution de la concentration en IBMP dans les baies au cours de la maturation, est liée à deux phénomènes :

- ✓ Dilution due à l'augmentation du volume des baies
- ✓ Photodégradation de la molécule selon un mécanisme qui reste à élucider



…bre 2003

Figure 2 : évolution de l'IBMP au cours de la maturation – résultats obtenus sur vin à 3 dates de récolte Essai Station régionale ITV Midi-Pyrénées 2002

Allen (1996) a mis en évidence que les fruits les plus exposés à la lumière présentent une concentration en IBMP systématiquement inférieure aux fruits les plus à l'ombre du feuillage ; cette concentration étant généralement de moins de la moitié. Cette molécule est photosensible et thermosensible.

Suite à ces observations, différentes modalités d'effeuillage sont mises en œuvre afin de mettre en évidence l'efficacité éventuelle de cette technique, sur la dégradation de l'IBMP. Les mesures d'éclairement de la zone fructifère sont présentées dans le tableau ci-dessous.

	Témoin	**Effeuillage nouaison 1 face**	**Effeuillage véraison 1 face**	**Effeuillage nouaison 2 faces**	**Eclaircissage**
Rayonnement moyen reçu au niveau des grappes	5 %	10 %	15 %	18 %	6 %
Gain d'éclairement moyen reçu au niveau des grappes témoins	-	100 %	200 %	260 %	20 %

Tableau 1 : rayonnement moyen reçu par la haie foliaire dans son intégralité et au niveau des grappes (exprimé en pourcentage du rayonnement total)

Au niveau de la zone fructifère, le gain de rayonnement reçu par les raisins peut atteindre jusqu'à + 260 % et + 100 %. L'effeuillage tardif, en supprimant les feuilles au niveau des raisins, favorise la pénétration de la lumière au niveau des grappes au cours de la phase de maturation.

L'effeuillage précoce (nouaison) ne permet pas un gain d'éclairement aussi important au niveau des grappes, à cause d'une repousse partielle du feuillage au niveau de la zone effeuillée.
Le gain de luminosité sur une modalité « éclaircie » (suppression de 50 % des grappes) ne permet qu'un gain de 20 % de l'éclairement des grappes, par une limitation de l'entassement des grappes.

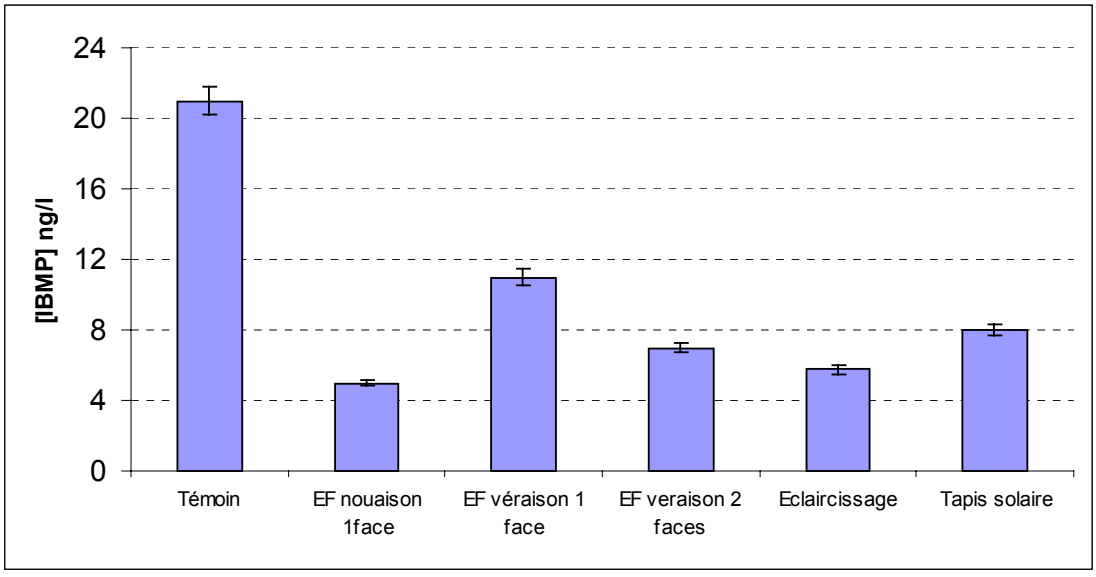


Figure 3 : influence des travaux en vert sur la concentration des vins en IBMP
Essais Station régionale ITV Midi-Pyrénées 2002

La figure 3 présente les dosages d'IBMP sur vins finis issus des différentes parcelles d'essais. Réalisé à la nouaison ou à la véraison, l'effeuillage simple face est une bonne technique pour limiter la concentration des raisins en IBMP, à des valeurs inférieures au seuil de perception (15 ng/l). L'éclaircissage semble également être intéressant puisqu'il permet une diminution de plus de 75 % de la concentration finale des vins en IBMP.

La concentration en IBMP mesurée sur la modalité « effeuillage véraison 2 faces », permet une dégradation en IBMP supérieure par l'amélioration du micro-climat lumineux et thermique de la plante. Les résultats de dégustation sont en accord avec les mesures d'IBMP réalisées sur vins (figure 4).

Le témoin présente les notes végétales les plus élevées et les caractères fruités (cassis) les plus faibles.

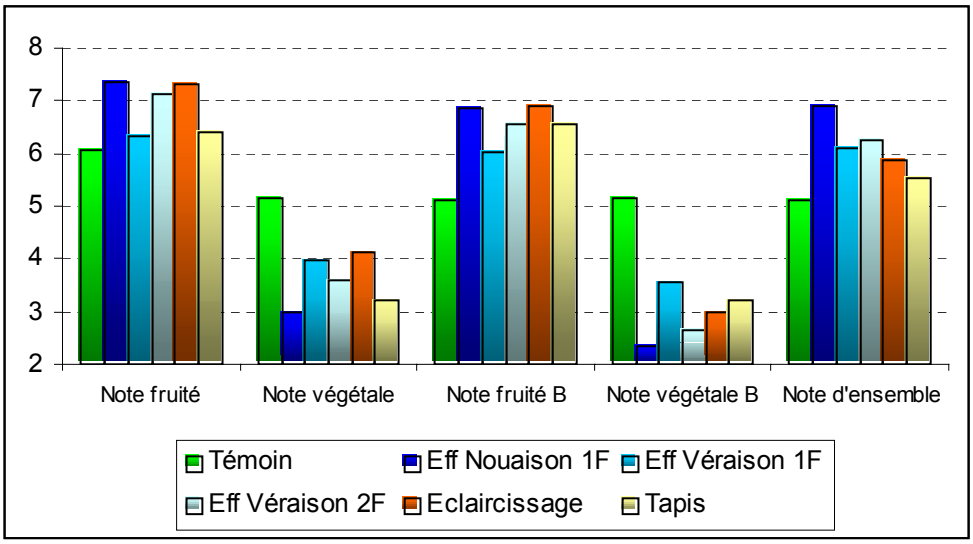


Figure 4 : perception olfactive des notes végétales et fruitées sur les vins finis issus des différents essais de travaux en vert – Essais Station régionale ITV Midi-Pyrénées 2002

Le chauffage de la vendange est une pratique très ancienne (Ferrès, 1928), qui permet notamment une forte extraction de la couleur, ainsi que la destruction de la laccase. Par ailleurs, il est admis

que la thermo-vinification des vendanges rouges, entraîne une diminution du caractère végétal de certains vins. Nous avons donc conduit une série d'essais de vinification.

Les raisins foulés, éraflés sont chauffés 1 H à 70°C. Après chauffage, les cuves sont mises à refroidir 12 H à température ambiante, puis mises en fermentation à 28 – 30°C après levurage. Les caractéristiques majeures de la macération à chaud, sont bien évidemment un accroissement notable des composés phénoliques du vin.

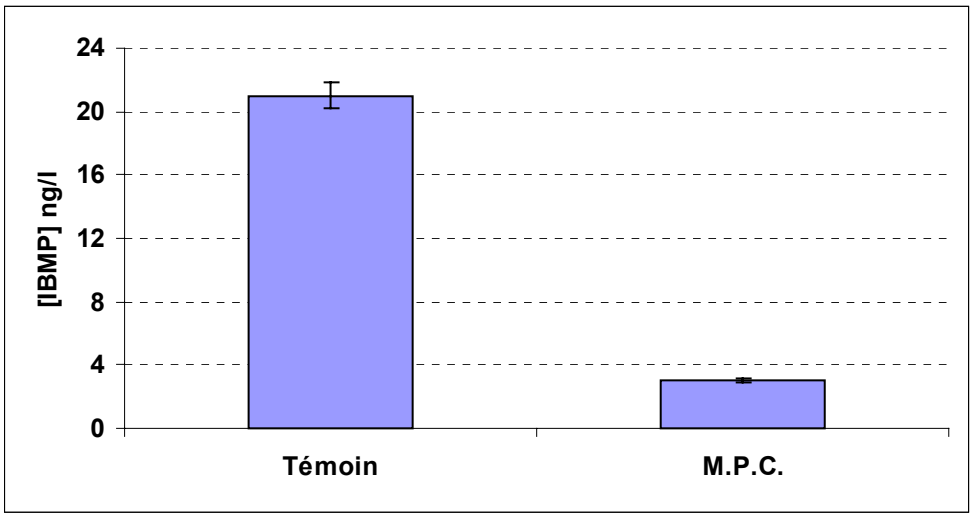


Figure 5 : influence du chauffage de la vendange sur la concentration des vins en IBMP
Essais Station régionale Midi-Pyrénées 2002

Cependant, cette technique permet une diminution des concentrations en IBMP de façon significative, pour une concentration initiale de plus de 21 ng/l.

D'après Roujou de Boubée (2000), cette diminution de la concentration en IBMP serait due, d'une part à la volatilisation de la molécule (point d'ébullition 50°C), et d'autre part à sa thermo-dégradation au cours du chauffage de la vendange.

Les résultats de l'analyse sensorielle montrent une diminution significative de la perception du végétal (nez et bouche), sur les modalités chauffées. Cette diminution de la note végétale par chauffage, s'accompagne d'une augmentation du caractère fruité des vins de Fer Servadou.

II - CONCLUSION

La complexité aromatique d'un vin rouge, s'appuie sur de nombreux composés odoriférants. Les connaissances fondamentales en la matière sont encore loin de tous expliquer. Malgré tout, à travers le dosage de l'IBMP dans les vins, nous voyons un premier traceur qui pourra guider nos investigations en termes de mode de conduite, date de récolte, mode de vinification.

Les travaux conduits en partenariat avec l'INP – ENSIACET, permettent actuellement le dosage en routine de l'IBMP dans les raisins et les vins. Les cadences de dosage (18 analyses d'IBMP par jour), permettent alors d'envisager des dosages à grande échelle, afin de réaliser des suivis de la maturité aromatique (disparition de la note poivron vert), ou de réaliser des sélections parcellaires.

Il faudra donc optimiser les essais pour être compatibles avec les contraintes analytiques (cadence d'analyse). Il est possible de mettre en place, au sein de chaque vignoble, des réseaux de suivi de maturité, couplant dosage de l'IBMP dans les raisins et dégustation des baies…. soit 3 à 4 parcelles par secteur.

Beaucoup de travail reste à faire….

Rôle du glutathion sur l'évolution aromatique des vins blancs secs

Denis Dubourdieu – Valérie Lavigne-Cruege***
**Faculté d'œnologie de Bordeaux*
*** chargée de recherches pour la Sté Seguin-Moreau, détachée à la Faculté d'Oenologie*

I - INTRODUCTION

L'addition à des jus de fruits de peptides ou acides aminés soufrés pour prévenir leur brunissement et la détérioration de leurs arômes, a depuis longtemps été envisagée (Molnar-Perl et Friedman, 1990 ; Naim *et al.*,1993, 1997) et testée avec succès.

Comme les jus de fruits, certains vins blancs secs peuvent manifester au cours de leur vieillissement une évolution aromatique défectueuse, qui se caractérise par la perte des arômes fruités du vin jeune, et l'apparition de nuances plus lourdes rappelant la cire, la naphtaline, ou encore l'encaustique. Ce vieillissement prématuré de l'arôme des vins blancs secs s'accompagne d'ailleurs, le plus souvent d'une modification de leur couleur, et en particulier d'une augmentation de la teinte jaune, orangée.

La fréquence de ce défaut dans les vins blancs secs, et le handicap commercial qu'il constitue a suscité l'intérêt des chercheurs. Ainsi, la contribution de la 2-amino acétophénone au vieillissement atypique (ATVA) des vins blancs secs allemands a été clairement démontrée (Rapp *et al.*, 1993). Les facteurs pédoclimatiques favorisant sa formation dans les vins (Köhler et *al.*, 1995 ; Rapp *et al.*, 1998) ainsi que les voies de biosynthèse de ce composé ont depuis fait l'objet de nombreux travaux (Ge□ner *et al.*, 1998). Des procédés pour prévenir la formation de la 2-aminoacétophénone dans les vins sont aujourd'hui à l'étude (Rauhut *et al.*, 2001).

La présence de 3-hydroxy-2(5H)-furanone (sotolon) a également pu être mise en évidence dans des vins blancs secs présentant un défaut de vieillissement aromatique prématuré. Si la contribution de ce composé à l'arôme des vins jaunes du Jura et des vins de Xérès (Dubois, 1976; Guichard et *al.*, 1993), ainsi qu'aux nuances « figue sèche » et rancio des vins doux naturels et des vins de Porto (Cutzach, 1998) a été clairement établie, le rôle du sotolon dans le vieillissement aromatique des vins blancs secs n'a pas été étudié à ce jour. Nous avons recherché et dosé ce composé dans différents vins blancs secs présentant une évolution aromatique défectueuse. Les quantités de sotolon rencontrées, bien que très inférieures à celles décrites dans les vins sucrés élevés en conditions oxydatives, peuvent dépasser le seuil de perception (8µg/L). Plusieurs voies chimiques de formation du sotolon ont été décrites dans la littérature. Trois d'entre elles pourraient intervenir dans les vins blancs secs. Ce composé peut se former à partir de la thréonine en présence de glucose, d'oxygène et en milieu acide (Takahashi *et al.*, 1976), ou par aldocondensation de l'acide glutamique via l'acide oxoglutarique et pyruvique en présence ou en l'absence de glucose (Kobayoshi, 1989 ; Cutzach, 1998). Une troisième voie de formation du sotolon a été décrite plus récemment dans les jus de citron (König *et al.*, 1999). Les auteurs décrivent l'apparition de sotolon en présence d'éthanol, d'acide ascorbique et d'oxygène. Il est intéressant de noter que la formation du sotolon dans ce type de boisson est systématiquement assimilée à un défaut.

Ainsi, l'altération de l'arôme et de la couleur des jus de fruit d'une part et le vieillissement atypique des vins blancs secs d'autre part, nous semblent présenter certaines similitudes. C'est pourquoi nous avons imaginé que les moyens mis en œuvre dans les jus de fruit pour prévenir ce type de déviation, c'est-à-dire l'addition de peptide ou acides aminés soufrés, puissent également s'avérer efficace dans le cas des vins blancs secs. Nous présentons ici les premiers résultats concernant le rôle du glutathion sur l'évolution aromatique des vins blancs secs.

II - LE GLUTATHION DES MOUTS ET DES VINS

2.1 - Le glutathion, constituant naturel des moûts

Le glutathion est un constituant naturel majeur de nombreuses plantes et aliments (Friedman, 1994 ; Noctor *et al.*, 1998 ; Son *et al.*, 2001). Ce tripeptide est décrit comme un bon inhibiteur des mécanismes enzymatique et non enzymatique de brunissement des jus de fruit et autres aliments (Molnar-Perl et Friedman, 1990 ; Friedman, 1994, 1996). Il prévient également la formation des radicaux libres et joue un rôle de détoxification des cellules. Il est utilisé, à ce titre, dans l'industrie pharmaceutique (Ho *et al.*, 1992 ; Jones *et al.*, 1992).

La présence de quantités importantes de glutathion dans les baies de raisins a été mise en évidence par Cheynier *et al.* (1989) et Liyanage *et al.*, (1993). Les mécanismes d'accumulation de ce composé dans les raisins sont aujourd'hui mal connus. Il semble cependant que l'alimentation azotée de la vigne intervienne de façon significative. Nous avons en effet comparé les teneurs en glutathion de moûts présentant des teneurs en azote assimilables différentes (évaluées par la méthode au formaldéhyde). Dans les moûts carencés en azote (teneur inférieure à 160mg/L), la teneur en glutathion est systématiquement beaucoup plus faible, dans nos conditions d'extraction, c'est-à-dire en l'absence d'oxygène et en présence de quantités importantes de SO_2 (10g/hL) (tableau 1).

	Moût 1	Moût 2	Moût 3	Moût 4	Moût 5	Moût 6	Moût 7	Moût 8
Azote assimilable (mg/L)	62	244	76	202	224	56	187	42
Glutathion (mg/L)	12	28	17	28	25	6	22	4

Tableau 1 : Incidence de l'alimentation azotée de la vigne sur la teneur en glutathion des moûts de raisins blancs

Nous montrons également que dans les vignes présentant des symptômes de carence azotée (faible vigueur, jaunissement du feuillage), un apport sous forme d'ammonitrate (60 unités) au mois de Juin, permet de retrouver dans le moût une teneur en glutathion comparable à celle d'un moût témoin naturellement riche en azote (tableau 2).

	Azote assimilable (mg/L)	Glutathion (mg/L)
Témoin carencé	29	18
Carencé supplémenté (60 U)	174	120
Naturellement riche	202	90

Tableau 2 : Incidence d'un apport d'azote au vignoble (Juin), sur la teneur en azote assimilable et en glutathion du moût

La formation du 2-S-glutathionyl caffeoyl tartaric acid (GRP) par réaction du glutathion avec certaines quinones au cours de l'extraction des moûts a été clairement décrite (Singleton *et al.*, 1984 ; Singleton *et al.*, 1985 ; Cheynier *et al.*, 1986). Une autre partie du glutathion est susceptible d'être éliminée du moût par oxydation de ce composé en disulfure (Adams *et al.*, 1995). Ces auteurs estiment que la moitié du glutathion présent dans les baies de raisins est transformée en disulfure au cours du pressurage. Cependant, malgré la forte réactivité du glutathion vis à vis de l'oxygène et des composés phénoliques du moût, nous avons mis en évidence dans des jus de raisins blancs, extraits dans les conditions de la pratique, la présence de glutathion sous sa forme réduite. Les teneurs rencontrées dans les différents moûts analysés, varient de quelques milligrammes à une vingtaine de milligramme par litre (tableau 3).

	Moût 1	Moût 2	Moût 3	Moût 4	Moût 5	Moût 6	Moût 7	Moût 8
Glutathion (mg/L)	11,5	5,8	3,1	24,5	2,5	6	18	7,3

Tableau 3 : Exemples de dosage du glutathion dans différents moûts de sauvignon et sémillon (millésimes 1999 et 2000)

A notre connaissance, la présence de glutathion dans les moûts de raisins n'avait jamais été décrite jusqu'ici.

2.2 - Evolution de la teneur en glutathion au cours de la fermentation alcoolique des vins blancs secs

Le glutathion, qui représente plus de 95% du pull intracellulaire des thiols de faible poids moléculaire chez la levure (Elskens *et al.*, 1991), est indispensable à sa prolifération (Murata et Kimura, 1986).

Si l'on suit l'évolution de la teneur en glutathion du moût au cours de la fermentation alcoolique, on observe dans un premier temps une diminution de sa concentration. Après 4 jours de fermentation, la teneur en glutathion augmente à nouveau dans le moût, ce qui corrobore les dosages de Park *et al.* (2000). Cette augmentation progressive de la concentration en glutathion se poursuit après le sulfitage du vin, pour se stabiliser un mois environ après l'achèvement de la fermentation alcoolique (figure 1).

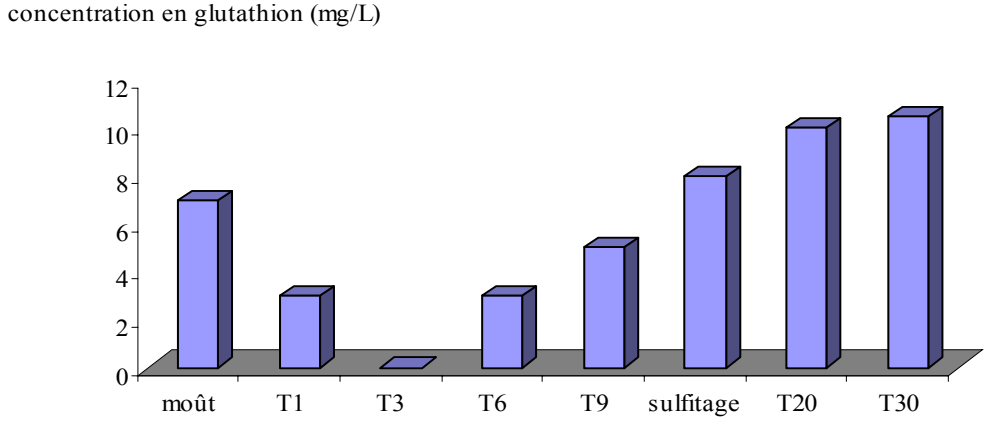


Figure 1 : Evolution de la teneur en glutathion des moûts au cours de la fermentation

Tout se passe comme si, la levure utilisait le glutathion disponible dans le moût pendant sa phase de croissance, puis le libérait en fin de fermentation alcoolique. Il est très vraisemblable que le glutathion soit libéré par la levure en même temps que le pool d'acides aminés, au tout début de son autolyse. Ainsi, lorsqu'il est conservé sur lies, le vin blanc acquiert au début de son élevage un « potentiel réducteur ». Il existe semble-t-il, pour des conditions de vinification données, une bonne corrélation entre la teneur initiale du moût en glutathion et celle retrouvée dans le vin un mois après la fermentation alcoolique (tableau 4).

Glutathion du moût (mg/L)	9	5	4	17	2
Glutathion du vin correspondant (mg/L)	11	7	6	22	3

Tableau 4 : Incidence de la teneur en glutathion du moût sur la teneur en glutathion du vin jeune

Ces observations doivent toutefois être confirmées.

2.3 - Evolution de la teneur en glutathion des vins blancs secs au cours de l'élevage

L'enrichissement des vins en glutathion à la fin de la fermentation alcoolique, leur confère un « pouvoir réducteur », qui, si notre hypothèse est fondée, pourrait protéger leurs arômes d'une évolution prématurée. Toutefois, la plupart des vins blancs secs de garde sont conservés plusieurs mois en fûts, le plus souvent sur lies totales, avant d'être mis en bouteilles.

Nous présentons ici, à titre d'exemple, (figure 2) l'évolution de la teneur en glutathion d'un même vin de sauvignon conservé 10 mois en fûts neuf ou usagé, sur lies totales ou en l'absence de lies.

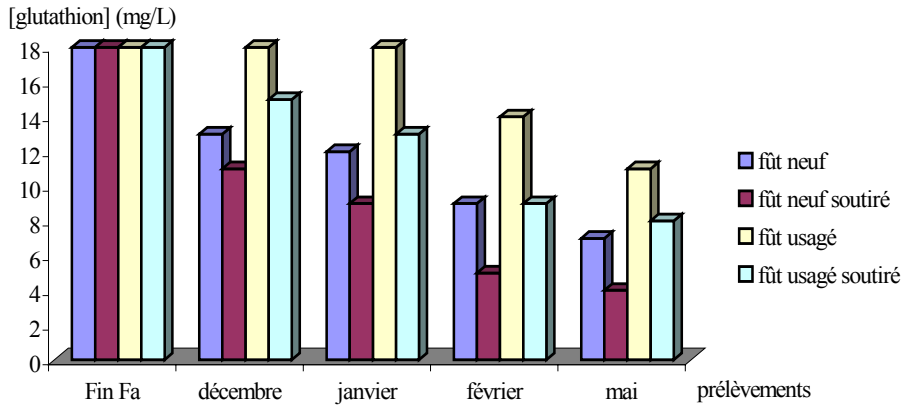


Figure 2 : Incidence des modalités d'élevage en barriques sur l'évolution de la teneur en glutathion des vins

Lorsque les lies sont éliminées du vin, la teneur en glutathion diminue rapidement et dans des proportions significatives au cours de son élevage. Le phénomène est d'ailleurs accentué en barrique

neuve, où les phénomènes oxydatifs sont plus importants. Quelles que soient les modalités d'élevage considérées, on observe une érosion non négligeable du « pouvoir réducteur » du vin. Cependant, la conservation des vins sur lies permet de mieux préserver la teneur en glutathion. Dans ces conditions, la diminution du « potentiel réducteur » du vin est à la fois plus lente et moins importante.

III - La teneur en glutathion des vins et leur évolution aromatique

3.1 - Incidence de la teneur en glutathion des vins au cours de l'élevage, sur leur évolution aromatique

Nous avons montré que selon les modalités d'élevage mises en œuvre, le potentiel réducteur du vin, que nous évaluons par sa teneur en glutathion, est plus ou moins bien préservé, lors de son séjour en barriques. Or, l'un des principaux rôles empiriquement attribués aux lies de levures lors de l'élaboration des vins de garde, est de protéger l'arôme fruité des vins jeunes en limitant leur oxydation. Ces observations maintes fois vérifiées, nous ont conduit à imaginer que la libération du glutathion par les lies au cours de l'élevage des vins, puisse partiellement expliquer ce phénomène.

Nous avons suivi, dans un vin blanc de sauvignon du millésime 2000, conservé en barrique neuve ou usagée, sur lies totales ou en l'absence de lies, les évolutions simultanées, du glutathion, des thiols volatils (4-méthyl-4-mercaptopentanone, 4MMP et 3-mercaptohexanol 3-MH), composés clés de l'arôme des vins de sauvignon (Dubourdieu *et al.*, 2000), du sotolon et de la 2-aminoacétophénone, marqueurs du vieillissement défectueux des vins blancs secs.
Comme nous l'avions observé précédemment, la teneur en glutathion du vin diminue de façon très importante en l'absence de lies, particulièrement lorsque le vin est conservé en fût neuf (tableau 5).

Teneur en glutathion (mg/L)				
	Barrique usagée	Barrique usagée soutirée	Barrique neuve	Barrique neuve soutirée
Fin FA	6,3	6,3	6,3	6,3
Novembre	7,5	5,2	6,7	4,1
Avril	5,8	3,1	4,8	2

Tableau 5 : Evolution de la teneur en glutathion d'un vin de sauvignon au cours de l'élevage en barriques

Les principaux marqueurs de l'arôme fruité des vins de sauvignon, le 3-MH et la 4-MMP, suivent une évolution comparable (tableau 6).

		4-MMP (ng/L)	3-MH (ng/L)
Barrique usagée	Fin FA	11	1501
	Novembre	13	1508
	Avril	13	1318
	Fin FA	11	1501

B usagée soutirée	Novembre	11	1144
	Avril	10,1	717
Barrique neuve	Fin FA	10	1406
	Novembre	8,7	1240
	Avril	8,3	1235
Barrique neuve soutirée	Fin FA	10	1406
	Novembre	8,7	1231
	Avril	5,5	520

Tableau VI : Evolution de la teneur en 4-MMP et 3-MH d'un vin de sauvignon élevé en fût selon différentes modalités

Après huit mois d'élevage (Avril), la teneur en 3-MH, composé volatil dont l'arôme évoque le pamplemousse, diminue dans des proportions considérables lorsque le vin est conservé sans lies. Les concentrations en 4-MMP sont plus stables. Elles diminuent toutefois d'un facteur deux, dans la barrique neuve soutirée, c'est-à-dire dans ces mêmes conditions d'élevage qui conduisent à l'altération la plus significative du potentiel réducteur du vin. Ces résultats montrent clairement l'effet protecteur des lies vis-à-vis de l'arôme fruité des vins jeunes.

Il semble que la présence des lies au cours de la conservation des vins blancs secs en barriques retarde également le «vieillissement » de leurs arômes. Le dosage du sotolon et de l'amino acétophénone dans les différentes modalités de notre essai en fin d'élevage en apporte la confirmation (tableau 7).

	B 1 vin	B 1 vin soutirée	B neuve	B neuve soutirée
Sotolon (µg/L)	1	2,6	4	8,2
2-aminoacétophénone (ng/L)	< 20	75	80	128

Tableau 7 : Dosage du sotolon et la 2-aminoacétophénone en fin d'élevage

Le sotolon dont la présence dans les vins blancs secs n'avait pas été mise en évidence jusqu'ici, est détecté dans chacune des modalités étudiées. Là encore, c'est en absence de lies et en barrique neuve que la teneur en sotolon du vin est la plus élevée. Il en va de même de la teneur en 2-aminoacétophénone. Toutefois, contrairement au sotolon, le seuil de perception de ce composé n'est jamais atteint dans les conditions de notre essai.

Ces résultats montrent que les lies sont susceptibles de limiter la formation du sotolon et de la 2-aminoacétophénone au cours de l'élevage et de préserver ainsi l'arôme des vins blancs secs d'une évolution prématurée.

Nous montrons que les conditions les plus favorables à la préservation des qualités aromatiques des vins blancs secs sont celles qui limitent la diminution de leur teneur en glutathion. L'aptitude des lies à combiner l'oxygène (Salmon *et al.*, 1999) explique vraisemblablement leur effet protecteur vis-à-vis du glutathion d'une part et des arômes soufrés d'autre part.

3.2 - Incidence d'une addition de glutathion à la mise en bouteille sur l'évolution aromatique du vin

Nous avons pu observer que les différentes opérations de stabilisation subies par le vin avant sa mise en bouteille (collage, traitement par le froid, filtrations) pouvaient conduire à une diminution sensible de sa teneur en glutathion. Or, lorsqu'il n'est pas apparu au cours de l'élevage, le défaut de vieillissement prématuré se manifeste parfois très rapidement après la mise en bouteille.

Nous avons comparé l'évolution aromatique d'un même vin de sauvignon (millésime 95), additionné ou non de 10mg/L de glutathion au moment de sa mise en bouteille. Le dosage des thiols volatils, du sotolon et de la 2-aminoacétophnone, ainsi que l'estimation de l'intensité de la couleur jaune (DO 420), ont été effectués après trois ans de bouteille.

	vin témoin	vin additionné de glutathion (10mg/L)
DO 420	0, 203	0, 136

Tableau 8 : Mesure de la teinte jaune des vins après trois ans de bouteille

Il apparaît clairement, que l'addition de glutathion au moment de la mise en bouteille, limite significativement l'évolution de la couleur du vin vers des nuances jaunes. Ces résultats confirment l'aptitude du glutathion à inhiber les phénomènes enzymatiques et non enzymatiques de brunissement déjà décrits dans les jus de fruit (Molnar- Perl et Friedman, 1990 ; Friedman, 1994, 1996). En présence de glutathion, l'arôme fruité du vin jeune, évalué ici par le dosage du 3-MH, est également mieux préservé (tableau 9).

	Vin témoin	Vin additionné de glutathion (10m/L)
3-MH (ng/L)	320	445

Tableau 9 : Dosage du 3-mercapto-hexanol dans les vins après trois ans de bouteille

De plus, comme nous l'avons observé au cours de l'élevage, l'apparition du défaut de vieillissement défectueux de l'arôme des vins blancs secs est nettement retardé lorsque le vin est additionné de glutathion au moment de sa mise en bouteille (Tableau 10).

	Vin témoin	Vin additionné de glutathion 10mg/L)
Sotolon (µg/L)	9	3
2-aminoacétophénone (ng/L)	215	125

Tableau 10 : Dosage du sotolon et de la 2-aminoacétophénone dans les vins après trois ans de bouteille

La teneur en sotolon du vin témoin dépasse le seuil de perception (8g/L). Cet échantillon renferme également deux fois plus d'aminoacétophénone que le vin additionné de glutathion. Ces résultats confirment le jugement des dégustateurs qui identifient un défaut de vieillissement défectueux dans le vin témoin, alors que le vin supplémenté en glutathion à l'embouteillage est jugé beaucoup plus frais.

IV - CONCLUSION

Comprises entre 0 et 30 mg/L, les teneurs en glutathion des moûts de sauvignon sont influencées par l'alimentation azotée de la vigne. Les moûts les plus pauvres en azote contiennent également moins de glutathion. Au début de la fermentation alcoolique, pendant la phase de multiplication des levures, le glutathion disparaît presque complètement du moût ; il augmente à nouveau en fin de fermentation et pendant le premier mois de conservation sur lies. Au cours d'un élevage en fût, les présences des lies réductrices limite la baisse de la teneur en glutathion et en thiols volatils variétaux des vins de sauvignon ; simultanément, les lies préviennent le vieillissement aromatique défectueux des vins blancs secs (sotolon et 2-aminoacétophénone). L'addition à l'embouteillage de 10mg/L de glutathion à un vin de sauvignon limite le jaunissement de sa couleur, l'érosion de son arôme variétal et sa tendance au vieillissement défectueux.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Cassol T. and Adams D.O, 1995. Detection of Glutathion in White Wines Using an Enzymatic Analytical Method, *Am. J. Enol. Vitic.*, **46**, 3, 410.

Cheynier V., Souquet J.M. and Moutounet M., 1989. Glutathion Contentang Glutathione to Hydroxycinnamic Acid Ratio in *Vitis vinifera* Grapes and Musts, *Am. J. Enol. Vitic.*, **40**, 4, 320-324.

Cheynier V., Trousdale E., Singleton V. L., Salgues M. and Wylde R., 1986. Characterization of 2-S-glutathionyl caftaric acid and its hydrolysis in relation to grape wines, *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 217-221.

Cutzach I., Chatonnet P. et Dubourdieu D., 1998. Rôle du sotolon dans l'arôme des vins doux naturels. In fluence des conditions d'élevage et de vieillissement, *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **32**, 4, 223-233.

Dubois P., Rigaud J., Dekimpe J., 1976. Identification de la diméthyl-4,5-tétrahydrofurane-dione-2,3 dans le vin Jaune du Jura, *Lebensm. Wiss. U. Technol* ., **9**, 366-368.

Elskens M. T., Jaspers C. L., Penninckx M. J., 1991. Glutathione as an endogenous sulphur source in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*, *J. Gen. Microbiol.*, **137**, 637.

Friedman M., 1994. Improvement in the safety of foods by SH-containing amino acids and peptides. A review. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 3.

Friedman M., 1996. Food browning and its prevention- an overview, *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 631.

Ge□ner M., Christoph N., Simat T., 1998. « Nouvelles découvertes sur l'arôme tertiaire de vieillissement du vin », : In *: Intervitis Interfructa, Innovation en Œnologie*, 5 ème Symposium International, Messe Stuttgart, Mai, 290-297.

Guichard E., Phamt T. et Etievant P., 1993. Mise au point d'une méthode de dosage rapide du sotolon, molécule clé pour l'arôme des vins Jaunes du Jura. Connaissance aromatique des cépages et qualité des vins, *Actes du Symposium International*, Montpellier, 360-365.

Ho C.T., Oh Y. C., Zhang Y. and Shu C. K., 1992. In *ACS Symposium Series*, 193-203, American Chemical Society, Washington DC.

Kobayashi A., 1989. Sotolon. Identification, formation an effect on flavour. *In "Flavor Chemistry; trends and development", ACS Symposium Series* 388, American Chemical, Society: Washington DC, 49-59.
Köhler H. J., Christoph N., Gebner M., Bauer Chritoph C., 1995. Die „untypische Alterungsnote" im Wein, *Rebe und Wein*, **12**, 424-430.
König T., Gutsche B., Harlt M., Hübscher R., Schreier P. and Schawb W., 1999. 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone (Sotolon) Causing an Off-Flavor: Elucidation of Its Formation Pathways during Storage of Citrus Soft Drinks, *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 3288-3291.
Liyanage C., Luvisi D.A. and Adams D.O, 1993. The Glutathione Content of Grape Berries Is Reduced by Fumigation With Methyl Bromide or Methyl Iodide, *Am. J. Enol. Vitic.*, 44, 1, 8-12.
Molnar-Merl I. and Friedman M., 1990. Inhibition of Browning by Sulfur Amino Acids. 3. Apples and Potatoes, *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1652-1656.
Molnar-Merl I. and Friedman M., 1990. Inhibition of Browning by Sulfur Amino Acids. 2. Fruit Juices and Protein-Containing Foods, *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1648- 1651.
Murata K. and Kimura A., 1986. Relationship between glutathione contents and generation times in *Saccharomyces cerevisiae*, *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 1055.
Naim M., Schutz O., Rouseff R. L. and Havela-Toledo E., 1997. Effects of Orange Juice Fortification with Thiols on *p*-Vinylguaiacol Formation, Ascorbic-Acid, Browning, and Acceptance during Pasteurization and Storage under Moderate Conditions, *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 1861-1867.
Naim M., Wainish S., Zehavi U., Peleg H., Rouseff R. L. and Nagy S., 1993. Inhibition by Thiols Compounds of Off-Flavor Formation in Stored Orange Juice. 1. Effect ol L-Cysteine and N-Acetyl-L-cysteine on 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone Formation, *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 1355-1358.
Noctor G. and Foyer C., 1998. Simultaneous Measurement of Foliar Glutathione, -Glutamylcysteine, and Amino Acids by Hight-Performance Liquid Chromatography: Comparison with two Other Assay Methods for Glutathione, *Analytical Biochemistry*, **264**, 98-110.
Park S.K, Boulton R.B., Noble A. C., 2000. Automated HPLC analysis of glutathione and thiol-containing compounds in grape juice and wine using pre-column derivatization with fluorescence detection, *Food Chemistry*, **68**, 475-480.
Rapp A., Versini G. und Ullemeyer H., 1993. 2-Aminoavetophenon : Verursachende Komponente der „untypischen Alterungsnote" („Naphthalinton", Hybridton") bei Wein, *Vitis*, **32**, 61-62.
Rapp A., Versini G., Engel L., Ullemeyer H., 1998. "Substances aromatiques du vin exogènes et indésirables. L'arôme tertiaire de vieillissement atypique (ATVA) », In : *Intervitis Interfructa, Innovation en Œnologie*, 5 ème Symposium International, Messe Stuttgart, Mai, 270-289.
Rauhut D., Shefford P.G., Roll C., Kürbel H., Pour Nikfardjam M., Loos U., Löhnertz O., 2001. Effect of pre-and/or post-fermentation addition of antioxidants like ascorbic acid or glutathione on fermentation, formation of volatile sulfur compounds and other substances causing off-flavours in wine, In: *Intervitis Interfructa, New Oenological Methods and Wine Quality*, 6ème Symposium International, Messe Stuttgart, Mai, 76-82.
Salmon J.M., Fornairon C., Moutounet M., 1999. Modification chimique des lies consécutives à l'apport d'oxygène pendant l'élevage des vins sur lies, Dans, *Œnologie 99, 6ème Symposium International d'œnologie*, Tec et Doc, Editeur, 428-432.
Singleton V. L., Salgues J., Zaya J. and Trousdale E., 1985. Caftaric acid disappearance and conversion to products of enzymatic oxidation in grape must and wine, *Am. J. Enol. Vitic.*, **36**, 50-56.

Singleton V. L., Zaya J., Trousdale E. and Salgues M., 1984. Caftaric acid in grapes and conversion to a reaction product during processing. *Vitis*, **23**, 113-120.
Son S. M., Moon K. D. and Lee C. Y., 2001. Inhibitory effects of various antibrowning agents on apple slices. *Food Chem.*, **73**, 23.
Takahashi K., Tadenuma M. et Sato S., 1976. 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(2H)-furanone, a burnt flavoring compound from aged Sake, *Agric. Biol.Chem.*, **40**, 2, 325-330.
Tominaga T., Baltenweck-Guyot R., Peyrot de Gachons C., Dubourdieu D., 2000. Contribution of volatile thiols to the aromas of white wines made from several *Vitis vinifera* grape varieties., *Am. J. Enol. Vitic.*, 51, 178-181.

Comparaison de l'arôme d'évolution des vins de Grenache et de Syrah en vallée du Rhône : contribution des précurseurs glycosylés

M. Ségurel[1,2], R. Baumes[1], M. Salles[1], C. Riou[2], A. Razungles[1]

[1] ENSA M-INRA, UMR Sciences Pour l'Œnologie, 2 place Viala, 34060 Montpellier Cédex 1

[2] INTER RHÔNE, 2260 route du Grès, 84100 Orange

I - INTRODUCTION

Le Grenache et la Syrah sont les deux variétés de cuve rouges les plus répandues dans les différentes appellations de la vallée du Rhône. A maturité, ces deux cépages présentent des caractéristiques odorantes neutres et voisines. Cependant, après vinification et élevage, ils donnent des vins aux profils aromatiques complexes et différents. Ces expressions odorantes différentes sont vraisemblablement liées à la révélation d'arômes présents dans le raisin sous forme de précurseurs inodores. Parmi ces composés, les précurseurs glycosylés sont susceptibles de jouer un rôle dans les arômes d'évolution des vins de Grenache et de Syrah. Le travail présenté a pour objectif de déterminer, par l'analyse sensorielle et olfactométrique, le rôle des composés glycosylés en tant que précurseurs d'arôme et leur importance dans la différenciation des vins des deux variétés étudiées.

Pour six parcelles des Côtes du Rhône méridionales (trois plantées en Syrah et trois en Grenache noir, situées sur des terroirs différents), les raisins ont été récoltés et vinifiés selon les conditions standards appliquées à la cave expérimentale d'Inter Rhône. Des vins ainsi obtenus ont été extraits les précurseurs glycosylés. Ces derniers ont été utilisés pour enrichir (doper), d'une part les échantillons de vins provenant du même lot de raisin, et d'autre part des solutions hydroalcooliques acidifiées modèles de vin. Ces échantillons ont été soumis à un traitement de vieillissement artificiel par chauffage à 45°C pendant trois semaines, avec ou sans enzymage préalable. Après vieillissement accéléré, les échantillons de vins dopés ont été soumis à une analyse sensorielle descriptive quantifiée selon la méthode du profil à consensus sémantique et liberté quantitative (profil Q.D.A.). Par ailleurs, les composés d'arôme générés par le vieillissement accéléré des échantillons de solutions modèles dopées ont été isolés par extraction liquide/liquide, puis soumis à une analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection olfactométrique. L'utilisation de la méthode olfactométrique d'analyse de la fréquence de citation a permis de quantifier l'intensité des odeurs repérées.

II - ANALYSE SENSORIELLE

Le traitement statistique des résultats a été optimisé par la réalisation de plusieurs analyses de variance, analyses en composantes principales (ACP) et analyses factorielles discriminantes (AFD). Le dopage en glycosides différencie fortement les deux cépages en intensifiant les notes olive, cuir et thym dans les vins de Syrah, et les notes de fraise, cassis et vanille dans ceux de Grenache. Pour chacun des cépages pris séparément, l'examen des modalités de traitement met en évidence l'influence du dopage en glycosides, de l'enzymage et du terroir.

III - ANALYSE OLFACTOMETRIQUE

Sur l'ensemble des échantillons des deux cépages, dopés, avec ou sans enzymage, 71 zones odorantes ont été perçues. L'intensité odorante de 80% de ces zones est équivalente pour les deux cépages, tandis que 20% présentent une différence d'intensité entre cépages supérieure ou égale à 30%.