



Pour la majorité des parcelles, nous avons observé une forte augmentation du PDMS au cours de la maturation et de la sur-maturation du raisin, ce qui a confirmé les hypothèses de Duplessis et Loubser émises en 1974<sup>[11]</sup>. Nous avons observé que la progression des teneurs en PDMS pendant la maturation du raisin était variable selon le cépage (Figure 2). L'essentiel du PDMS étant représenté par la SMM<sup>[12]</sup>, nous avons ainsi fait le parallèle avec son rôle dans d'autres plantes, car dans le raisin l'origine et le rôle de la SMM sont encore mal connus. Cependant chez certaines plantes à fleurs, tels que *Wollostonia biflora*, la SMM est produite dans le cytosol, puis transportée dans les chloroplastes pour être métabolisée en 3-diméthylsulfonylpropionaldéhyde<sup>[20]</sup>. Ceci pourrait expliquer l'augmentation de SMM pendant la maturation et la sur-maturation des raisins, qui à mesure de la disparition des chloroplastes, s'accumulerait dans le cytosol sans être métabolisée. Sur un même site les raisins de Petit Manseng ont accumulé systématiquement plus de PDMS que ceux du Gros Manseng. La différence de poids des baies n'a pas permis d'expliquer à elle seule cette variation, ce qui démontre des réelles différences variétales.

Le millésime 2003, marqué par un ensoleillement et des niveaux de stress hydriques importants, a été associé à des teneurs en PDMS plus fortes pour l'ensemble des échantillons des 6 parcelles suivies. A l'inverse, des millésimes pluvieux ont montré des niveaux de PDMS faibles sur des raisins de Grenache et Syrah<sup>[11]</sup>. Ces observations nous ont conduits à étudier l'influence du stress hydrique sur les teneurs en PDMS des raisins, car chez certaines algues marines la SMM joue le rôle d'antigel et d'osmolyte<sup>[21]</sup>. A des niveaux bien moindres, adaptés aux conditions osmotiques de la vigne, la SMM pourrait jouer un rôle similaire, notamment en réponse à un stress hydrique.

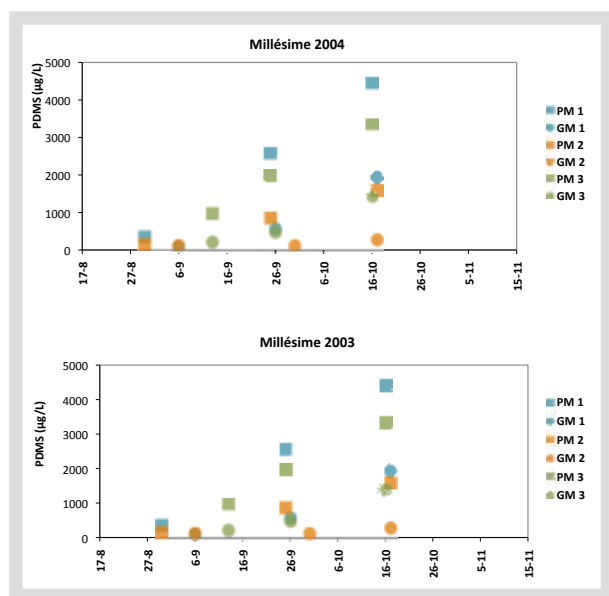


Figure 2 : Concentration en PDMS des raisins de Petit et Gros Manseng durant la maturation (PM: Petit Manseng; GM: Gros Manseng; 1, 2 et 3: n° des sites).

### 1.1.3. Influence du stress hydrique sur le PDMS des raisins de Syrah et Chardonnay

Pendant 3 ans (2008 à 2010), deux parcelles de Syrah et une de Chardonnay, comportant chacune des zones de contraintes hydriques différentes (nulle, moyenne et forte) ont été suivies par des mesures de potentiel hydrique foliaire (PHFB) et des prélèvements de raisins ont fait l'objet d'une analyse PDMS. L'ensemble de ces données a été traité en analyse en composantes principales (ACP), pour toutes les années, niveaux de contrainte hydrique et cépages confondus (Figure 3). Cette ACP a montré clairement que les teneurs en PDMS étaient plus importantes lorsque les contraintes hydriques étaient plus faibles après véraison : sur l'axe horizontal, les vecteurs PDMS et potentiel hydrique après véraison (en valeur absolue) sont opposés. L'effet millésime est très évident : les différentes zones correspondant à l'année 2010 (la moins sèche des trois années étudiées) sont placées à gauche du graphique, avec les teneurs en PDMS plus importantes. L'état hydrique avant la véraison, situé sur l'axe vertical

du graphique, explique principalement la différence entre les niveaux de contrainte hydrique pour chaque cépage et pour chaque année, avec un moindre poids explicatif sur les teneurs en PDMS.

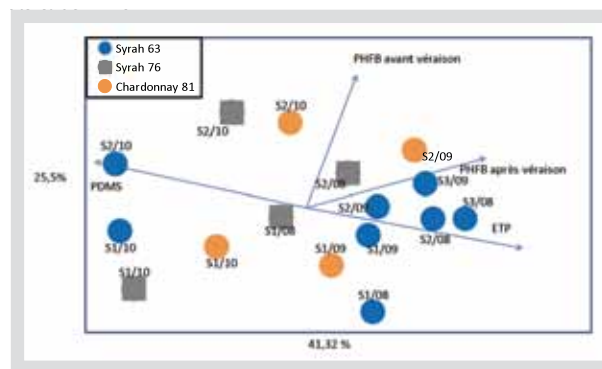


Figure 3 : Analyse en Composantes Principales sur différentes variables indicatrices de l'état hydrique des vignes et la teneur en PDMS de différentes parcelles (toutes les années, les niveaux de contrainte hydrique et cépages sont confondus). PHFB: potentiel hydrique foliaire de base en valeurs absolues. S1, S2 et S3 : niveaux croissants de contrainte hydrique. 08, 09 et 10 : l'année de l'essai.

## 1.2. Influence de la vinification sur le PDMS de raisins de Petit et Gros Manseng

Les différences entre les concentrations en PDMS des raisins de Petit et Gros Manseng et celles mesurées dans les vins correspondants obtenus par mini-fermentations (20 l) ont montré une perte importante, de 80 % en moyenne (Figure 4), en accord avec précédents résultats obtenus sur Grenache et Syrah<sup>[11]</sup>. Quelles que soient les concentrations en PDMS dans les raisins, celles retrouvées dans les vins correspondant sont proches, de l'ordre de 45 µg/l.

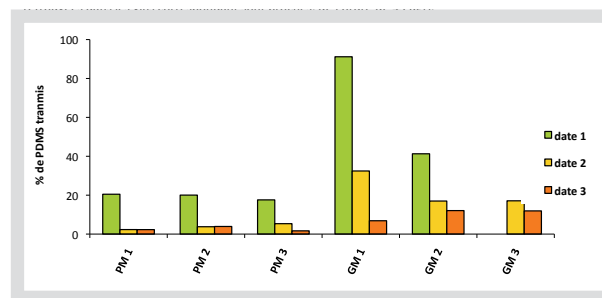


Figure 4 : Pourcentage de PDMS transmis des raisins aux vins (Millésime 2004 ; PM: Petit Manseng, GM: Gros Manseng; 1, 2 et 3: numéro de site des parcelles)

Plusieurs hypothèses pourraient expliquer cette perte importante de PDMS pendant la vinification :

- l'utilisation d'un mini-pressoir associée à des conditions d'extraction douces pourrait limiter l'extraction du PDMS,
- la SMM représentant l'essentiel du PDMS<sup>[12]</sup>, a une structure chimique qui lui confère une réactivité importante vis-à-vis de groupements nucléophiles, qui pourraient entraîner sa dégradation.
- la levure est capable d'assimiler la SMM lors de l'élaboration de fromages<sup>[22]</sup>, et *Saccharomyces cerevisiae* dispose de deux perméases capables de transporter la SMM<sup>[23]</sup>. Ainsi la levure œnologique pourrait être capable de consommer de la SMM pendant la fermentation.

Pour essayer de répondre à ces questions, la suite des travaux a porté sur l'étude de l'influence de paramètres pré-fermentaires et fermentaires sur la disparition du PDMS au cours de la vinification.

## 1.3. Influence de paramètres de vinification sur le PDMS

### 1.3.1. Influence d'opérations pré-fermentaire sur le PDMS de moûts de Gros Manseng

Des raisins prélevés en 2009 sur une parcelle de Gros Manseng ont servi à l'expérimentation de 4 itinéraires pré-fermentaires : macéra-

tion pelliculaire de 4h ou 16h, pressurage direct, pressurage puis stabulation sur bourbes de 14 jours.

L'utilisation de la macération pelliculaire et de la stabulation sur bourbes a permis d'augmenter l'extraction du PDMS (Figure 5). Une macération courte de 4 heures à 18°C a permis un gain de 39 % par rapport au témoin, et de 65 % pour une macération 4 fois plus longue. Quant à la stabulation sur bourbes, elle a permis une augmentation de 25% des teneurs en PDMS.

Bien que le rendement de pressurage soit de l'ordre de 70 % (en volume de jus) pour le témoin, seulement 41 % du PDMS des raisins ont été extraits dans ces conditions, ce qui semble en faveur d'une localisation majoritaire du PDMS dans la pellicule du raisin. Les opérations pré-fermentaires testées ici constituent des leviers potentiels pour favoriser l'extraction du PDMS et augmenter sa concentration dans les moûts.

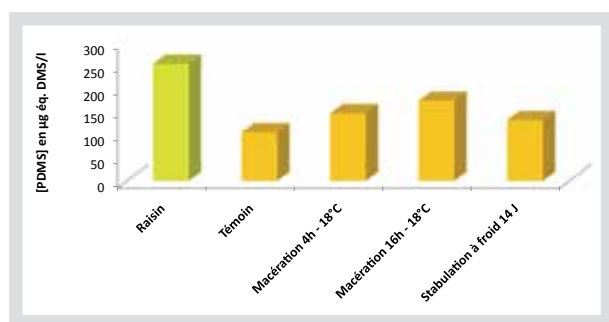


Figure 5 : Influence de la macération pelliculaire et de la stabulation sur bourbes sur les teneurs en PDMS de moûts de Gros Manseng.

### 1.3.2. Influence de paramètres fermentaires sur le PDMS

L'objectif de cet essai a été d'évaluer le rôle des levures sur la SMM au cours de la fermentation de moûts modèles enrichis en SMM. Pour les 4 souches de levures testées sur moûts modèles (MS300) en conditions de micro-fermentation (1 l), nous avons observé une consommation importante de SMM (Tableau 1). La SMM résiduelle varie ainsi de 21 % à 39 % témoignant des différentes capacités d'assimilation de la SMM par les souches de levures. Cela semble cependant indépendant des cinétiques et des durées de fermentation. La souche L4 a également été testée (2 répétitions) sur un moût modèle carencé en azote (MS70), contenant 70 mg/l d'azote total au lieu de 300 mg/l. La quasi-totalité de la SMM est alors consommée dans ces conditions. En conditions de carence azotée la levure diversifie ses sources d'alimentation, phénomène à l'origine de la disparition de la SMM.

Solution modèle de moût dopée en SMM			Durée FA (h)	SMM (µg eq. DMS/L)	% de SMM restant
				2265	
Souche de levures	Température	Solution modèle de moût	Vins finaux		
Levure 1	24°C	MS300	120	655	29
Levure 2	24°C	MS300	189	873	39
Levure 3	24°C	MS300	120	473	21
Levure 4	24°C	MS300	146	628	28
Levure 4	24°C	MS70	427	66	3
Levure 4	24°C	MS70	427	70	3

Tableau 1 : Variation de la consommation de SMM par différentes souches de levures au cours de micro-fermentations (1 l) sur moûts modèles carencés en azote (MS70) ou non (MS300).

Les mêmes souches de levures dans les mêmes conditions ont été utilisées sur un moût de Syrah. La consommation du PDMS a été observée comme sur moûts modèles. Les souches présentent des aptitudes à la consommation de PDMS quasiment similaires, ce qui semblerait confirmer leur capacité spécifique à assimiler la PDMS (Tableau 2). Les pourcentages de PDMS restant sont néanmoins

plus faibles que sur moûts modèles, ce qui pourrait être expliqué par des teneurs en azote total plus faibles que sur le milieu modèle MS300. Par ailleurs, l'influence des températures de fermentations semble impacter l'assimilation de la PDMS, 20°C et 28°C étant les températures les moins favorables à la préservation de la PDMS.

Au cours des fermentations des souches L3 et L4, une cinétique de suivi de la consommation de SMM a été réalisée et a montré que les levures assimilaient la SMM rapidement pendant la phase de croissance exponentielle des levures. Dès que la vitesse maximum de dégagement de CO<sub>2</sub> a été atteinte, la concentration en PDMS n'a plus évolué significativement.

			Durée FA (h)	SMM (µg eq. DMS/L)	% de SMM restant
Moût Syrah				464	
Souche de levures	Température	Solution modèle de moût	Vins finaux		
Levure 1	24°C	Syrah	209	69	15
Levure 2	24°C	Syrah	209	91	20
Levure 3	24°C	Syrah	209	53	11
Levure 4	24°C	Syrah	329	113	24
Levure 4	24°C	Syrah	351	85	18
Levure 4	24°C	Syrah	212	89	19

Tableau 2 : Variation de la consommation de PDMS par différentes souches de levures au cours de micro-fermentations (1 l) sur un moût de Syrah.

Dans les mêmes conditions que précédemment, 2 souches de levures L5 et L6 ont été testées sur un moût de Syrah avec et sans ajout de Fermaid E. L'utilisation de Fermaid E correspond à une addition d'azote, capable de corriger une éventuelle carence en azote du moût. L'ajout de Fermaid E (5 g/hl) a permis, pour la souche L5, de préserver une partie du PDMS (Figure 6). Le pourcentage de PDMS restant a augmenté ainsi de 12 % à 29 %. Cela confirme le rôle de l'alimentation azotée dans la consommation du PDMS par les levures. Pour la souche L6, le même phénomène a été observé mais la préservation du PDMS était moindre (le rendement augmente de 9 % à 17 %), ce qui a confirmé la spécificité de certaines souches à assimiler la PDMS.

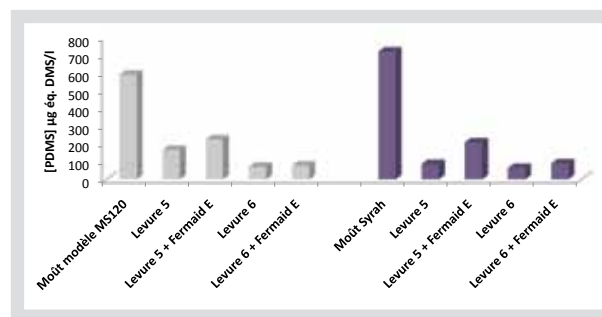


Figure 6 : Influence de l'ajout de Fermaid E sur la consommation du PDMS par différentes souches de levures au cours de la fermentation alcoolique.

L'azote assimilable des moûts peut-être modifié par l'utilisation de pulvérisation d'azote foliaire à la parcelle. Des essais de pulvérisation foliaire d'azote (N10) sur des vignes de Gros Manseng a permis d'augmenter les teneurs en azote assimilable de 81 % dans les moûts issus de raisins récoltés en première date (vin sec), et de 38 % dans ceux issus de raisins récoltés plus tardivement (vin moelleux). L'utilisation d'un mélange azote-soufre (N10S5) a apporté un gain encore plus important (Figure 7). L'augmentation de l'azote assimilable des moûts sur les modalités N10 a permis une préservation du PDMS dans les vins de 23 % et 74 % en date 1 et 2 respectivement. En revanche pour les modalités N10S5, alors que l'augmentation d'azote a été au moins aussi importante, la consommation du PDMS s'est avérée identique à celles observées pour le témoin. La pulvérisation de soufre semblerait annuler l'effet protecteur de l'augmentation de l'azote assimilable sur la préservation du PDMS (Figure 7).

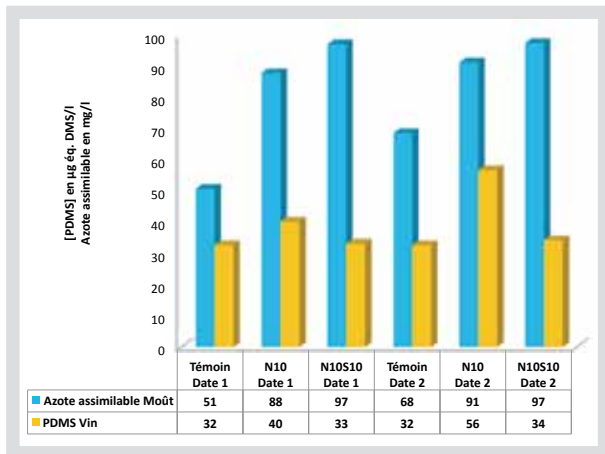


Figure 7 : Influence de la pulvérisation foliaire d'azote et de soufre sur la consommation du PDMS au cours de la fermentation par les levures.

#### 1.4. Conservation des vins: Corrélation entre le pourcentage de DMS libéré et l'âge des vins.

Le DMS est considéré comme un arôme de vieillissement, mais il n'existe pas de relation entre la concentration en DMS et l'âge du vin. En revanche, le pourcentage de DMS libéré (rapport du DMS libre sur le PDMS initial) est linéairement corrélé à l'âge des vins <sup>14, 19</sup>. De nouveaux résultats obtenus sur des vins de Malbec âgés de 3 à 33 ans ont permis de compléter les corrélations précédentes <sup>14, 19</sup>. Ainsi la corrélation atteint un plateau au-delà de 10 années de conservation à partir duquel le pourcentage de DMS libéré plafonne aux environs de 75 % (Figure 8). Deux hypothèses peuvent expliquer cette observation. La première serait la présence d'un équilibre chimique entre la SMM et le DMS ne dépassant pas 75 % pour le DMS en conditions œnologiques. La seconde serait que parmi les molécules mesurées par la méthode d'analyse du PDMS, les 25 % qui ne seraient pas de la SMM ne pourraient pas libérer du DMS au cours de la conservation du vin. Ainsi la mesure du PDMS dans ces conditions surestimerait la quantité de DMS réellement libérable, et la SMM serait le seul précurseur du DMS au cours de la conservation.

Par ailleurs, la variabilité des pourcentages de libération du DMS observée pour des vins d'un même millésime, montre que d'autres paramètres influencent la libération du DMS. Les conditions de conservation constituent donc un levier pour moduler la formation du DMS dans les vins. Compte-tenu de la thermosensibilité de la SMM, la température de conservation pourrait être le paramètre majeur expliquant cette variabilité.

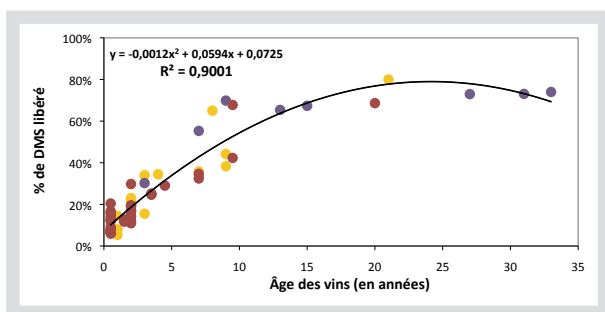


Figure 8 : Corrélation entre le pourcentage de DMS libéré ( $[(DMS \text{ libre}) / (DMS \text{ libre}) + (PDMS)]$ ) et l'âge des vins. Jaune: vins de Petit et Gros Manseng; Rouge: vins rouges de la Vallée du Rhône; Violet: vins de malbec de l'appellation Cahors.

## Conclusion

Le DMS est un exhausteur de l'arôme des vins, et bien que complexe, sa contribution peut être qualitative. Ainsi la présence du PDMS dans de nombreux cépages implique des études sensorielles spécifiques sur la contribution du DMS à différentes typologies de vins. L'identification du PDMS et plus précisément de la SMM dans les raisins et moûts, comme principal précurseur du DMS au cours du vieillissement des vins, a ouvert de nouvelles possibilités de recherche pour maîtriser le DMS dans les vins, par une gestion en amont de son potentiel.

Ainsi, parmi les paramètres culturaux étudiés ici, certains influencent fortement le PDMS, mais les paramètres fermentaires semblent déterminants pour maîtriser le PDMS à la mise en bouteille. Le choix de la souche de levure et la gestion de l'alimentation azotée sont deux paramètres clés pour limiter l'assimilation du PDMS au cours de la fermentation. Les opérations pré-fermentaires telles que la macération pelliculaire et la stabulation sur bourbes doivent être encore étudiées pour confirmer leur intérêt dans l'extraction du PDMS, qui semblerait être principalement localisée dans la pellicule.

Au-delà de la fermentation, la gestion du DMS dans le vin est envisageable par la gestion du PDMS à la mise en bouteille et de la durée de conservation. La gestion du PDMS peut-être raisonnée par l'assemblage du vin. Quant à la durée de conservation, les corrélations obtenues permettent de prédire approximativement le pourcentage de DMS libérable, mais ce modèle doit être affiné par une meilleure connaissance de l'influence des conditions de stockage sur le pourcentage de DMS libéré.

Un ensemble de paramètres de production, de l'accumulation du PDMS dans les raisins à sa valorisation dans les vins, permet aujourd'hui de envisager des itinéraires de production intégrées et mieux adaptées aux différents vins à élaborer

## Remerciements

Pour leur large contribution à ces travaux, nos remerciements s'adressent à Thierry Dufourcq et Eric Serrano de l'IFV Sud-Ouest, Anne Julien de Lallemend, Hernan Ojeda de l'INRA de Pech Rouge et Alain Razungle de Montpellier SUPAGRO.

#### Références bibliographiques

- [1] M.A. Segurel, A.J. Razungles, C. Riou, M. Salles, R.L. Baumes, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (2004) 7084-7093.
- [2] L.H.L.e.A.H. Jensen M., *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 35 (2002).
- [3] B.C. Spinnler H., Lapadatescu C. et Bonnarme P., *Int. Dairy J.*, 11 (2001) 245-252.
- [4] M. Carbonell, M. Nunez, E. Fernandez-Garcia, *Lait*, 82 (2002) 699-711.
- [5] R.J. Anderson, J.F. Clapperton, D. Crabb, J.R. Hudson, *Journal of the Institute of Brewing*, 81 (1975) 208-213.
- [6] M. Segurel, in: *Sciences et Procédés Biologiques et Industriels*, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, 2005, pp. 248.
- [7] M. Ugliano, B. Travis, I.L. Francis, P.A. Henschke, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58 (2010) 12417-12425.
- [8] M. Ugliano, B. Fedrizzi, T. Siebert, B. Travis, F. Magno, G. Versini, P.A. Henschke, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (2009) 4948-4955.
- [9] S.J. De Mora, R. Eschenbruch, S.J. Knowles, D.J. Spedding, *Food Microbiology*, 3 (1986) 27-32.
- [10] A. Anocibar Beloqui, in: *Victor Segalen Bordeaux II*, 1998, pp. 169.
- [11] C. Du Plessis, G. Loubser, *Agrochimophysics*, 6 (1974) 49-52.
- [12] A. Escudero, E. Campo, L. Farina, J. Cacho, V. Ferreira, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 (2007) 4501-4510.
- [13] M. Mestres, O. Busto, J. Guasch, *Journal of Chromatography A*, 881 (2000) 569-581.
- [14] F. San-Juan, V. Ferreira, J. Cacho, A. Escudero, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59 (2011) 7916-7924.
- [15] D. Rauhut, *Yeast production of sulphur compounds*, Harwood Academic Publishers, 1993.
- [16] C. Starkenmann, M. Troccaz, K. Howell, *Flavour Frag. J.*, 23 (2008) 369-381.
- [17] M.A. Segurel, A.J. Razungles, C. Riou, M.G.L. Trigueiro, R.L. Baumes, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (2005) 2637-2645.
- [18] N. Loscos, M. Segurel, L. Dagan, N. Sommerer, T. Marlin, R. Baumes, *Analytica Chimica Acta*, 621 (2008) 24-29.
- [19] L. Dagan, in: *Sciences et Procédés Biologiques et Industriels*, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, 2006, pp. 238.
- [20] C. Trossat, K.D. Nolte, A.D. Hanson, *Plant Physiol.*, 111 (1996) 965-973.
- [21] U. Karsten, C. Wiencke, G.O. Kirst, *Polar Biol.*, 12 (1992) 603-607.
- [22] D.F. Schreier P., Junker A., *Zeitschrift für Lebensmittel - Untersuchung und Forschung*, 154 (1974) 279-284.
- [23] A. Rouillon, Y. Surdin-Kerjan, D. Thomas, *Journal of Biological Chemistry*, 274 (1999) 28096-28105.