



INSTITUT FRANÇAIS
DE LA VIGNE ET DU VIN

ACTES
DE COLLOQUE

TOULOUSE - 20 NOVEMBRE 2012

ACTAS
DEL COLOQUIO

ZARAGOZA - 22 NOVIEMBRE 2012

Arômes du vin Aromas del vino

Projet / proyecto VINAROMAS

Investir dans notre futur
Invirtiendo en nuestro futuro



Unión Europea
Fondo Europeo de
Desarrollo Regional





JEAN THOULOUSE
BARRIQUES

Acacia
notre
spécialité

En 225, 228, 300, 400, 500 l.
10 hl et staves

www.barriques.fr
Tél. 05 62 13 54 58

Sommaire

Sumario

CONFERENCE SCIENTIFIQUE SUR LES AROMES DU VIN

- Page 5** Base moléculaires de l'arôme du vin par Vicente Ferreira, Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología
- Page 7** Le sulfure de diméthyle et son précurseur dans les vins : contribution à l'arôme et premiers éléments de pilotage de ses teneurs par Laurent Dagan, Société Nyséos – Montpellier
- Page 11** Les thiols variétaux: point sur les voies de biogenèse et incidence des itinéraires de production et d'élaboration par Rémi Schneider, IFV Pôle Méditerranée
- Page 15** Nouvelles acquisitions sur l'hydrolyse des composés glycosidiques dans le vin par Juan Cacho, Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología – Espagne
- Page 19** Synthèse des travaux en cours sur la rotundone, un composé aromatique unique et puissant responsable des notes poivrées dans les vins par Markus Herderich, Australian Wine Research Institute – Australie
- Page 23** Potentiel aromatique des principaux cépages cultivés en climats chauds : le cas de l'amérique du sud par Eduardo Agosin, Université Catholique du Chili – Chili
- Page 27** Identification de nouveaux marqueurs du vieillissement prématuré des vins rouges par Denis Dubourdieu, Faculté d'Oenologie de Bordeaux - Villenave d'Ornon

RESULTATS ET CONCLUSIONS DU PROJET VINAROMAS

- Page 31** Principales acquisitions sur le potentiel aromatique des 4 cépages étudiés par Ricardo Lopez, Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología – Espagne
- Page 35** Impact de cinq techniques de macération sur les caractéristiques analytiques, aromatiques et sensorielles des vins rouges par Olivier Geffroy, IFV Pôle Sud-Ouest
- Page 39** Impact de pulvérisations foliaires azotées réalisées à la véraison sur les caractéristiques aromatiques des vins rouges par Carole Feilhès, IFV Pôle Sud-Ouest
- Page 43** Mise en œuvre des morceaux de bois en œnologie : applications au projet VINAROMAS par Simon Grelier, Société Boisé France - Villeneuve-lès-Maguelone
- Page 47** Influence de l'itinéraire de vinification sur le potentiel aromatique des vins de Gros Manseng par Thierry Dufourcq, IFV Pôle Sud-Ouest

CONFERENCIA CIENTÍFICA SOBRE LOS AROMAS DEL VINO

- Page 51** Bases moleculares del aroma del vino por Vicente Ferreira, Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología – Zaragoza
- Page 53** El sulfuro de dimetilo y su precursor en los vinos: contribución al aroma y primeros elementos de manejo de su contenido por Laurent Dagan, Empresa Nyséos – Francia
- Page 57** Los tioles varietales: información actualizada sobre las vías de la biogénesis y el impacto de técnicas vitivinícolas por Rémi Schneider, IFV Pôle Méditerranée – Francia
- Page 61** Conocimientos actuales sobre la hidrólisis de los compuestos glucosídicos en el vino por Juan Cacho, Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología – Zaragoza
- Page 65** Resumen de los trabajos en curso sobre la rotundona, un compuesto aromático único y poderoso responsable de las notas de pimienta negra en los vinos por Markus Herderich, Australian Wine Research Institute – Australia
- Page 69** Potencial aromático de las principales variedades de uva cultivadas en climas cálidos: el caso de sudamérica por Eduardo Agosin, Universidad Católica de Chile – Chile
- Page 73** Identificación de nuevos marcadores de envejecimiento prematuros de los vinos tintos por Denis Dubourdieu, Faculté d'Oenologie de Bordeaux – Francia

RESULTADOS Y CONCLUSIONES DEL PROYECTO VINAROMAS

- Page 77** Observaciones relevantes sobre el potencial aromático de las cuatro variedades estudiadas por Ricardo Lopez, Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología - Zaragoza
- Page 81** Impacto de cinco técnicas de maceración sobre las características analíticas, aromáticas vinos tintos y sensoriales por Olivier Geffroy, IFV Pôle Sud-Ouest - Francia
- Page 85** Impacto de pulverizaciones foliares de urea realizadas en el envero sobre los aromas de los vinos tintos por Carole Feilhès, IFV Pôle Sud-Ouest – Francia
- Page 89** Aplicación de chips de madera en la elaboración de vinos : resultados del VINAROMAS por Simon Grelier, Société Boisé France - Francia
- Page 93** Impacto de varias técnicas prefermentativas vinos blancos sobre el potencial aromático de vinos de Gros Manseng por Thierry Dufourcq, IFV Pôle Sud-Ouest – Francia



La science pour une vie meilleure



Quand Jean, viticulteur dans l'Aude, parle de la protection de sa vigne avec Patrick, ingénieur technique chez Bayer, ils ont déjà en tête la qualité du millésime à venir.

Agir aujourd'hui pour l'agriculture de demain
Retrouvez le programme Bayer Agir sur bayer-agri.fr/agir



© PHILEAS

Bayer CropScience

Bases moléculaires de l'arôme du vin

Vicente Ferreira

Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología, Facultad de Ciencias, Universidad Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 ZARAGOZA, Espagne
Email : vferre@unizar.es

Introduction

Cet exposé propose une approche systématique de la base chimique de l'arôme du vin à partir de connaissances acquises ces dernières années. L'approche développée ne porte pas tant sur la nature chimique des composants aromatiques mais sur la façon dont ils interagissent entre eux et avec d'autres composés pour produire diverses sensations aromatiques. Ces acquis ont mis en évidence un certain nombre de règles de base, dont le fondement repose sur l'observation empirique, mais qui restent compatibles avec les lois de la perception et expliquent de manière satisfaisante le rôle joué par les différentes familles de composés dans la formation des notes aromatiques du vin. De manière simplifiée, il est possible de comparer l'arôme du vin à un jeu qui posséderait plusieurs composantes : 1) le terrain de jeu, constitué par ce que l'on peut appeler le pouvoir tampon du vin, 2) les joueurs qui sont les différentes composantes aromatique et 3) les règles du jeu.

1. Le tampon aromatique

Le tampon aromatique est constitué d'une trentaine de composants volatils issus de la fermentation alcoolique (alcools, acides, esters et quelques composés carbonylés) ainsi que de la β -damascénone, une molécule qui joue un rôle clé dans l'arôme du vin. Ce mélange de composés possède plusieurs propriétés de base qui déterminent en grande partie les propriétés sensorielles du vin. Ce tampon comprend à la fois des composés responsables de notes agréables et fruitées (esters, β -damascénone), mais aussi des composés aux arômes plus agressifs et parfois désagréables (alcools de fusel et acides) responsables de notes dites vineuses au sein desquelles il est impossible de différencier individuellement les arômes associés aux divers composés. En fonction des combinaisons de ce mélange de base, les matrices aromatiques posséderont des propriétés différentes qui seront présentées dans la suite de cet article. Les propriétés de ce mélange aromatique peuvent être qualifiées de tampon aromatique, par analogie aux tampons utilisés en chimie pour ajuster le pH. Le rôle du tampon en chimie est de compenser l'effet sur le pH de la dissolution d'un acide ou d'une base. Le tampon aromatique atténue l'effet sur l'odeur de l'addition d'une substance odorante ou de l'élimination d'un des composés qui constituent la base.

2. Classement des composés odorants en fonction de leur rôle potentiel

Il est évident que le pouvoir tampon peut être rompu, ce qui permet au vin d'acquiescer des notes aromatiques plus nettes et intéressantes que celles définies par l'unique adjectif «vineux». Par l'observation, nous savons que le tampon peut être rompu par l'action de molécules aromatiques de trois manières différentes :

1. À l'aide d'une **seule molécule** en concentration suffisante
2. Par un groupe de molécules chimiquement proche et agissant d'un point de vue aromatique de façon concertée ou «**familles de molécules** »
3. Par un grand groupe de molécules partageant une caractéristique générique (fruité, doux, floral ...) ou «**confédération des molécules**»

Nous donnerons la définition vecteur aromatique à ces molécules ou groupe de molécules capables de rompre le tampon aromatique.

Qu'ils s'agissent de molécule seule, de famille de molécules, ou plus rarement d'une confédération de molécules, l'effet sensoriel provoqué par un vecteur sur le complexe mélange aromatique qu'est le tampon du vin, dépendra de sa concentration et de son intégration sensorielle dans la matrice. Dans une première approximation et pour n'importe quel vecteur aromatique, il est possible d'identifier les rôles suivants dans un mélange complexe :

1. **Composés ou familles d'impact.** Ils transmettent leurs arômes spécifiques au mélange. L'odeur est clairement reconnue dans l'arôme global. Son omission entraîne une modification de l'arôme qui est dénaturé et devient méconnaissable
2. **Contributeurs majoritaires.** Ils contribuent principalement, mais pas exclusivement, à une note importante de l'arôme du mélange. Même si l'odeur du composant n'est pas reconnaissable dans l'arôme du mélange, son omission entraîne une modification forte quantitative et une distorsion qualitative
3. **Contributeurs nets.** Ils contribuent de manière nette mais pas principale, à une note aromatique du mélange. Son omission entraînerait une diminution nette de l'intensité de la note aromatique du mélange, mais uniquement des changements mineurs dans le profil qualitatif
4. **Contributeurs minoritaires ou subtils.** Ils contribuent avec d'autres composés à une note générique de l'arôme. L'omission d'un seul de ces composés peut passer complètement inaperçue

En fonction de l'«exclusivité» de son arôme et de la gamme de concentrations retrouvée dans le vin, nous trouverons quelques molécules qui peuvent, individuellement, jouer le rôle de composé d'impact. Dans un second temps, nous identifierons les vecteurs formés par plusieurs molécules aromatiques qui pourraient, de temps en temps, devenir des composés d'impact. Pour finir, nous parlerons brièvement des confédérations de molécules.

3. Vecteurs monomoléculaires ou composés d'impact

À ce jour, 17 composés ont été décrits, comme atteignant des concentrations suffisantes dans certains vins du monde, pour agir en tant que véritable composé d'impact. Il s'agit des composés :

- originaires du raisin ou de précurseurs glycosidiques : le linalol, l'oxyde de rose cis, la β -damascénone, la β -ionone et la rotundone
- originaires du raisin à travers des précurseurs cystéinylés : la 4-méthyl-4-mercaptopentanona, le 3-mercaptohexanol et l'acétate de 3-mercapto-hexile
- produits au cours de la fermentation : l'acétate d'isoamyle et le diacétyle (qui joue un rôle ambigu)
- originaires du bois : la whiskylactone
- produits au cours de l'évolution oxydative : le méthional, le phénylacétaldéhyde et le sotolon (ces trois composés possèdent des rôles ambigus)
- produits au cours d'une évolution réductrice : furfurylthiol et benzylmercaptan

Cela signifie qu'on peut trouver sur le marché, des vins dans lesquels il est possible d'identifier clairement l'odeur de ces molécules, conformément à la définition du composé impact. Évidemment, il s'agit de vins aux arômes très marqués, comme ceux de Muscat, de Gewurztraminer ou de Sauternes. En outre, dans de nombreux autres vins dans lesquels ces composés sont présents en quantités

moindres, ils joueront un rôle plus modeste de contributeurs majoritaires, nets voire minoritaires. Dans tous les cas, ces 17 composants sont responsables de 17 notes aromatiques caractéristiques, qu'il est possible de retrouver de manière plus ou moins explicite dans les vins.

4. Les familles d'arômes

Dans le vin, comme dans de nombreux autres produits naturels, nous avons trouvé plusieurs groupes de molécules homologues, c'est à dire, des molécules avec la même structure chimique mais avec des tailles différentes. Ces molécules sont généralement produites selon les mêmes voies de synthèse, dans les raisins, au sein des levures ou des bactéries, ou même dans le bois. Un exemple typique est la famille des γ -lactones, représentée dans les vins par cinq composés (γ -octa, γ -nona, γ -delta, γ -undeca et γ -dodecalactonas). Toutes ces molécules possèdent une saveur semblable qui rappelle la noix de coco ou la pêche. En général, très peu de vins présentent de concentrations en ces molécules supérieures au seuil de perception, de telle sorte que dans la plupart des cas, elles agissent en tant que contributeurs minoritaires à l'arôme des vins. Cependant, le fait que co-existent dans le vin 5 molécules avec des arômes similaires, peut permettre de considérer la note aromatique formée par l'ensemble des composés comme contributeur majeur voire d'impact. Cet ensemble peut être défini sous le terme de famille aromatique. Une famille peut également jouer dans le vin le rôle de composé d'impact, contributeurs majoritaires, nets ou minoritaires. Par ordre potentiel d'importance nous trouvons :

1. les esters éthyliques d'acides gras (butyrate, hexanoate, octanoate et décanoate d'éthyle)
2. les acétates d'alcools de fusel (acétate d'isoamyle, d'isobutyle, d'hexyle et de phényléthyle)
3. les esters éthyliques d'acides ramifiés (esters éthyliques des acide isobutyrique, 2-méthylbutyrique, isovalérique, et 4-méthylpentanoïque 2,3 et cyclohexanoïque)
4. γ -lactones: γ -octa, γ -nona, γ -delta, γ -undeca et γ -dodecalactonas
5. Isoaldéhydes: isobutyraldéhyde, 2-méthylpentanal, isovaléraldéhyde
6. Aldéhydes aliphatiques: octanal, nonanal, décanales

A ces familles «pures» de composés véritablement homologues, il est possible d'ajouter d'autres familles «mixtes» dans lesquelles les structures chimiques présentent des similitudes mais ne sont pas, à proprement parler, homologues. En termes d'expression aromatique, même si les composés présentent de fortes similitudes, il est possible de les distinguer assez nettement :

7. Famille de la vanille : vanilline, vanillate d'éthyle, vanillate de méthyle, acétovanillone, syringaldéhyde
8. Famille de sucre caramélisé : furanéol, maltol, homofuraneol, sotolon
9. Phénols volatils : guaiacol, eugénol, isoeugénol, 2,6-diméthoxyphénol, 4-allyl-2,6-diméthoxyphénol
10. Cinnamate d'éthyle et dihydrocinnamate

Certains des composants décrits dans le paragraphe précédent, lorsqu'ils sont présents à de faibles concentrations, commencent au sein d'une famille :

11. Terpénols (linalol, géraniol, α -terpinéol, β -citronellol, nérol)
12. Norisoprénolides fruités et/ou végétaux (β -damascénone, β -ionone, α -ionone, vitispirane, TDN, theaspirane)

Il est important de signaler que certains éléments apparaissent dans plusieurs des listes précédentes. Ceci n'est pas très surprenant étant donné que ces composés ont été dosés dans les vins à des gammes de concentrations très étendues. Dans tous les cas, il faut considérer que les familles aromatiques sont responsables d'environ 10 notes aromatiques distinctes dans les vins (à rajouter aux 17 décrites dans la section 3).

5. Confédérations de contributeurs minoritaires

Enfin, quand un vin ne contient aucun des vecteurs précédemment définis à une concentration suffisante pour jouer un rôle actif, son odeur au-delà du caractère vineux du tampon peut être due à l'action combinée de plusieurs de ces vecteurs pour promouvoir un attribut générique. Cela se produit dans certains vins blancs élaborés à partir de cépages neutres où les notes sucrées, rappelant le pollen de fleurs, sont imputables à l'action combinée d'une vingtaine de molécules dérivées de précurseurs glycosidiques et appartenant aux familles des terpènes, des norisoprénolides, de la vanille et des γ -lactones.

6. Les exhausteurs d'arôme

Un exhausteur d'arôme est une molécule qui provoque une augmentation de l'intensité aromatique d'un mélange supérieur à sa simple contribution aromatique. Ce phénomène n'est pas très bien documenté scientifiquement même si les parfumeurs en font souvent référence. De manière empirique, ces molécules ajoutées au vin permettent de produire un nouveau concept aromatique perçu avec une netteté et une intensité supérieures. Dans le vin, les rôles exhausteurs sur les notes fruitées de la β -damascénone, du furanéol, de l'homofuraneol et du sulfure de diméthyle ont été partiellement décrits.

7. Les défauts ou « distorsion » de l'arôme

Il existe de nombreuses molécules bien connues des œnologues responsables de défauts dans les vins comme les TCA ou le 4-éthylphénol. Ce qui est moins connu, c'est que certaines de ces molécules responsables de défauts, ajoutées à d'autres composés non catalogués de la sorte, peuvent avoir un effet très néfaste sur la qualité sensorielle du vin à des niveaux très inférieurs à ceux considérés à risque. L'effet du 4-éthylphénol est l'un des plus connus. A de faibles concentrations et bien en dessous de son seuil de perception, ce composé peut provoquer une diminution significative du fruité des vins et même engendrer une perte aromatique totale. Ces molécules semblent pénaliser la rupture du tampon aromatique par les molécules responsables des arômes positifs et en fin de compte, elles permettent de renforcer le tampon aromatique du vin. Dans tous les cas, même si cette molécule n'est pas perçue directement, son retrait du milieu permet d'améliorer la qualité aromatique du vin. Sous cet angle nouveau, il est ainsi nécessaire de reconsidérer la notion de défaut.

8. Notes finales

Un grand vin doit être complexe, ce qui impose qu'on puisse reconnaître dans son arôme de multiples nuances. D'un point de vue « chimico-aromatique », cela suppose qu'il doit posséder plusieurs des vecteurs aromatiques mentionnés précédemment dans une configuration où aucun d'entre eux ne l'emporte sur les autres. Le problème essentiel est qu'à partir du moment où l'un des vecteurs devient dominant, sa perception sensorielle peut en être modifiée et simplifiée. Dans le cas de figure où plusieurs vecteurs aromatiques ont réussi à briser le tampon d'un vin, les deux nuances aromatiques peuvent être perçues ensemble (on parle alors d'interactions compétitives) ou bien de manière créative avec apparition d'un nouveau concept aromatique. Dans le cas où l'un des vecteurs appartient au groupe des « défauts » ou est totalement incompatible avec l'autre vecteur, une interaction destructrice partielle ou totale ou diminuée peut se produire.

Remerciements

Le travail expérimental qui a conduit à ces concepts a été généreusement financé dans le cadre du Plan National R & D du gouvernement espagnol (projet ALI230-183).

Le sulfure de diméthyle :

Quels moyens pour gérer ses teneurs dans les vins en bouteille ?

Laurent Dagan¹ et Rémi Schneider¹⁻²

1 Nyseos, 2 place Pierre Viala, bâtiment 28, 34060, MONTPELLIER cedex 1.

2 Institut Français de la Vigne et du Vin, UMR SPO, 2 place Pierre Viala, bâtiment 28, 34060, MONTPELLIER cedex 1.

Email: laurent@nyseos.fr

Introduction

Le sulfure de diméthyle (DMS) est un composé soufré léger identifié dans de nombreux aliments et boissons^[1-5]. Également présent dans le vin, le DMS peut contribuer à l'arôme, positivement ou négativement selon sa concentration et la typologie de vin^[1, 6-12]. Avec un seuil de perception inférieur à 10 µg/l dans l'eau et compris entre 10 et 160 µg/l dans les vins^[13], il contribue à leur arôme par une large gamme d'odeurs (truffe, choux, végétal, sous-bois, olive verte). Des récents travaux^[1, 6-8, 12, 14] ont confirmé la capacité du DMS à renforcer des notes odorantes fruitées, ainsi que son implication dans des effets de synergie, en accord avec des travaux plus anciens^[9, 10].

Des études sur différents types de vins rouges, que ce soit des vins de Grenache et Syrah de la Vallée du Rhône^[11], des vins espagnols^[12, 14], ou des vins du Sud de l'Australie^[7], ont montré que le DMS est un exhausteur des arômes fruités. L'interaction du DMS avec d'autres composés d'arôme change la perception aromatique des vins^[11]. Associé avec des esters éthyliques et de la β-damascénone, il intensifie les notes fruitées^[12], alors qu'en présence de méthionol et d'hexan-1-ol, il apporte des notes végétales^[14]. La contribution du DMS à l'arôme du vin est indéniable mais aussi complexe.

Le DMS est produit au cours de la fermentation à partir de différents acides aminés et dérivés d'acides aminés^[3, 15, 16]. Mais l'essentiel du DMS est entraîné par le dégagement de dioxyde de carbone produit par les levures, ce qui explique que les teneurs à la mise en bouteille soient généralement inférieures à 10 µg/l. L'analyse indirecte du potentiel en DMS (PDMS) par chauffage en milieu basique a permis de mettre en évidence la présence de précurseurs à l'origine du DMS au cours de la conservation des vins en bouteille^[17]. La S-méthyl-méthionine (SMM) a par ailleurs été identifiée dans un moût, où il a été montré qu'elle représente l'essentiel des précurseurs de DMS analysés par la mesure du PDMS par chauffage en milieu basique^[18]. Le PDMS est déjà présent dans les raisins et les moûts, mais une part importante de ce potentiel aromatique est perdu au cours de la vinification^[1, 19].

Plusieurs travaux ont été conduits sur des problématiques liées à l'origine et au devenir du DMS et du PDMS :

- une Thèse sur l'arôme du Petit et du Gros Manseng (IFV Midi-Pyrénées - Syndicats des Côtes de Gascogne – UMR SPO INRA Montpellier),
- un projet de R&D mené en partenariat avec Lallemand (2006-2008) sur Syrah,
- des expérimentations menées dans le cadre de l'UMT Qualinov (INRA Montpellier - IFV 2006-2011),
- des expérimentations menées par l'IFV sur le Petit et le Gros Manseng et sur le Malbec.

L'objectif de ces travaux a été d'identifier et d'évaluer l'impact de facteurs cultureux (stress hydrique, maturité, site de production, pulvérisation foliaire, cépages), d'étapes pré-fermentaires (macération pelliculaire, stabulation sur bourbes), et de conditions de fermentation (souches de levures, alimentation azotée, température de fermentation, adjuvants de fermentation) sur le PDMS de manière à apporter de nouveaux éléments de maîtrise des teneurs en DMS dans les vins, dans une démarche de pilotage.

1. Résultats et discussion

1.1. Paramètres influençant les teneurs en PDMS dans les raisins

1.1.1. Recherche du PDMS dans différentes variétés de raisins

Des échantillons de raisins de divers cépages et de diverses régions viticoles françaises du millésime 2007 ont été prélevés et conservés à -20°C. Pour cet essai et les suivants, les analyses de PDMS ont été réalisées dans les conditions déjà décrites^[11]. Les principaux résultats de ce screening ont montré la présence de PDMS dans la majorité des raisins des cépages étudiés (Figure 1), parfois à des concentrations bien supérieures à celles observées initialement dans des raisins de Syrah et Manseng^[1, 19], cépages pour lequel le DMS constitue un des principaux marqueurs aromatiques. Ces résultats ont également montré une certaine variabilité pour des échantillons d'un même cépage, comme la Roussane ou le Chardonnay. Cette différence pourrait notamment s'expliquer par des différences de maturité des raisins, qui s'est avérée être un facteur prépondérant dans les variations du PDMS (cf 2.1.2). L'ensemble des résultats du screening conforte l'intérêt d'étudier la contribution sensorielle du DMS dans les vins d'autres cépages.

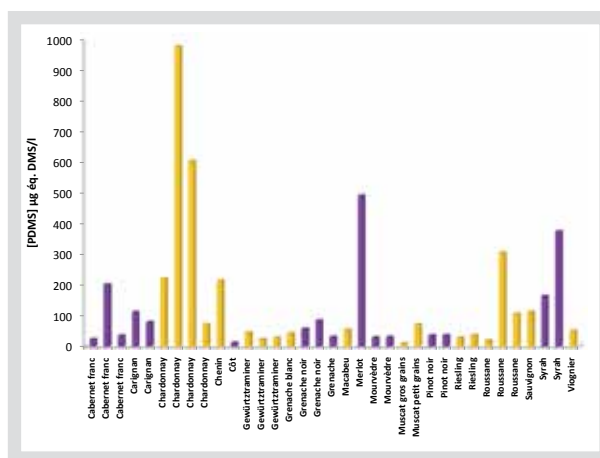


Figure 1: Concentrations en PDMS des raisins de différents cépages blancs et rouges.

1.1.2 Influence de la maturité, du site de production et du millésime sur les concentrations en PDMS des raisins de Petit et Gros Manseng.

Le PDMS a été mesuré en 2003 et en 2004 sur des prélèvements de raisins à 3 dates de récolte, issus de 3 parcelles de Gros Manseng et 3 parcelles de Petit Manseng, groupées en 3 sites aux caractéristiques pédoclimatiques différentes (Figure 2). Pour chacune des parcelles, 40 kg de raisins ont été prélevés à 3 dates de récolte pour être vinifiés en conditions expérimentales et standardisées (20 l).

Les résultats de l'analyse de variance de l'ensemble de ces données ont montré que la maturité et le cépage sont les principaux facteurs de variations du PDMS ($P < 0,001$), suivis de l'environnement pédoclimatique et du millésime ($P < 0,05$).

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 [11]. 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 [12], 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 [20]. 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 [1]. 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 [21]. 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.

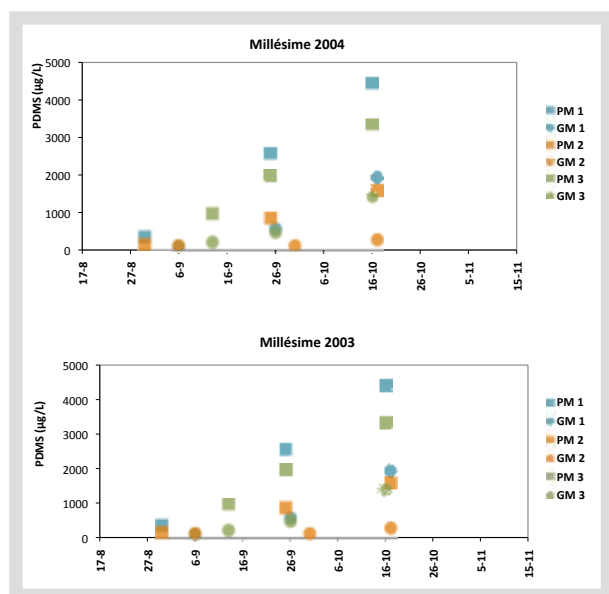


Figure 2 : Concentration en PDMS des raisins de Petit et Gros Manseng durant la maturation (PM: Petit Manseng; GM: Gros Manseng; 1, 2 et 3: n° des sites).

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.

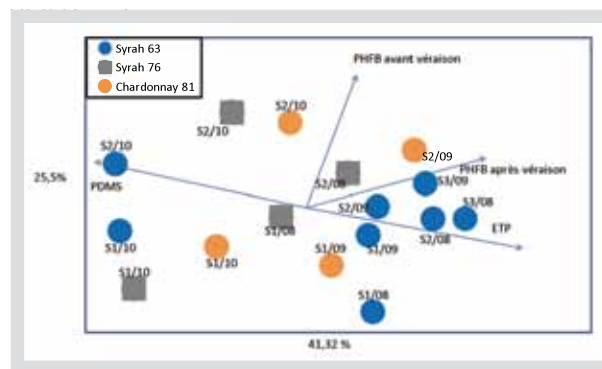


Figure 3 : Analyse en Composantes Principales sur différentes variables indicatrices de l'état hydrique des vignes et la teneur en PDMS de différentes parcelles (toutes les années, les niveaux de contrainte hydrique et cépages sont confondus). PHFB : potentiel hydrique foliaire de base en valeurs absolues. 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 [1]. 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.

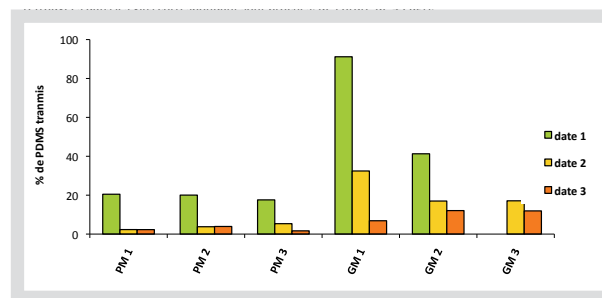


Figure 4 : Pourcentage de PDMS transmis des raisins aux vins (Millésime 2004 ; PM: Petit Manseng, GM: Gros Manseng; 1, 2 et 3: numéro de site des parcelles)

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 [12], 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 [22], et *Saccharomyces cerevisiae* dispose de deux perméases capables de transporter la SMM [23]. 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.

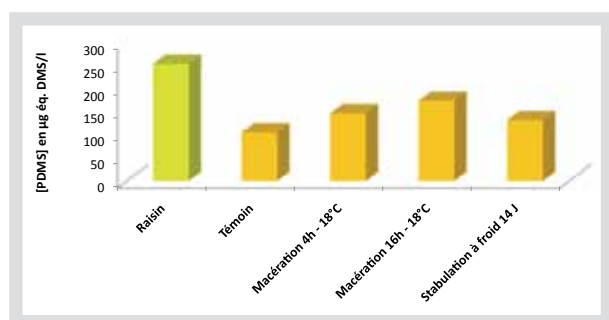


Figure 5 : Influence de la macération pelliculaire et de la stabulation sur bourbes sur les teneurs en PDMS de moûts de Gros Manseng.

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 CO₂ 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.

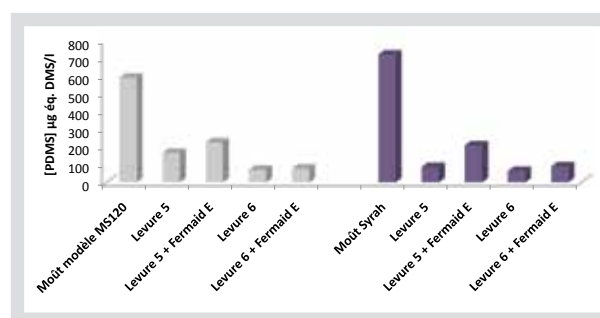


Figure 6 : Influence de l'ajout de Fermaid E sur la consommation du PDMS par différentes souches de levures au cours de la fermentation alcoolique.

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).

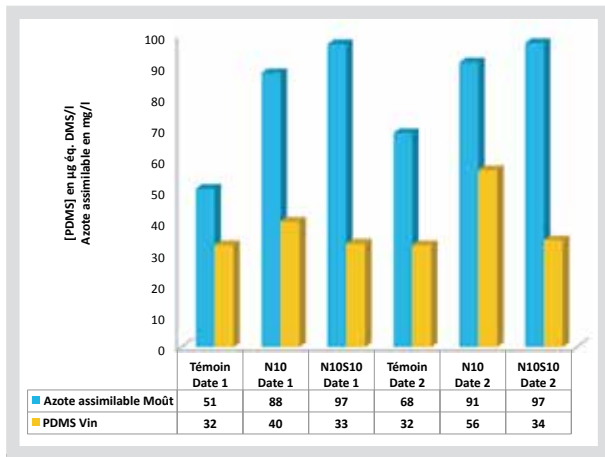


Figure 7 : Influence de la pulvérisation foliaire d'azote et de soufre sur la consommation du PDMS au cours de la fermentation par les levures.

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 ^{14, 19}. De nouveaux résultats obtenus sur des vins de Malbec âgés de 3 à 33 ans ont permis de compléter les corrélations précédentes ^{14, 19}. 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.

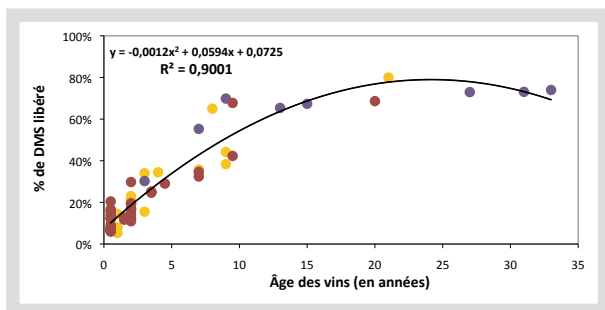


Figure 8 : Corrélation entre le pourcentage de DMS libéré ((DMS libre)/((DMS libre)+(PDMS))) et l'âge des vins. Jaune: vins de Petit et Gros Manseng; Rouge: vins rouges de la Vallée du Rhône; Violet: vins de malbec de l'appellation Cahors.

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, *Agrochimophisica*, 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.

Les thiols variétaux dans les vins :

point sur les voies de biogénèse et incidence des itinéraires de production et d'élaboration

Aurélié Roland¹, Florine Cavelier², et Rémi Schneider^{1,3}

¹Nyseos SARL, 2 place Pierre Viala, 34060 MONTPELLIER

² IBMM, UMR-CNRS 5247, U M I et II, Place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER

³ IFV, UMT Qualinnov, Domaine de Pech-Rouge, 11430 GRUISSAN

Email: remi.schneider@vignevin.com

Communication orale présentée par Rémi Schneider

Introduction

Les thiols variétaux et particulièrement la 4-mercapto-4-méthylpentan-2-one (4MMP, 1), l'acétate de 3-mercaptohexyle (3MHA, 2) et le 3-mercaptohexan-1-ol (3MH, 3) ont été identifiés comme composés clefs de l'arôme des vins jeunes issus de différents cépages (Figure 1).

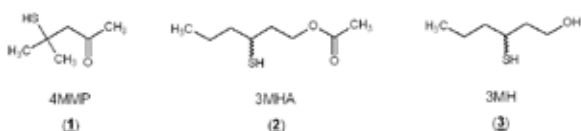


Figure 1: Structure chimique des trois thiols variétaux présents dans le vin

Leur contribution à l'arôme des vins a été mise en évidence par Du Plessis et Augustyn (Du Plessis et al., 1981) qui ont démontré que l'arôme de goyave des Sauvignon sud-africains était essentiellement dû à la présence de 4MMP. A l'inverse des composés soufrés légers comme le sulfure de carbone, l'éthanthiol, le méthanthiol et l'hydrogène sulfuré produits à de fortes teneurs durant la fermentation alcoolique et responsables de défauts olfactifs, les thiols variétaux sont présents à l'état de traces dans certains vins de *Vitis Vinifera*, auxquels ils confèrent des odeurs agréables de bourgeons de cassis, de fruit de la passion et de pamplemousse. Depuis 20 ans, l'intérêt des scientifiques et techniciens pour ces composés n'a cessé de croître. Cette revue propose de faire un point sur leurs voies de biosynthèse et sur l'effet des principales techniques culturales ou œnologiques sur leurs teneurs.

1. Les thiols variétaux : occurrence et contribution sensorielle

La 4MMP a été identifiée formellement pour la première fois dans les vins de Sauvignon Blanc (Darriet et al., 1991; Darriet et al., 1993; Darriet et al., 1995), puis ceux de Scheurebe (Guth, 1997b), Maccabeo (Escudero et al., 2004), Gewürztraminer, Riesling, Muscat, Colombard, Petit Manseng et Tokay (Dubourdiou et al., 2009; Tominaga et al., 2000).

Le 3MH et le 3MHA sont plus ubiquistes que la 4MMP puisqu'on les retrouve dans un grand nombre de vins de cépage comme le Sauvignon Blanc (Tominaga et al., 1996; Tominaga et al., 1998a), la Petite Arvine (Fretz et al., 2005), les Petit et Gros Manseng (Tominaga et al., 2000; Lopes et al., 2005), le Melon B. et le Bacchus (Schneider et al., 2003), le Sémillon (Tominaga et al., 2000), le Verdejo (Campo et al., 2005), mais aussi dans des cépages rouges comme le Grenache (Ferreira et al., 2002), le Merlot et le Cabernet Sauvignon (Murat et al., 2001b; Bouchilloux et al., 1998) et dans les vins rosés de Provence (Masson et al., 2009).

La 4MMP rappelle le buis et le bourgeon de cassis (Darriet et al., 1991; Darriet et al., 1993; Darriet et al., 1995) et est présente à des concentrations souvent inférieures à 70 ng/L, pour un seuil de dé-

tection olfactive de 0,8 ng/L en solution hydro-alcoolique (Tominaga et al., 2000). Les 3MH et 3MHA, qui sont plus abondants, confèrent aux vins blancs et rosés les notes fruitées tant recherchées de fruit de la passion et pamplemousse (Murat et al., 2001c; Ferreira et al., 2002; Tominaga et al., 2000) avec des seuils de perception olfactive proches de 60 et 4 ng/L respectivement (Tominaga et al., 2000). Il faut noter que le 3MH est rapporté comme responsable des notes de cassis de certains vins rouges (Blanchard, 2000).

La chromatographie gazeuse couplée à l'olfactométrie (GC-O) constitue un des moyens de sélectionner les molécules sensoriellement actives dans les vins. C'est cette technique, qui utilise le nez humain comme détecteur, qui a permis la mise en évidence de la 4MMP dans les vins de Sauvignon Blanc (Darriet et al., 1991). Couplée à des techniques de dilution (AEDA - Aroma Extract Dilution Analysis), la GC-O a permis d'identifier la 4MMP comme le composé ayant la plus grande contribution à l'arôme des vins de Scheurebe, (Guth, 1997a). Des études similaires ont démontré le rôle central du 3MH dans l'arôme des vins de Sauternes (Sarrazin et al., 2007). En parallèle des expériences d'olfactométrie, le ratio concentration et seuil de perception olfactive peut aider à déterminer les composés les plus odorants dans le vin. Cette approche a mis en évidence la contribution des trois thiols variétaux dans l'arôme de vieux vins espagnols (Cullere et al., 2004), tandis que le 3MHA représente le composé le plus odorant des vins de Marmajuelo et Verdello (Lopez et al., 2003). Cependant la GC-O ne prend pas en compte les effets d'interaction des composés volatils entre eux et avec la matrice. Pour pallier ce manque, des expérimentations de reconstitution d'odeurs ont été développées qui sont un des meilleurs moyens de mesurer la contribution des interactions à l'arôme des vins. Une stratégie basée sur la détermination qualitative et quantitative des composés odorants d'impact, suivie de tests d'omission a ainsi permis de démontrer que le 3MH était l'arôme clef des vins rosés de Grenache (Ferreira et al., 2002). Analyses sensorielles et chimiques menées en parallèle peuvent, dans des situations simples, permettre de faire le lien entre composés d'arôme et sensations olfactives, comme cela a été récemment démontré dans les Sauvignon de Nouvelle-Zélande dans lesquels les teneurs en 3MH et 3MHA peuvent permettre de prédire le caractère « fruit tropical » des vins (Lund et al., 2009). Pour d'autres sensations, la prédiction est plus difficile, même pour des vins de Sauvignon, comme dans le cas du caractère végétal où différents composés interagissent (2-isobutyl-3-méthoxy-pyrazine, composés en C6, 4MMP), et ce d'autant plus que l'on essaie d'y corréliser les préférences des consommateurs (King et al., 2011; Green et al., 2011).

2. Les voies de biogénèse dans les vins

La 4MMP, le 3MH et le 3MHA sont des arômes variétaux dans la mesure où ils proviennent essentiellement du clivage, au cours de la fermentation, de précurseurs inodores présents dans les raisins et les moûts. Trois voies biogénétiques sont maintenant admises qui participent à la formation de la 4MMP et du 3MH dans les vins (Figure 2). La formation du 3MHA est quant à elle particulière puisqu'elle consiste en l'acétylation par la levure du 3MH (Swiegers et al., 2007).

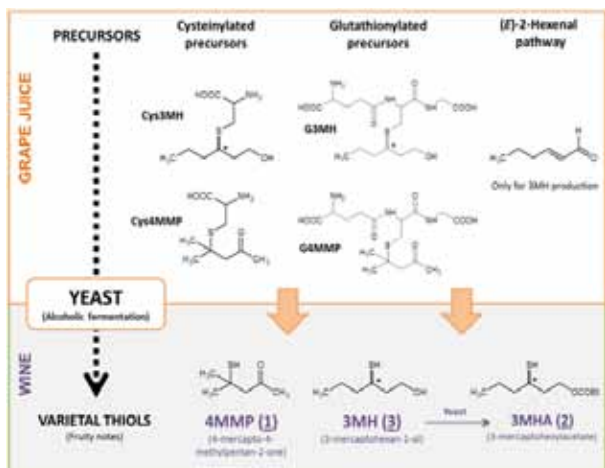


Figure 2: Les voies de biogénèse des thiols variétaux dans les vins

La première voie implique les précurseurs cystéinylés qui ont été identifiés pour la première fois dans les raisins de Sauvignon Blanc (Tominaga et al., 1995; Tominaga et al., 1998b), puis de Merlot et Cabernet Sauvignon (Murat et al., 2001b), de Sémillon (Thibon et al., 2009), des Petit et Gros Manseng (Lopes et al., 2005), de Riesling, de Melon B. et de Gewürztraminer (Roland et al., 2010b) et enfin de Koshu (Kobayashi et al., 2010a). Ces S-conjugués à la cystéine sont clivés par la levure à l'aide de l'activité β -lyase durant les premiers jours de la fermentation alcoolique (Tominaga et al., 1998b). La S-3-(hexan-1-ol)-cystéine (Cys3MH) est plus ubiquiste et abondante que la S-3-(4-mercapto-4-méthylpentan-2-one)-cystéine (Cys4MMP) (Roland et al., 2010d ; Murat et al., 2001b ; Peyrot des Gachons et al., 2000), ce qui est cohérent par rapport aux proportions relatives des thiols correspondants. Ces précurseurs cystéinylés sont largement répandus dans les plantes comme rappelé par Starkenmann (Starkenmann et al., 2008) et constituent ainsi une source importante d'arôme pour l'industrie.

La deuxième voie concerne les précurseurs glutathionylés : le S-3-(hexan-1-ol)-glutathion (G3MH), identifié de manière tentative dans les raisins de Sauvignon Blanc (Peyrot des Gachons et al., 2002b), puis formellement dans ceux de Melon B. (Roland et al., 2010d), Riesling (Roland et al., 2010b) et Gewürztraminer (Roland et al., 2010b), et ensuite de Chardonnay (Capone et al., 2010a), Pinot Gris (Capone et al., 2010a) et Koshu (Kobayashi et al., 2010a) et le S-3-(4-mercapto-4-méthylpentan-2-one)-glutathion (G4MMP), présent dans le Sauvignon Blanc (Fedrizzi et al., 2009), le Riesling et le Gewürztraminer (Roland et al., 2010d). Différents travaux sur milieux modèles (Grant-Preece et al., 2010; Kobayashi et al., 2010a) ou sur moût de Sauvignon Blanc (Roland et al., 2010b), additionnés de G3MH puis fermentés, ont montré la présence dans les vins correspondants de 3MH et ainsi démontré que le G3MH constituait un autre précurseur du 3MH. Des résultats similaires ont été observés pour la G4MMP sur des moûts de Sauvignon Blanc (Roland et al., 2010c).

Les formes glutathionylés sont généralement présentes dans les raisins et les moûts à des teneurs plus faibles que les formes cystéinylées (Roland et al., 2010d), et le G3MH est toujours plus fortement concentré que le G4MMP ce qui est cohérent avec la répartition des thiols correspondants dans les vins (Tableau 1). Les teneurs s'échelonnent de 0.2 à 7.3 $\mu\text{g/L}$ pour les Sauvignon Blanc, Melon B., Riesling et Gewürztraminer (Roland et al., 2010d) ; celles de la G4MMP sont beaucoup plus faibles, entre 0,03 et 4,3 $\mu\text{g/L}$.

Pour finir, une dernière voie de biogénèse a été mise en évidence par le passé, qui implique les composés en C6 insaturés comme le (E)-2-hexenal qui subissent l'addition d'un groupement sulfhydryle pendant la fermentation alcoolique (Schneider et al., 2006). Cependant, le donneur de soufre n'a pas encore été identifié : il pourrait s'agir de composés comme l'H₂S, la cystéine, le glutathion ou d'autres composés possédant une fonction thiol libre dans les moûts.

Références	Cépage	Précurseurs du 3MH		Précurseurs de la 4MMP	
		Cys3MH	G3MH	Cys4MMP	G4MMP
(Peyrot des Gachons et al., 2000)	Sauvignon Blanc	20 -100	-	0.2- 2.5	-
(Luisier et al., 2008)	Petit Arvine	30 - 85	-	-	-
(Subileau et al., 2008a)	Sauvignon Blanc	11-35	-	-	-
(Thibon et al., 2010)	Sauvignon Blanc et Sémillon (botrytisés)	4-80 520 - 2000	-	-	-
(Capone et al., 2010e)	divers	10 - 55	140 - 640	-	-
(Kobayashi et al., 2010b)	Koshu	22 - 50	6 - 18	-	-
(Roland et al., 2011)	divers	6 - 130	1 - 10	3 - 20	0.2 - 1

Tableau 1: Concentrations moyennes en précurseurs de thiols dans différents cépages

3. Les principaux facteurs de variation au vignoble

L'évolution à la vigne des précurseurs de thiols a été assez peu étudiée, du fait de la difficulté de leur analyse. Les quelques résultats disponibles concernent les effets de la maturité des raisins, le site d'implantation de la vigne (terroir), la contrainte hydrique et la fertilisation azotée. L'évolution des précurseurs cystéinylés au cours de la maturation a été étudiée dès le début des années 2000 sur Sauvignon : si la maturation est favorable à l'accumulation de ces précurseurs dans les baies, l'effet millésime reste très important (Peyrot des Gachons et al., 2000). Des résultats similaires ont été démontrés sur Sauvignon à Sancerre et en Touraine, pour l'ensemble des conjugués à la cystéine et au glutathion même si l'évolution de la Cys4MMP semble plus dépendante du site d'implantation de la vigne (Roland et al., 2010e).

La contrainte hydrique présente également un effet sur les précurseurs cystéinylés et dans ce contexte, les teneurs en Cys3MH s'avèrent proportionnelles au stress hydrique (en région bordelaise) alors que la Cys4MMP a un comportement inverse (Choné, 2001). Ce même auteur signale un lien entre la fertilisation azotée au sol et la teneur en précurseurs (et en glutathion) tandis que le niveau de polyphénols diminue ce qui concourt à la production de vins plus riches en thiols (Choné et al., 2006). De manière similaire, la pulvérisation d'azote foliaire après véraison augmente la teneur en thiols des vins sans augmenter la vigueur et l'attaque des baies par Botrytis cinerea comme cela peut être le cas quand l'amendement azoté au sol est mal maîtrisé (Lacroux et al., 2008). Cette augmentation des thiols semble cependant plus due à l'effet fermentation de l'augmentation de l'azote assimilable induite, qu'à l'augmentation directe des teneurs en précurseurs.

4. Les principaux facteurs de variation en vinification

4.1 Lors de l'élaboration des moûts

L'élaboration des moûts constitue une étape clef dans le procédé de vinification des vins blancs et rosés. Le pressurage induit en effet une libération dans le milieu d'acide hydroxycinnamiques (acide caftarique principalement) qui, en présence de la polyphénoloxylase endogène et d'oxygène, génère des o-quinones. Tant que du glutathion est présent, ces quinones s'additionnent sur ce tripeptide pour former le GRP (grape reaction product) (Cheynier et al., 1986; Singleton et al., 1985). Quand les teneurs en glutathion diminuent, ces quinones se condensent, au cours de réactions couplées, avec d'autres substrats polyphénoliques comme les flavonoïdes pour former des pigments bruns.

A ce stade de la vinification, les thiols variétaux sont présents à l'état de S-conjugués et ne sont donc pas oxydables, au vu de la stabilité dans les conditions œnologiques de la liaison thioéther. Ainsi de manière cohérente, Roland et coll. ont montré que les teneurs en

précurseurs cystéinylés du 3MH et de la 4MMP, ainsi que la G4MMP, étaient stables durant des expérimentations d'oxydation contrôlée de moûts de Sauvignon et de Melon (Roland et al., 2010e) alors que celles du G3MH augmentaient. Cette formation pourrait être la conséquence de l'addition du glutathion sur le (E)-2-hexenal, produit d'oxydation enzymatique des lipides insaturés du raisin. Cette réaction pourraient ainsi expliquer la formation de G3MH lors des opérations pré-fermentaires (Roland et al., 2010).

D'autres techniques pré-fermentaires comme la macération permettent aussi d'augmenter les teneurs en thiols des vins. La localisation des précurseurs de thiols dans la baie, préférentiellement dans la pellicule, explique les gains en précurseurs à l'issue de la macération pelliculaire qui ont été observés par plusieurs auteurs (Peyrot des Gachons et al., 2002a; Murat et al., 2001b; Maggu et al., 2007; Roland et al., 2010a). Il faut cependant noter que, dans cette répartition, des différences existent entre précurseurs (Cys4MMP plus dans la pulpe que dans la pellicule) ou entre variétés (G3MH du Melon B. préférentiellement dans la pulpe). Par ailleurs, l'extraction conjointe des polyphénols lors de la macération pelliculaire doit amener les œnologues à modérer cette technique, puisque ces derniers sont préjudiciables à la tenue des thiols dans les vins (cf. 4.4).

4.2 Lors de la fermentation alcoolique

Les thiols variétaux sont libérés lors des tous premiers jours de la fermentation alcoolique par *Saccharomyces cerevisiae* grâce à son activité β -lyase. Selon les auteurs, plusieurs (Howell et al., 2005) ou un seul gène, IRC7 (Thibon et al., 2008) seraient impliqués dans le clivage de la Cys4MMP. La conversion du Cys3MH semble quant à elle plus complexe. Notons que ces études du déterminisme génétique de la réaction du clivage ne concernent que les S-conjugués à la cystéine et qu'aucune donnée n'est disponible pour les S-conjugués au glutathion. Ainsi, le choix de la souche de levure est un facteur important de réussite dans la production de vins type thiols. De nombreuses levures commerciales sont disponibles qui ont montré leur capacité à révéler des thiols (Howell et al., 2004; Murat et al., 2001a; Swiegers et al., 2006; Dubourdieu et al., 2006). Il est cependant hasardeux de vouloir les classer par ordre de performance puisqu'une étude récente a montré que l'origine du moût, et donc sa composition, étaient le facteur le plus important de différenciation des vins (Schneider, communication personnelle). Par ailleurs, il faut signaler que la combinaison de souches peut être un moyen efficace d'augmenter la production de 3MH et de 3MHA (King et al., 2008). Des études récentes ont par ailleurs mis en évidence l'intérêt de souches non-saccharomyces comme *Pichia kluyveri* (Anfang et al., 2009) ou d'hybrides interspécifiques comme ceux issus du croisement *S. cerevisiae* x *S. bayanus* var. *uvarum* (Dubourdieu et al., 2006; Masneuf et al., 2002). Cependant, gardons en mémoire que dans tous les cas les rendements de conversions par la ou les levures ne dépassent pas 10% en œnologie. Peu d'études en revanche ont porté sur la problématique du transport des précurseurs de thiols dans la cellule levurienne, étape pourtant requise pour leur clivage. Le transporteur général des acides aminés a été identifié comme un des transporteurs des précurseurs cystéinylés en milieu modèle (Subileau et al., 2008b), transporteur dont la synthèse est réprimée par un excès d'ammonium (Nitrogen Catabolic Repression). Ainsi, la nature et le moment d'ajout des nutriments azotés en fermentation doivent être contrôlés pour permettre une meilleure production de thiols dans les vins.

La température de fermentation est également un facteur important qui influe sur la production des thiols. Une fermentation à 20°C apparaît plus favorable à cette production qu'à 13°C (Masneuf-Pomaredé et al., 2006) mais cette observation semble cependant dépendante de la souche de levure considérée (Howell et al., 2004).

4.3 Lors du stockage et du vieillissement

Après fermentation alcoolique, les thiols sont sous forme libre, et de ce fait, chimiquement instables puisqu'ils sont facilement oxydables ou réagissent aisément avec d'autres composés du vin par addition nucléophile (Hofmann et al., 1996; Sarrazin et al., 2010).

Toute dissolution d'oxygène à partir de ce moment doit être parfaitement contrôlée, et d'une manière générale évitée. A l'embouteillage par exemple l'oxygène présent dans l'espace de tête ainsi que par la suite l'OTR des obturateurs peut induire des pertes aromatiques importantes sur une période de stockage de 24 mois seulement (Lopes et al., 2009; Lopes et al., 2005; Lopes et al., 2006). Selon le type de vins, l'oxygène peut être préjudiciable à la qualité aromatique des produits puisque, à côté du brunissement des vins qu'il induit, il peut provoquer la diminution des thiols variétaux (Skouroumounis et al., 2005). Les mécanismes sous-jacents impliquent la formation d'adduits entre les thiols, molécules électrophiles et certains composés phénoliques (Nikolantonaki et al., 2009). Ainsi la présence de (+)-catéchine et de (-)-épicatechine avec du Fe(III) catalyse leur oxydation en quinones sur les thiols. Cependant l'absence d'oxygène à l'embouteillage peut également être la cause de l'apparition de défauts de réduction importants et un compromis doit donc être trouvé selon le type de vin et sa « durée de vie ». Le vieillissement sur lies avant embouteillage, la présence constante de SO₂ libre, de glutathion et d'anthocyanes dans le cas des vins rouges et rosés, sont autant de facteurs permettant une meilleure tenue des vins d'un point de vue aromatique (Blanchard et al., 2004; Brajkovich et al., 2005; Murat et al., 2003).

Conclusion

Ainsi l'arôme de type thiol des vins apparaît fortement influencé par les techniques viticoles et œnologiques. Différentes étapes clefs apparaissent. Dans une Igoquie de production de vins dans lesquels les thiols jouent un rôle sensoriel, il s'agit de :

- favoriser l'accumulation des précurseurs dans les raisins
- piloter leur extraction lors de l'élaboration des moûts rosés ou blancs
- augmenter leur taux de conversion en fermentation par le choix de la souche de levure, les conditions de fermentation et une nutrition azotée adaptée
- Et enfin, raisonner les étapes post-fermentaires, et notamment s'assurer du contrôle de la dissolution d'oxygène, pour favoriser leur maintien dans les vins

De nombreuses études doivent encore être menées dans ces domaines applicatifs pour permettre un pilotage de la vinification, mais les résultats exposés ici laissent déjà envisager certaines pistes qu'il reste à intégrer dans des procédés de vinifications complets.

Par ailleurs, si la contribution des thiols est bien connue dans certains modèles de vins (Sauvignon, Colombar, certains vins rosés) des travaux plus approfondis doivent être conduits encore pour mieux comprendre le rôle des interactions de ces composés avec les autres composés volatils, ce qui implique une pluridisciplinarité plus forte allant de la chimie à la physiologie de l'olfaction.

Références bibliographiques

- Anfang N, Brajkovich M & Goddard MR. 2009. Co-fermentation with *Pichia kluyveri* increases varietal thiol concentrations in Sauvignon Blanc. *Aust. J. Grape Wine R.* 15(1):1-8.
- Blanchard L. 2000. Recherche sur la contribution de certains thiols volatils à l'arôme des vins rouges. Etude de leur genèse et de leur stabilité. Bordeaux: Université Victor Segalen.
- Blanchard L, Darriet P & Dubourdieu D. 2004. Reactivity of 3-Mercaptohexanol in Red Wine: Impact of Oxygen, Phenolic Fractions, and Sulfur Dioxide. *Am. J. Enol. Vitic.* 55(2):115-120.
- Bouchilloux P, Darriet P, Henry R, Lavigne-Cruege V & Dubourdieu D. 1998. Identification of Volatile and Powerful Odorous Thiols in Bordeaux Red Wine Varieties. *J. Agric. Food Chem.* 46(8):3095-3099.
- Brajkovich M, Tibbits N, Peron G, Lund CM, Dykes SJ, Kilmartin PA & Nicolau L. 2005. Effect of screwcap and cork closures on SO₂ levels and aromas in a Sauvignon Blanc wine. *J. Agric. Food Chem.* 53(26):10006-10011.
- Campo E, Ferreira V, Escudero A & Cacho J. 2005. Prediction of the Wine Sensory Properties Related to Grape Variety from Dynamic-Headspace Gas Chromatography-Olfactometry Data. *J. Agric. Food Chem.* 53(14):5682-5690.
- Capone DL, Sefton MA, Hayasaka Y & Jeffery DW. 2010a. Analysis of Precursors to Wine Odorant 3-Mercaptohexan-1-ol Using HPLC-MS/MS: Resolution and Quantitation of Diastereomers of 3-S-Cysteinylhexan-1-ol and 3-S-Glutathionylhexan-1-ol. *J. Agric. Food Chem.* 58(3):1390-1395.
- Capone DL, Sefton MA, Hayasaka Y & Jeffery DW. 2010b. Analysis of Precursors to Wine Odorant 3-Mercaptohexan-1-ol Using HPLC-MS/MS: Resolution and Quantitation of Diastereomers of 3-S-Cysteinylhexan-1-ol and 3-S-Glutathionylhexan-1-ol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58(3):1390-1395.
- Cheyrier VF, Trousdale EK, Singleton VL, Salgues MJ & Wylde R. 1986. Characterization of 2-S-glutathionyl caitric acid and its hydrolysis in relation to grape wines. *J. Agric. Food Chem.* 34(2):217-221.
- Choné X. 2001. Contribution à l'étude des terroirs de Bordeaux : étude 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. University of Bordeaux. p. 188.
- Choné X, Lavigne-Cruege V, Tominaga T, Leeuwen CV, Castagnède C, Saucier C & Dubourdieu D. 2006. Effect of vine nitrogen status on grape aromatic potential: Flavor precursors (S-cysteine conjugates), glutathione and phenolic content in *Vitis Vinifera* L. cv. Sauvignon Blanc grape juice. *J. Int. Sci. Vigne Vin* 40(1):1-6.

- Cullere L, Escudero A, Cacho J & Ferreira V. 2004. Gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of six premium quality spanish aged red wines. *J. Agric. Food Chem.* 52(6):1653-1660.
- Darriet P, Lavigne V, Boiron JN & Dubourdieu D. 1991. Caractérisation de l'arôme variétal des vins de Sauvignon par couplage CPG-Olfactométrie. *J. Int. Sci. Vigne Vin.* 25(3):167-174.
- Darriet P, Tominaga T, Lavigne V, Boiron JN & Dubourdieu D. 1993. Mise en évidence dans le raisin de Vitis Vinifera L. (var. Sauvignon) d'un précurseur de la 4-méthyl-4-mercaptopentane-2-one. *C. R. Acad. Sci. Paris* 316:1332-1335.
- Darriet P, Tominaga T, Lavigne V, Boiron JN & Dubourdieu D. 1995. Identification of a powerful aromatic component of Vitis Vinifera L. var. Sauvignon wines: 4-mercapto-4-methylpentane-2-one Flavour Fragrance *J.* 10:385-392.
- Du Plessis CS & Augustyn OPH. 1981. Initial study on the guava aroma of Chenin Blanc and Colombar wines. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 2(2):101-103.
- Dubourdieu D & Tominaga T. 2009. Polyfunctional Thiol Compounds. In: Moreno-Arribas, V. & Polo, C., editors. *Wine chemistry and biochemistry*. Springer. p. 275.
- Dubourdieu D, Tominaga T, Masneuf I, Peyrot des Gachons C & Murat ML. 2006. The Role of Yeasts in Grape Flavor Development during Fermentation: The Example of Sauvignon blanc. *Am. J. Enol. Vitic.* 57(1):81-88.
- Escudero A, Gogorza B, Melus MA, Ortin N, Cacho J & Ferreira V. 2004. Characterization of the aroma of a wine from maccabeo. Key role played by compounds with low odor activity values. *J. Agric. Food Chem.* 52(11):3516-3524.
- Fedrizzi B, Pardon KH, Sefton MA, Eley GM & Jeffery DW. 2009. First Identification of 4-S-Glutathionyl-4-methylpentane-2-one, a Potential Precursor of 4-Mercapto-4-methylpentane-2-one, in Sauvignon Blanc Juice. *J. Agric. Food Chem.* 57(3):991-995.
- Ferreira V, Ortin N, Escudero A, Lopez R & Cacho J. 2002. Chemical characterization of the aroma of Grenache rose wines: aroma extract dilution analysis, quantitative determination, and sensory reconstitution studies. *J. Agric. Food Chem.* 50(14):4048-4054.
- Fretz CB, Luisier J-L, Tominaga T & Arnado R. 2005. 3-Mercaptophenol: An Aroma Impact Compound of Petite Arvine Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 56(4):407-410.
- Grant-Preece PA, Pardon KH, Capone DL, Cordente AG, Sefton MA, Jeffery DW & Eley GM. 2010. Synthesis of Wine Thiol Conjugates and Labeled Analogues: Fermentation of the Glutathione Conjugate of 3-Mercaptophenol-1-ol Yields the Corresponding Cysteine Conjugate and Free Thiol. *J. Agric. Food Chem.* 58(3):1383-1389.
- Green JA, Parr WV, Breitmeyer J, Valentin D & Sherlock R. 2011. Sensory and chemical characterisation of Sauvignon blanc wine: Influence of source of origin. *Food Res. Int.* 44(9):2788-2797.
- Guth H. 1997a. Identification of Character Impact Odorants of Different White Wine Varieties. *J. Agric. Food Chem.* 45(8):3022-3026.
- Guth H. 1997b. Quantitation and Sensory Studies of Character Impact Odorants of Different White Wine Varieties. *J. Agric. Food Chem.* 45(8):3027-3032.
- Hofmann T, Schieberle P & Grosch W. 1996. Model Studies on the Oxidative Stability of Odor-Active Thiols Occurring in Food Flavors. *J. Agric. Food Chem.* 44(1):251-255.
- Howell KS, Swiegers JH, Eley GM, Siebert TE, Bartowsky EJ, Fleet GH, Pretorius IS & de Barros Lopes MA. 2004. Variation in 4-mercapto-4-methyl-pentane-2-one release by Saccharomyces cerevisiae commercial wine strains. *FEMS Microbiol. Lett.* 240(2):125-129.
- King ES, Osidacz P, Curtin C, Bastian SEP & Francis IL. 2011. Assessing desirable levels of sensory properties in Sauvignon Blanc wines - consumer preferences and contribution of key aroma compounds. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 17(2):169-180.
- King ES, Swiegers JH, Travis B, Francis IL, Bastian SE & Pretorius IS. 2008. Coinoculated fermentations using saccharomyces yeasts affect the volatile composition and sensory properties of Vitis vinifera L. cv. sauvignon blanc wines. *J. Agric. Food Chem.* 56(22):10829-10837.
- Kobayashi H, Takase H, Kaneko K, Tanzawa F, Takata R, Suzuki S & Konno T. 2010a. Analysis of S-3-(hexan-1-ol)-glutathione and S-3-(hexan-1-ol)-L-cysteine in Vitis vinifera L. cv. Koshu for aromatic wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 61(2):176-185.
- Kobayashi H, Takase H, Kaneko K, Tanzawa F, Takata R, Suzuki S & Konno T. 2010b. Analysis of S-3-(hexan-1-ol)-glutathione and S-3-(hexan-1-ol)-L-cysteine in Vitis vinifera L. cv. Koshu for aromatic wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 61(2):161-176.
- Lacroux F, Tregoaot O, Leeuwen CV, Pons A, Tominaga T, Lavigne-Cruège V & Dubourdieu D. 2008. Effect of foliar nitrogen and sulphur application on aromatic expression of Vitis Vinifera L. cv. Sauvignon Blanc. *J. Int. Sci. Vigne Vin* 42(3):125-132.
- Lopes P, Saucier C & Glories Y. 2005. Nondestructive Colorimetric Method To Determine the Oxygen Diffusion Rate through Closures Used in Winemaking. *J. Agric. Food Chem.* 53(18):6967-6973.
- Lopes P, Saucier Cd, Teissedre P-L & Glories Y. 2006. Impact of Storage Position on Oxygen Ingress through Different Closures into Wine Bottles. *J. Agric. Food Chem.* 54(18):6741-6746.
- Lopes P, Silva MA, Pons A, Tominaga T, Lavigne V, Saucier C, Darriet P, Teissedre P-L & Dubourdieu D. 2009. Impact of Oxygen Dissolved at Bottling and Transmitted through Closures on the Composition and Sensory Properties of a Sauvignon Blanc Wine during Bottle Storage. *J. Agric. Food Chem.* 57(21):10261-10270.
- Lopez R, Ortin N, Perez-Trujillo JP, Cacho J & Ferreira V. 2003. Impact Odorants of Different Young White Wines from the Canary Islands. *J. Agric. Food Chem.* 51(11):3419-3425.
- Luisier J-L, Buettner H, Iker S, Rausis T & Frey U. 2008. Quantification of Cysteine S-Conjugate of 3-Sulfanylhexan-1-ol in Must and Wine of Petite Arvine Vine by Stable Isotope Dilution Analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56(9):2883-2887.
- Lund CM, Thompson MK, Benkowitz F, Wohler MW, Triggs CM, Gardner R, Heymann H & Nicolau L. 2009. New Zealand Sauvignon blanc Distinct Flavor Characteristics: Sensory, Chemical, and Consumer Aspects. *Am. J. Enol. Vitic.* 60(1):1-12.
- Maggu M, Winz R, Klimartin PA, Trought MCT & Nicolau L. 2007. Effect of Skin Contact and Pressure on the Composition of Sauvignon Blanc Must. *J. Agric. Food Chem.* 55(25):10281-10288.
- Masneuf-Pomarede I, Mansour C, Murat ML, Tominaga T & Dubourdieu D. 2006. Influence of fermentation temperature on volatile thiols concentrations in Sauvignon blanc wines. *Int. J. Food Microbiol.* 108(3):385-390.
- Masneuf I, Murat ML, Naumov GI, Tominaga T & Dubourdieu D. 2002. Hybrids Saccharomyces cerevisiae x Saccharomyces bayanus var-uvarum having a high liberating ability of some sulfur varietal aromas of Vitis vinifera Sauvignon blanc wines. *J. Int. Sci. Vigne Vin.* 36:205-212.
- Masson G & Schneider R. 2009. Key Compounds of Provence Rose Wine Flavor. *Am. J. Enol. Vitic.* 60(1):116-122.
- Murat M-L, Masneuf I, Darriet P, Lavigne V, Tominaga T & Dubourdieu D. 2001a. Effect of Saccharomyces cerevisiae Yeast Strains on the Liberation of Volatile Thiols in Sauvignon blanc Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 52(2):136-139.
- Murat M-L, Tominaga T & Dubourdieu D. 2001b. Assessing the Aromatic Potential of Cabernet Sauvignon and Merlot Musts Used to Produce Rose Wine by Assaying the Cysteinylated Precursor of 3-Mercaptophenol-1-ol. *J. Agric. Food Chem.* 49:5412-5417.
- Murat M-L, Tominaga T, Saucier C, Glories Y & Dubourdieu D. 2003. Effect of Anthocyanins on Stability of a Key Odorous Compound, 3-Mercaptophenol-1-ol, in Bordeaux Rose Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 54(2):135-138.
- Murat ML, Tominaga T & Dubourdieu D. 2001c. Impact of some components on Bordeaux rosé and clarets. *J. Int. Sci. Vigne Vin.* 35:99-105.
- Nikolantonaki M, Chichuc I, Teissedre P-L & Darriet P. 2009. Reactivity of volatile thiols with polyphenols in a wine-model medium: Impact of oxygen, iron, and sulfur dioxide. *Anal. Chim. Acta* 660(1-2):102-109.
- Peyrot des Gachons C, Tominaga T & Dubourdieu D. 2000. Measuring the Aromatic Potential of Vitis Vinifera L. Cv. Sauvignon Blanc Grapes by Assaying S-Cysteine Conjugates, Precursors of the Volatile Thiols Responsible for Their Varietal Aroma. *J. Agric. Food Chem.* 48:3387-3391.
- Peyrot des Gachons C, Tominaga T & Dubourdieu D. 2002a. Localisation of S-cysteine conjugates in the berry: Effect of skin contact on aromatic potential of Vitis Vinifera L. cv. Sauvignon Blanc must. *Am. J. Enol. Vitic.* 53(2):144-146.
- Peyrot des Gachons C, Tominaga T & Dubourdieu D. 2002b. Sulfur Aroma Precursor Present in S-glutathione Conjugate Form: Identification of S-3-(Hexan-1-ol)-glutathione in Must from Vitis Vinifera L. cv. Sauvignon Blanc. *J. Agric. Food Chem.* 50: 4076-4079.
- Roland A, Schneider R, Charrier F, Cavellier F, Rossignol M & Razungles A. 2010a. Distribution of varietal thiol precursors in skin and pulp for Melon B. and Sauvignon Blanc grapes. *Food Chem.* 125:139-144.
- Roland A, Schneider R, Le Guernevé C, Razungles A & Cavellier F. 2010b. Identification and quantification by LC-MS/MS of a new precursor of 3-mercaptophenol-1-ol (3MH) using stable isotope dilution assay: Elements for understanding the 3MH production in wine. *Food Chem.* 121:847-855.
- Roland A, Schneider R, Razungles A & Cavellier F. 2011. Varietal Thiols in Wine: Discovery, Analysis and Applications. *Chemical Reviews* 111(11):7355-7376.
- Roland A, Schneider R, Razungles A, Le Guernevé C & Cavellier F. 2010c. Straightforward synthesis of deuterated precursor to demonstrate the biogenesis of aromatic thiols in wine. *J. Agric. Food Chem.* 58:10684-10689.
- Roland A, Vialaret J, Moniatte M, Rigou P, Razungles A & Schneider R. 2010d. Validation of a nano liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the identification and the accurate quantification by isotopic dilution of glutathionylated and cysteinylated precursors of 3-mercaptophenol-1-ol and 4-mercapto-4-methylpentane-2-one in white grape juices. *J. Chromatogr. A* 1217:1626-1635.
- Roland A, Vialaret J, Razungles A, Rigou P & Schneider R. 2010e. Evolution of S-cysteinylated and S-glutathionylated thiol precursors during oxidation of Melon B. and Sauvignon blanc musts. *J. Agric. Food Chem.* 58(7):4406-4413.
- Sarrazin E, Dubourdieu D & Darriet P. 2007. Characterization of key-aroma compounds of botrytized wines, influence of grape botrytization. *Food Chem.* 103(2):536-545.
- Sarrazin E, Sinkharuk S, Pons M, Thibon C, Bennetau B & Darriet P. 2010. Elucidation of the 1,3-Sulfanylalcohol Oxidation Mechanism: An Unusual Identification of the Disulfide of 3-Sulfanylhexanol in Sauternes Botrytized Wines. *J. Agric. Food Chem.* 58(19):10606-10613.
- Schneider R, Charrier F, Razungles A & Baumes R. 2006. Evidence for an alternative biogenic pathway leading to 3-mercaptophenol and 4-mercapto-4-methylpentane-2-one in wines. *Anal. Chim. Acta* 563(1-2):58-64.
- 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(11):3243-3248.
- Singleton VL, Salgues M, Zaya J & Trousdale E. 1985. Catartic Acid Disappearance and Conversion to Products of Enzymic Oxidation in Grape Must and Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 36(1):50-56.
- Skouroumounis GK, Kwiatkowski MJ, Francis IL, Oakey H, Capone DL, Duncan B, Sefton MA & Waters EJ. 2005. The impact of closure type and storage conditions on the composition, colour and flavour properties of a Riesling and a wooded Chardonnay wine during five years' storage. *Aust. J. Grape Wine R.* 11(3):369-377.
- Starkenmann C, Troccaz M & Howell K. 2008. The role of cysteine and cysteine-S conjugates as odour precursors in the flavour and fragrance industry. *Flavour Fragrance J.* 23(6):369-381.
- Subileau M, Schneider R, Salmon J-M & Degryse E. 2008a. New Insights on 3-Mercaptophenol (3MH) Biogenesis in Sauvignon Blanc Wines: Cys-3MH and (E)-Hexen-2-ol Are Not the Major Precursors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56(19):9230-9235.
- Subileau M, Schneider R, Salmon J-M & Degryse E. 2008b. Nitrogen catabolite repression modulates the production of aromatic thiols characteristic of Sauvignon Blanc at the level of precursor transport. *FEMS Yeast Res.* 8:771-780.
- Swiegers JH, Francis IL, Herderich MJ & Pretorius IS. 2006. Meeting consumer expectations through management in vineyard and winery: the choice of yeast for fermentation offers great potential to adjust the aroma of Sauvignon Blanc wine. *Austral. NZ Wine Ind.* 21:34-42.
- Swiegers JH & Pretorius IS. 2007. Modulation of volatile sulfur compounds by wine yeast. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 74:954-960.
- Thibon C, Dubourdieu D, Darriet P & Tominaga T. 2009. Impact of noble rot on the aroma precursor of 3-sulfanylhexanol content in Vitis vinifera L. cv Sauvignon blanc and Semillon grape juice. *Food Chem.* 114(4):1359-1364.
- Thibon C, Marullo P, Claisse O, Cullin C, Dubourdieu D & Tominaga T. 2008. Nitrogen catabolic repression controls the release of volatile thiols by Saccharomyces cerevisiae during wine fermentation. *FEMS Yeast Res.* 8(7):1076-1086.
- Thibon C, Shinkaruk S, Jourdes M, Bennetau B, Dubourdieu D & Tominaga T. 2010. Aromatic potential of botrytized white wine grapes: Identification and quantification of new cysteine-S-conjugate flavor precursors. *Analitica Chimica Acta* 660(1-2):190-196.
- Tominaga T, Baltenweck-Guyot R, Gachons CPD & 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(2):178-181.
- Tominaga T, Darriet P & Dubourdieu D. 1996. Identification of 3-mercaptophenol acetate, compound having a powerful odor reminiscent of box-tree, involved in the aroma of Sauvignon wines Vitis 35:207-210.
- Tominaga T, Furrer A, Henry R & Dubourdieu D. 1998a. Identification of new volatile thiols in the aroma of Vitis vinifera L. var. Sauvignon blanc wines. *Flavour Fragrance J.* 13(3):159-162.
- Tominaga T, Masneuf I & Dubourdieu D. 1995. Mise en évidence d'un S-conjugué de la cystéine, précurseurs d'arôme du Sauvignon. *J. Int. Sci. Vigne Vin* 29:227-232.
- Tominaga T, Peyrot des Gachons C & Dubourdieu D. 1998b. A New Type of Flavor Precursors in Vitis Vinifera L. cv. Sauvignon Blanc: S-Cysteine Conjugates. *J. Agric. Food Chem.* 46:5215-5219.

Nouvelles acquisitions sur l'hydrolyse des composés glycosidiques dans le vin

Juan Cacho

Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología, Facultad de Ciencias, Universidad Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 ZARAGOZA, Espagne
Email : jcacho@unizar.es

Introduction

L'arôme du vin est l'un des facteurs les plus importants qui détermine son caractère et sa qualité. La formation de ces arômes est un processus très complexe, où participe un grand nombre de réactions chimiques et enzymatiques. Il est généralement admis que les composés dérivant du raisin jouent un rôle décisif dans l'expression des caractéristiques aromatiques du cépage. Ces composés forment ce qu'on appelle « arôme variétal ». L'arôme variétal se caractérise par composés présents sous une forme libre, par des précurseurs spécifiques, et par d'autres composés comme les acides aminés ou les acides gras dont le profil est caractéristique du cépage. Parmi les précurseurs spécifiques du raisin, on peut trouver des précurseurs cystéinylés et glutathionylés à partir desquels se forment les thiols variétaux et des précurseurs glycosylés qui sont à l'origine des terpènes, des phénols volatiles, des alcools, des norisoprénoïdes et d'autres composés. L'existence de ces derniers précurseurs dans le raisin est connue depuis longtemps, et leur présence a aussi été identifiée dans d'autres fruits et légumes. Les précurseurs glycosylés sont constitués d'une unité osidique liée par une liaison β -glucosidique à un composé volatil appelé aglycone. Dans le raisin, les précurseurs glycosidiques forment une réserve potentielle d'arômes qui peuvent être libérés au cours de la vinification ou le vieillissement du vin par hydrolyse. Cette hydrolyse, qui peut être acide ou enzymatique, dépend aussi des processus métaboliques. L'hydrolyse acide se produit de façon naturelle au pH du vin. D'un autre côté l'hydrolyse enzymatique peut être réalisée par des enzymes glycosidases présentes dans le raisin, par des glycosidases d'origine levurienne, bactérienne ou fongique. L'une des voies de recherche développée au sein de notre laboratoire vise à étudier et à comprendre les processus selon lesquels les précurseurs glycosidiques sont transformés pour libérer des composés odorants, et à déterminer leur rôle dans l'arôme du vin. Ces travaux comprennent différents volets :

- Étude de l'hydrolyse des précurseurs glycosidiques par différentes souches de levures et bactéries au cours de la fermentation alcoolique et malolactique avec détermination des molécules formées et leur impact sensoriel.
 - Comparaison de stratégies d'hydrolyses rapides de précurseurs avec celles réalisées par les levures au cours de la fermentation alcoolique et évaluation de leur pouvoir prédictif pour mesurer le potentiel aromatique du raisin.
 - Étude de la libération et de la formation d'arômes à partir de leurs précurseurs au cours du vieillissement du vin, en présence ou en absence de lies.
- Les travaux de la Thèse Doctorale de Melle Natalia Loscos sont exposés au cours de cette présentation.

1. Libération d'arômes à partir de précurseurs au cours de la fermentation alcoolique (3).

Le rôle des levures dans l'hydrolyse des précurseurs était, jusqu'à il y a encore peu de temps, pas très clair car les travaux publiés en la matière étaient parfois contradictoires. Même si l'activité glycosidasique a été mise en évidence dans les levures commerciales, la stabilité de cette dernière a été décrite comme limitée dans les conditions de vinification. Le travail de thèse et celui d'Ugliano et al. (15) ont permis de mettre en évidence la capacité des levures

commerciales du genre *Saccharomyces* à libérer et à former des composés odorants à partir de leurs précurseurs glycosidiques au cours de la fermentation alcoolique.

Dans ce travail, la fermentation alcoolique a été réalisée sur un moût naturel, avec ou sans addition d'extrait de précurseurs glycosidiques. Trois levures du genre *Saccharomyces* ont été utilisées. Suite à la fermentation, les vins ont été caractérisés par voie analytique et sensorielle. Un total de 64 composés odorants ont été analysés, parmi lesquels 51 d'entre eux ont vu leur concentration modifiée par l'addition de précurseurs. Dans la plupart des cas, l'ajout de précurseurs a induit une augmentation de la concentration en composés odorants dans les vins étudiés. Cependant, dans quelques cas (comme par exemple, les acides 3-méthyl- et 2-méthylbutyrique, et le Z-3-hexen-1-ol), l'addition de précurseurs a provoqué une diminution de la concentration par rapport aux vins sans addition de précurseurs. Ce dernier comportement pourrait être dû à l'interférence que cause l'addition de fractions de précurseurs sur la synthèse de ces composés, principalement d'origine fermentaire.

Les augmentations de concentration les plus importantes ont été observées sur les dérivés de la vanilline (vanillate de méthyle, vanillate d'éthyle, acétovanillone et acétostryngone), sur certains benzènes (cinnamate d'éthyle, dihydrocinnamate d'éthyle et dihydrométhyleugénol), et phénols volatiles (gaïacol et m-cresol) ainsi que sur les composés norisoprénoïdes (actinidoles, 3-oxo- α -ionol et β -ionone). Dans la plupart des cas, l'augmentation de concentration observée n'a pas dépassé le seuil de perception olfactive (sauf pour la β -damascenone, la β -ionone et les vinylphénols). Néanmoins, nous avons pu constater que certains groupes de composés comme les lactones, les cinnamates, les dérivés de la vanilline et les terpènes exerçaient une action simultanée sur l'arôme. En conséquence, l'addition de précurseurs a provoqué une augmentation des notes florales dans les vins à l'issue de la fermentation alcoolique.

2. Comparaison de la capacité de différentes souches de levures à libérer des arômes variétaux à partir de précurseurs (10).

Après avoir vérifié que des levures du genre *Saccharomyces* étaient capables d'hydrolyser des précurseurs glycosidiques au cours de la fermentation alcoolique, nous avons mené une étude pour comparer l'activité enzymatique et la capacité de différentes souches de levures *Saccharomyces* et non *Saccharomyces* à libérer des arômes à partir d'un extrait de précurseurs. Certains auteurs (16) avaient démontré que certaines souches du genre non *Saccharomyces* présentaient une activité enzymatique supérieure à celle du genre *Saccharomyces*, et qu'elles étaient capables de libérer des quantités plus importantes de certains composés odorants. Cependant, les conditions opératoires utilisées dans cette étude étaient les conditions optimales pour la libération de ces composés par action des glycosidases (incubation à pH 5 et à 30 °C).

Afin d'approfondir ces connaissances, nous avons réalisé une étude comparative sur plusieurs souches de levures dans des conditions standards de vinification (100 g/L glucose, 100 g/L fructose, 20 °C, pH 3.5) sur un moût modèle enrichi en glycosides. Les vins obtenus

ont été caractérisés par analyses sensorielles et les composés formés ont été dosés en GC-MS.

21 des souches étudiées ont présenté une activité β -glucosidase, dont 12 d'entre elles ont une activité intense. L'activité hydrolytique s'est montrée plus fréquente chez les souches du genre non *Saccharomyces*. En ce qui concerne l'analyse sensorielle, les vins enrichis en précurseurs ont montré une augmentation des notes de violette, fruit exotique, fleur d'oranger, pêche, grillé et fruit secs, principalement dans le cas de levures du genre *Saccharomyces*. En ce qui concerne la libération d'arômes, nous avons constaté de grandes différences entre levures, et démontré que le genre de levure possédait une influence critique sur les teneurs de la plupart des arômes variétaux. Par exemple, la souche de *Torulaspora* a présenté les concentrations les plus élevées en Riesling acétal, en vanillate d'éthyle, en certaines lactones (γ -nonalactone et γ -decalactone), en dihydrocinnamate d'éthyle et en farnésol. D'un autre côté, les vins obtenus avec les souches de *Brettanomyces* ont montré les teneurs les plus importantes en 4-éthylgâicol, 4-éthylphénol et les acides 3-méthyl et 2-méthylbutyrique. Les vins élaborés avec les souches du genre *Saccharomyces* ont été les plus riches en β -damascenone, en β -ionone, en linalol et en vinylphénols. La plupart de ces composés, à l'exception des éthyl- et vinylphénols, ont été libérés en concentrations relativement faibles, mais suffisantes pour causer des effets sensoriels significatifs.

3. Libération d'arômes variétaux à partir de précurseurs au cours de la fermentation malolactique (11).

Des études précédentes ont démontré que les bactéries du genre *O. oeni* présentaient une activité glycosidase (17) et étaient capables de transformer les précurseurs glycosidiques du raisin en libérant des arômes variétaux au cours de la fermentation malolactique aussi bien dans des vins modèles que dans des vins réels (18, 19). Toutefois, peu d'éléments ont été publiés sur la capacité hydrolytique des souches du genre *Lactobacillus* et *Pediococcus*. Bien que leur activité β -glucosidase ait été prouvée (20), leur capacité à libérer des arômes à partir des précurseurs glycosidiques n'a pas été étudiée. En conséquence, nous avons étudié l'activité β -glucosidase de plusieurs souches de bactéries lactiques du genre *O. oeni*, *Lactobacillus* et *Pediococcus*. Les souches présentant l'activité β -glucosidase la plus forte ont été sélectionnées afin d'étudier leur capacité à libérer des arômes au cours de la fermentation malolactique d'un vin modèle enrichi en précurseurs glycosidiques. Après fermentation malolactique, les vins ont été caractérisés par analyse sensorielle et les composés volatiles formés ont été dosés en GC-MS.

Nous n'avons pas trouvé d'activité β -glucosidase dans les souches du genre *Pediococcus* étudiées, alors que certaines souches du genre *Lactobacillus* et *O. oeni* ont présenté une activité intense. Ces souches ont été capables de libérer des petites quantités de terpènes, de C13-norisoprénoides, de phénols-volatils et de dérivés de la vanilline, même dans les cas où la fermentation malolactique ne s'est pas déroulée (comme dans le cas des souches du genre *Lactobacillus*). En général, les vins inoculés avec les souches du genre *O. oeni* ont présenté des concentrations plus élevées en arômes variétaux que ceux inoculés avec les souches du genre *Lactobacillus*, en particulier pour certains dérivés de la vanilline (vanilline, vanillate d'éthyle, acétovanillone et syringaldéhyde), 4-vinylphénol et γ -decalactone. Néanmoins, les vins obtenus avec une des souches de *Lactobacillus* ont montré des teneurs similaires à ceux des souches *O. oeni*. En ce qui concerne les analyses sensorielles, les vins enrichis en glycosides ont montré une augmentation des notes végétales, de violette, épicées et oxydées du fait de l'action des bactéries sur le pool de précurseurs.

4. Comparaison de différentes stratégies d'hydrolyse rapide pour mesurer le potentiel aromatique du raisin (12).

La plupart des méthodes utilisées pour le dosage des précurseurs glycosidiques du raisin, sont des méthodes indirectes basées sur l'analyse des composés odorants libérés après l'hydrolyse acide rapide ou enzymatique en utilisant des préparations enzymatiques d'origine microbienne. De ce fait, les caractéristiques les plus importantes de ces deux stratégies sont mieux connues. Bien qu'il existe des études comparatives sur les composés libérés par ces deux types d'hydrolyse (21, 22), et des études comparant l'hydrolyse enzymatique réalisée par les préparations enzymatiques et celles menées par des levures (23), le nombre de travaux dans lesquels sont reliés les arômes libérés par ces deux types d'hydrolyse rapide avec les arômes qu'on retrouve après la fermentation alcoolique, est plutôt rare (24). Dans ce travail, nous avons étudié ces deux stratégies d'hydrolyse rapide pour déterminer laquelle est la plus adéquate pour mesurer le potentiel aromatique du raisin.

Pour cela, nous avons utilisé 7 cépages, dont la fraction de précurseurs glycosidiques a été extraite en utilisant notre protocole. Ces extraits ont été hydrolysés par voie acide et enzymatique, et ont été ajoutés dans un moût synthétique (200 g/L glucose) fermenté à 20 °C. Les arômes libérés ont été analysés en GC-MS suivant nos méthodologies de dosage. Les différences entre cépages n'ont pas été très marquées, sauf dans le cas du Muscat, du Chardonnay et du Grenache. Le Muscat a présenté les teneurs les plus élevées en terpènes, le Chardonnay en certains norisoprénoides (TPB, 3-oxo- α -ionol, 3-oxo- β -ionone et actinoides), en dihydrocinnamate d'éthyle et en γ -nonalactone. Le Grenache a présenté les teneurs plus élevées en certains dérivés de la vanilline (vanillate de méthyle, acétovanillone, zingerone et syringaldéhyde) et en 4-vinylgâicol. En ce qui concerne les stratégies d'hydrolyse, la fermentation alcoolique a présenté une capacité relativement faible à libérer des arômes variétaux à partir de la fraction de précurseurs. Ceci confirme qu'une partie du potentiel aromatique contenu dans le raisin reste sous la forme glycosylée après la fermentation alcoolique. D'un autre côté, l'hydrolyse enzymatique a été, généralement, la plus efficace pour libérer la plupart des arômes variétaux, particulièrement les phénols volatils, les dérivés de la vanilline, l'alcool benzylique et le 3-oxo- α -ionol. L'hydrolyse acide a montré un pouvoir d'hydrolyse intermédiaire, mais elle a été la plus efficace pour la formation de C13-norisoprénoides. Cette stratégie d'hydrolyse a permis de prédire les teneurs de plusieurs composés aromatiques majeurs dans l'arôme du vin (comme le linalol, l' α -terpinéol, la β -damascenone, les vinylphénols et les dérivés de la vanilline). Au contraire, certains des arômes libérés par hydrolyse enzymatique ne sont pas représentatifs des arômes libérés au cours de la fermentation.

5. Évolution des arômes variétaux au cours du vieillissement du vin sur lies (14).

Étant donné qu'une partie du potentiel aromatique du raisin reste sous la forme glycosylée après la fermentation alcoolique, il est possible qu'il soit révélé au cours du vieillissement du vin. Pendant cette étape, l'acidité du vin provoque l'hydrolyse et la transformation lente des glycosides et des aglycones libérés. De plus, quand le vin est élevé sur lies, les enzymes hydrolytiques libérées par autolyse des levures peuvent agir sur la fraction de précurseurs glycosidiques. Les travaux publiés à ce sujet ne sont pas très abondants. Même si une diminution des teneurs totales en glycosides a été observée après le contact du vin avec les lies (25), nous ne disposons pas d'informations sur les arômes libérés et sur le rôle des lies dans cette libération. Pour cela nous avons étudié l'évolution des arômes variétaux au cours du vieillissement du vin sur lies.

Après fermentation alcoolique d'un moût naturel enrichi en précurseurs glycosidiques, les vins sont restés en contact avec leurs lies pendant 9 mois à 20 °C. Les composés odorants formés ont été dosés en GC-MS à différents moments du vieillissement (fin de fermentation, après 3 mois et après 9 mois). Deux comportements différents ont été observés : certains composés ont montré une augmentation de leur concentration au cours du temps, c'est le cas de la plupart

des norisoprénoides (sauf la β -damascenone et la β -ionone), du linalol, de l' α -terpinéol, du vanillate d'éthyle, du syringaldéhyde et du cinnamate d'éthyle ; d'autres composés comme les vinylphénols et l'hexenol ont montré une diminution de leur concentration. Cette diminution est imputable à l'instabilité de ces composés, qui augmente dans certains cas en présence de lies. Leur dégradation n'est ainsi pas compensée par la formation à partir des précurseurs. Dans la plupart de cas, la contribution de l'hydrolyse acide à la libération d'arômes variétaux a été peu importante, sauf dans le cas du linalol, de l' α -terpinéol et du syringaldéhyde.

Les lies provenant de levures différentes ont montré des capacités légèrement différentes à libérer des arômes variétaux. Cependant ces phénomènes ne sont pas toujours représentatifs de ceux observés au cours de la fermentation alcoolique.

6. Évolution des arômes variétaux à partir de précurseurs au cours du vieillissement accéléré du vin (13).

Afin de compléter les travaux précédents, nous avons étudié la libération d'arômes variétaux au cours du vieillissement accéléré d'un vin (sans lies). Le vin est chauffé entre 40-50 °C, en l'absence d'oxygène, afin de reproduire les réactions hydrolytiques qui se déroulent au cours du vieillissement du vin en bouteille. Ces réactions incluent des phénomènes d'hydrolyse de glycosides, de déshydratation, de cyclisation et de réorganisation des aglycones libérés comme c'est le cas de monoterpènes et des C13-norisoprénoides. La formation et la transformation de ces deux groupes de composés au cours du vieillissement du vin ont été largement étudiées. Cependant, peu d'informations ont été publiées sur des composés comme les dérivés de la vanilline, les phénols volatiles ou les lactones.

Des vins provenant de la fermentation alcoolique d'un moût modèle enrichi en précurseurs, ont été soumis à un vieillissement accéléré à 50 °C pendant 9 semaines. Les arômes variétaux formés ont été analysés après une, trois et neuf semaines.

Nous avons observé une augmentation des teneurs en la plupart des arômes variétaux dans la première semaine de vieillissement. Toutefois, beaucoup d'entre eux ont vu ensuite leur concentration diminuer au cours du temps. Certains composés qui n'étaient pas détectés après fermentation étaient présents à des concentrations élevées après la première semaine de vieillissement (vitispiranes, TDN, TPB, Riesling acétal, oxydes de linalol furaniques, syringaldéhyde, etc.). Les seuls composés dont la concentration a augmenté tout au long du vieillissement sont les dérivés de la vanilline, le gaïacol, le 4-éthylphénol et les oxydes de linalol. En règle générale, nous avons pu observer une accentuation des différences variétales au cours du vieillissement alors qu'elles n'étaient pas si évidentes après la fermentation alcoolique. Ces différences variétales sont représentatives de celles déjà observées après hydrolyse acide et enzymatique des extraits de précurseurs.

Références bibliographiques

- (1) Ibarz, M. J. Estudio de los aminoácidos y otros componentes de la uva como precursores del aroma del vino. Desarrollo de métodos para su análisis. Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 2005.
- (2) Ibarz, M. J.; Ferreira, V.; Hernandez-Orte, P.; Loscos, N.; Cacho, J. Optimization and evaluation of a procedure for the gas chromatographic-mass spectrometric analysis of the aromas generated by fast acid hydrolysis of flavor precursors extracted from grapes. *J. Chromatogr., A* 2006, 1116, 217.
- (3) Loscos, N.; Hernandez-Orte, P.; Cacho, J.; Ferreira, V. Release and formation of varietal aroma compounds during alcoholic fermentation from nonfloral grape odorless flavor precursors fractions. *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 6674-6684.
- (4) Lopez, R.; Aznar, M.; Cacho, J.; Ferreira, V. Determination of minor and trace volatile compounds in wine by solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *J. Chromatogr., A* 2002, 966, 167-177.
- (5) Mateo, J. J.; DiStefano, R. Description of the β -glucosidase activity of wine yeasts. *Food Microbiol.* 1997, 14, 583-591.
- (6) Loscos, N.; Segurel, M.; Dagan, L.; Sommerer, N.; Marlin, T.; Baumes, R. Identification of S-methylmethionine in Petit Manseng grapes as dimethyl sulphide precursor in wine. *Anal. Chim. Acta* 2008, 621, 24-29.
- (7) Trossat, C.; Rathinasabapathi, B.; Weretilnyk, E. A.; Shen, T. L.; Huang, Z. H.; Gage, D. A.; Hanson, A. D. Salinity promotes accumulation of 3-dimethylsulfiniopropanoate and its precursor S-methylmethionine in chloroplasts. *Plant Physiology* 1998, 116, 165-171.
- (8) Segurel, M. A.; Razungles, A. J.; Riou, C.; Salles, M.; Baumes, R. L. Contribution of dimethyl sulfide to the aroma of Syrah and Grenache Noir wines and estimation of its potential in grapes of these varieties. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 7084-7093.
- (9) Segurel, M. A.; Razungles, A. J.; Riou, C.; Trigueiro, M. G. L.; Baumes, R. L. Ability of possible DMS precursors to release DMS during wine aging and in the conditions of heat-alkaline treatment. *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53, 2637-2645.
- (10) Hernandez-Orte, P.; Cerosimo, M.; Loscos, N.; Cacho, J.; Garcia-Moruno, E.; Ferreira, V. The development of varietal aroma from non-floral grapes by yeasts of different genera. *Food Chem.* 2008, 107, 1064-1077.
- (11) Hernandez-Orte, P.; Cerosimo, M.; Loscos, N.; Cacho, J.; Garcia-Moruno, E.; Ferreira, V. Aroma development from non-floral grape precursors by wine lactic acid bacteria. *Food Res. Int.* In Press, Accepted Manuscript (doi:10.1016/j.foodres.2009.02.023).
- (12) Loscos, N.; Hernandez-Orte, P.; Cacho, J.; Ferreira, V. Comparison of the suitability of different hydrolytic strategies to predict aroma potential of different grape varieties. *J. Agric. Food Chem.* 2009, 57, 2468-2480.
- (13) Loscos, N.; Hernandez-Orte, P.; Cacho, J.; Ferreira, V. Evolution of the aroma composition of wines supplemented with grape flavor precursors from different varieties during accelerated wine aging. *Food Chem., (FOODCHEM-D-09-01533)* (en trámite).
- (14) Loscos, N.; Hernandez-Orte, P.; Cacho, J.; Ferreira, V. Fate of grape flavor precursors during storage on yeast lees. *J. Agric. Food Chem.* Accepted Manuscript, (ID jf-2008-04057q).
- (15) Ugliano, M.; Bartowsky, E. J.; McCarthy, J.; Moio, L.; Henschke, P. A. Hydrolysis and transformation of grape glycosidically bound volatile compounds during fermentation with three *Saccharomyces* yeast strains. *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54, 6322-6331.
- (16) Fernandez-Gonzalez, M.; Di Stefano, R.; Briones, A. Hydrolysis and transformation of terpene glycosides from Muscat must by different yeast species. *Food Microbiol.* 2003, 20, 35-41.
- (17) Grimaldi, A.; Bartowsky, E.; Jiranek, V. A survey of glycosidase activities of commercial wine strains of *Oenococcus oeni*. *Int. J. Food Microbiol.* 2005, 105, 233-244.
- (18) Ugliano, M.; Genovesi, A.; Moio, L. Hydrolysis of wine aroma precursors during malolactic fermentation with four commercial starter cultures of *Oenococcus oeni*. *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 5073-5078.
- (19) Ugliano, M.; Moio, L. The influence of malolactic fermentation and *Oenococcus oeni* strain on glycosidic aroma precursors and related volatile compounds of red wine. *J. Sci. Food Agric.* 2006, 86, 2468-2476.
- (20) Grimaldi, A.; Bartowsky, E.; Jiranek, V. Screening of *Lactobacillus* spp. and *Pediococcus* spp. for glycosidase activities that are important in oenology. *J. Appl. Microbiol.* 2005, 99, 1061-1069.
- (21) Sefton, M. A.; Skouroumounis, G. K.; Massywestropp, R. A.; Williams, P. J. Norisoprenoids in *Vitis vinifera* white wine grapes and the identification of a precursor of damascenone in these fruits. *Aust. J. Chem.* 1989, 42, 2071-2084.
- (22) Sefton, M. A.; Francis, I. L.; Williams, P. J. The volatile composition of Chardonnay juices - A study by flavor precursor analysis. *Am. J. Enol. Vitic.* 1993, 44, 359-370.
- (23) Fernandez-Gonzalez, M.; Di Stefano, R. Fractionation of glycoside aroma precursors in neutral grapes. Hydrolysis and conversion by *Saccharomyces cerevisiae*. *Lebensm. Wiss. Technol.* 2004, 37, 467-473.
- (24) Kotsieris, Y.; Baumes, R. L.; Skouroumounis, G. K. Quantitative determination of free and hydrolytically liberated β -damascenone in red grapes and wines using a stable isotope dilution assay. *J. Chromatogr., A* 1999, 849, 245-254.
- (25) Zocklein, B. W.; Marcy, J. E.; Jasinski, Y. Effect of fermentation, storage sur lie or post-fermentation thermal processing on White Riesling (*Vitis vinifera* L.) glycoconjugates. *Am. J. Enol. Vitic.* 1997, 48, 397-402.



‘La fermentation malolactique menée avec Anchor Co-Inoculant NT 202 a été une vraie réussite et nous le recommandons vivement à tous ceux qui souhaitent élaborer des vins rouges avec une structure tannique souple, une belle rondeur et des arômes fruités très marqués! Ces trois propriétés font d’Anchor Co-Inoculant NT 202 un produit parfaitement adapté aux vins destinés à être mis rapidement en marché! La FML a été terminée que quelques jours après la fermentation alcoolique sans aucun problème!’

HENDRIEN DE MUNCK
Longridge Winery



www.oenobrand.com
info@oenobrand.com



Synthèse des travaux en cours sur la rotundone, un composé aromatique puissant responsable des notes poivrées dans les vins

M.J. Herderich¹, T.E. Siebert¹, M. Parker¹, D.L. Capone¹, C. Mayr¹, P. Zhang², O. Geffroy³, P. Williamson¹, I.L. Francis¹

¹The Australian Wine Research Institute, PO Box 197, GLEN OSMOND, SA 5064, Australie

²School of Land and Environment, University of Melbourne, Grattan Street, PARKVILLE, Vic 3010, Australie.

³Institut Français de la Vigne et du Vin Pôle Sud-Ouest, 81 310 LISLE SUR TARN, France.

Email : markus.herderich@awri.com.au

Introduction

La Syrah fait partie des 6 premiers cépages mondiaux avec le Merlot, le Cabernet Sauvignon, le Pinot Noir, le Sauvignon et le Chardonnay. La surface plantée en Syrah a progressé très rapidement, de moins de 10.000 ha au début des années 1980, à plus de 140.000 ha en 2004/2005. 50 % de la Syrah mondiale est produite en France, et 25% en Australie. Le reste se répartit entre l'Argentine, l'Afrique du Sud, la Californie, le Chili, les USA, l'Italie, la Nouvelle-Zélande, la Grèce, l'Espagne, la Suisse et d'autres petits pays producteurs.

La Syrah est le cépage emblématique de l'Australie et représente 380.000 tonnes soit 45% des raisins rouges et 22.9% des 1,66 million de tonnes de raisins produits dans le pays en 2011/2012. La Shiraz (le nom utilisé par beaucoup de pays producteurs de nouveau Monde pour désigner le cépage connu en France sous le nom de Syrah) est un cépage ancien, et on estime qu'il a émergé à partir de la Mondeuse Blanche et du Dureza dans le Nord de la Vallée du Rhône 100 ans avant JC (1) ; Il s'agit également de l'un des premiers cépages à être arrivé en Australie en 1832. A ce jour, des raisins provenant de plants de vigne plantés il y a plus de 120 à 160 ans dans la Hunter Valley dans le Victoria et dans la Barossa Valley, continue à être productif. Les vins de Shiraz possèdent une vaste et intéressante palette aromatique en fonction des régions, allant de la prune aux fruits rouges, en passant par le chocolat, la liqueur ou les épices. La Shiraz est un cépage très versatile et peut être utilisé seul ou en assemblage avec du Cabernet Sauvignon, du Grenache, du Mourvèdre ou du Viognier. Parmi les différents styles de Shiraz rencontrés en Australie, on peut citer les vins très poivrés des régions à climat froid (comme par exemple Adelaide Hills ou les Grampians), les vins plus aromatiques et épicés aux arômes parfois mentholés de Margaret River, de Coonawarra ou de Clare Valley ; les vins chocolatés au fruit très mûr (Barossa Valley, Maclareen Vale), et les vins riches aux notes de cuir de la Hunter Valley.

Malgré l'importance de la Shiraz pour la filière vitivinicole australienne, très peu de connaissances étaient disponibles jusqu'à récemment sur les composés aromatiques contribuant à la perception sensorielle de ses vins. Empiriquement, à travers les commentaires de dégustation, les contre-étiquettes des bouteilles de Shiraz australiennes, on peut réaliser à quel point le caractère épicé ou poivré est essentiel pour les Shiraz australiennes de qualité. Ce caractère poivré fait partie quelque part de la quintessence australienne, et peut même être considéré comme faisant partie du terroir d'un vin donné, et ce même lorsque le composé responsable de ces arômes particuliers n'avait pas encore été identifié. Il était aussi très fondamental de pouvoir isoler et de mieux comprendre un composé aromatique aussi important pour nos raisins et nos vins.

1. Identification de la rotundone comme composé aromatique clé dans les raisins et dans le vin

Lors d'expérimentations ultérieures, des extraits de raisin de Shiraz ont été étudiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à

de l'olfactométrie (GC-O) et par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). Aucune région de composés connus ne correspondait au caractère épicé ou poivré. Cependant, ces arômes poivrés pouvaient être perçus sensoriellement dans les baies de raisin, et dans les homogénats de raisins de Shiraz épépinés. A partir des observations empiriques montrant l'existence de parcelles « poivrées » produisant de manière régulière des vins « poivrés », spécialement lors de millésimes frais, des échantillons de raisins potentiellement « poivrés » ont été prélevés dans 12 vignobles d'Australie méridionale et du Victoria. 18 échantillons de raisin ont ainsi été caractérisés à l'aide de descripteurs aromatiques, incluant le caractère poivré. **Ce caractère « poivre noir » était indépendant des notes végétales ou de raisins secs également présent.** L'étude sensorielle a révélé une forte corrélation entre l'intensité de l'arôme poivré et l'intensité du caractère poivré en bouche. Ceci nous a permis de nous focaliser sur l'étude des composés volatils du raisin pour les expérimentations à venir. Les analyses chimiques classiques de ces échantillons de raisins ont porté sur le pH, l'acidité totale, et le degré potentiel (TSS=total suspended solids). **Aucune tendance permettant de relier la maturité des raisins, leur qualité aux notes sensorielles du caractère poivré n'a pu être mise en évidence.**

Afin d'étudier tous les métabolites volatils du raisin d'une manière compréhensive, non limitative, des échantillons d'homogénats de raisin ont été analysés par GC-MS avec espace de tête statique. Pour les expériences de la métabolomique, un système d'entrée froide a été utilisé. Il nous a permis d'atteindre un enrichissement des composés aromatiques volatils présent à l'état de trace, améliorer les limites de détection dans des très basses valeurs exprimées en ppb, d'éviter des phénomènes de discrimination indésirables et des éventuels effets de matrice à partir de techniques d'échantillonnage tels que la SPME. Cette analyse par GC-MS nous a donné plus de 13000 spectres de masse individuelle pour chaque échantillon de raisins. Avant de procéder à une analyse multivariée, les données ont été prétraitées en utilisant un lissage et une procédure de normalisation. Afin d'expliquer l'intensité de la note du caractère « poivré », une analyse en composantes principales et une régression par la méthode des moindres carrés ont été utilisées afin d'élaborer des modèles multivariés basés sur les spectres de masse et les descripteurs aromatiques. L'optimisation de cette méthodologie nous a permis de sélectionner **une seule région du chromatogramme GC-MS permettant la prédiction de l'intensité de l'arôme «poivre»** avec un coefficient de corrélation > 0,98. Ceci a conduit à l'identification de l' α -ylangène, un sesquiterpène tricyclique, qui a été confirmé par co-injection à l'aide d'un composé de référence. Bien que n'étant pas un composé aromatique majeur en soi, l' α -ylangène était un très bon marqueur de l'arôme «poivré», et ses concentrations dans les vins permettaient de discriminer sur le caractère «poivré» vignobles et millésimes de la même manière que les modèles multivariés (2).

Dans le même temps nous avons manqué la détection du composé arôme clé d'impact en raison de sa très faible concentration et de son bas seuil de perception. **L'identification de la rotundone, le composé clé responsable des notes «poivrées» dans les extraits de Piper nigrum et les raisins de Shiraz,** a nécessité des expériences traditionnelles de GC-MS-O, s'est avéré possible seulement après

4. Facteurs influençant la concentration en rotundone des raisins et des vins

La rotundone est un composé aromatique plutôt inhabituel puisqu'il fait partie du petit groupe des arômes à fort impact (de la même manière que l'isobutyl-méthoxy-pyrazine et les monoterpènes) qui proviennent directement des raisins. Nous assumons le fait que la rotundone présente dans le vin peut être extraite sans aucune transformation chimique ou biochimique au cours de la vinification. Ceci contraste avec de nombreux composés volatils qui sont libérés à partir de précurseurs inodores (glycosylés ou conjugués à la cystéine) ou produits entièrement par la levure au cours de la fermentation. Etant donné la relation directe raisin-vin existante pour la rotundone (3,8), le faible seuil de perception de ce composé (3) et sa stabilité dans le vin (5), cela rend envisageable le pilotage des concentrations en rotundone dans le vin grâce à la sélection clonale, aux techniques viticoles et aux process de vinification.

Tout d'abord, il nous a fallu déterminer comment se développait la rotundone dans la baie, où elle était localisée et quel pourcentage était extrait des raisins au cours de la vinification. Afin d'étudier la formation, la localisation et l'extraction de la rotundone, et étant donné que le rôle majeur du climat sur la concentration des raisins et des vins en rotundone (3,5), un vignoble de la région d'Adélaïde Hills planté à l'aide de deux clones de Shiraz (1127 et 2626) a été choisi pour son climat frais et sa production régulière de raisins modérément poivrés. Afin de suivre les niveaux de rotundone dans les raisins pendant la maturation, des échantillons de grappes ont été prélevés sur des rangs comparables des deux clones à la mi-véraison, entre la mi-véraison et la récolte et un jour avant la récolte commerciale. Au début de la maturation, des niveaux très faibles de rotundone dans les raisins (typiquement en-dessous de 5 pg/baie) ont été mis en évidence. La majorité de la rotundone s'accumule les 6 dernières semaines de la maturation. A la récolte, des niveaux supérieurs en ce composé (20 pg/baie) ont été mis en évidence dans les clones 2626, ce qui est en accord avec la croyance empirique que le clone 2626 et un clone épicé (9). Des études réalisées dans plusieurs régions australiennes, néo-zélandaises sur Shiraz et en France sur Duras ont confirmé que **la concentration en rotundone des raisins augmentait de façon significative à l'approche de la récolte**, et atteignait un plateau ou diminuait très légèrement avec la surmaturité (donnée non publiée).

Afin d'étudier la localisation de la rotundone dans les raisins de Shiraz, nous avons analysé des échantillons de raisins frais à la récolte, séparé les pellicules de la pulpe, le jus des pépins et la pulpe du jus en éliminant les pépins. **La rotundone a été uniquement retrouvée dans les pellicules de raisins de Shiraz mais n'a pas pu être détectée dans la pulpe, dans le jus ou dans les pépins après séparation.** Même si cette expérimentation concerne une quantité limitée d'échantillons et que des travaux complémentaires sont nécessaires avant de pouvoir en tirer des conclusions définitives, la conclusion que la rotundone est localisée dans les pellicules est en accord avec d'autres résultats de recherche (8). L'extraction de la rotundone des raisins dans le vin a été étudiée en mesurant sa concentration dans des échantillons prélevés tous les jours pendant la fermentation dans un chai commercial sur deux clones, du moût initial avant fermentation jusqu'au décuvage. Des clones de Shiraz 1127 et 2626 ont été récoltés le même jour à une maturité similaire et les process œnologiques mis en œuvre étaient identiques entre les deux modalités. Dans cet essai, **la plupart de la rotundone a été extraite des raisins entre le 2ème et 5ème jour et le niveau de ce composé a atteint un plateau dans toutes les fermentations avant le décuvage.** D'une manière générale, ces données sont cohérentes avec une rapide extraction de la rotundone à partir des pellicules au cours de la fermentation. La phase de latente entre l'encuvage le jour 0 et le jour 2 (jour 3 pour la fermentation du clone 1127) indique que les concentrations en éthanol et/ou tout autre effet en lien avec les levures peuvent interagir et faciliter l'extraction de ce composé.

Dans les pellicules des clones de Shiraz 1127, la rotundone a été quantifiée à une concentration de 24.7 ng/kg, et à 49.5 ng/kg dans le clone 2626. Ceci démontre que le clone peut jouer rôle très important puisque des niveaux supérieurs en rotundone ont été trouvés dans les clones de Shiraz 2626 (9). Plus récemment, d'autres effets clonaux sur Shiraz ont pu être mis en évidence par une étude néo-zélandaise. Cependant, les travaux réalisés sur des raisins de Shiraz en provenance de 35 origines du conservatoire de SARDI situé dans la Barossa Valley en Australie, ont montré des concentrations faibles en rotundone et aucun effet clonal n'a pu être observé (donnée non publiée). Ces résultats peuvent refléter les conditions particulièrement chaudes et sèches du millésime 2008 dans la Barossa Valley, peu favorables à la formation de rotundone. Dans tous les cas, les raisins des millésimes chauds ont en général montré des niveaux très faibles dans ce composé. **Ces résultats incohérents sur l'étude des clones de Shiraz** ont certainement soulevé l'importance des conditions climatiques du millésime, et potentiellement le site d'implantation du vignoble. Ces deux facteurs semblent interagir et accentuer fortement la biosynthèse de rotundone et par conséquent le caractère poivré des vins.

Alors que l'effet clonal semble jouer un rôle fondamental sur la concentration en rotundone des vins de Shiraz, les données observées jusqu'à présent indiquent que la biosynthèse de la rotundone semble être associée à une interaction du génome de la vigne avec son environnement : cette hypothèse est basée sur les concentrations supérieures observées sur cépage Shiraz (ceci soulève la dépendance d'un facteur génétique lié au cépage), avec des teneurs significativement supérieures mises en évidence lors de certains millésimes, dans certains vignobles et pour des raisins produits dans des climats plus frais. Il a également été démontré sur d'autres plantes que l'induction de la biosynthèse des sesquiterpènes était une réponse commune des végétaux à des stress environnementaux (10). De manière assez évidente, ceci ouvre de nombreuses voies de recherche pour permettre aux vignerons et œnologues de mieux piloter les teneurs en rotundone des raisins et des vins, et ses effets sensoriels. Afin d'atteindre cet objectif, des études sont actuellement en cours en Australie afin de caractériser les effets climatiques et la variation des concentrations en rotundone au sein d'un même cépage, ou parmi les différents clones de Shiraz. Les recherches menées par les français (sur Duras) et les néo-zélandais (sur Shiraz) portant sur la gestion des pratiques viticoles comme l'effeuillage, l'exposition des raisins, l'éclaircissage ou l'irrigation sont des points de départ importants.

Remerciements

Nous remercions tous les collègues de l'AWRI et les panels de dégustation, passé et présent, ainsi que tous nos partenaires en Australie, Nouvelle-Zélande et en France qui ont contribué à ces recherches sur la rotundone. Nous avons particulièrement apprécié le soutien et l'intérêt de nombreuses entreprises viticoles australiennes (spécialement les équipes de Mount Langi Ghiran et Shaw and Smith Wines). Nous tenons également à mentionner les nombreuses discussions enrichissantes et la fourniture de matériel de référence par Symrise et Charles Cornwall de l'Australian Botanical Product. Ces recherches menées par l'AWRI, membre du Wine Innovation Cluster ont été supportées financièrement par les vignerons et œnologues australiens, à travers leur organisme d'investissement, le Grape and Wine Research and Development Corporation, financé lui-même en partie par le gouvernement australien.

Références bibliographiques

1. Bowers, J. E.; Siret, R.; Meredith, C. P.; This, P.; Boursiquot, J.-M. *Acta Hort.* (ISHS), 2000, 528, 129-132.
2. Parker, M.; Pollnitz, A. P.; Cozzolino, D.; Francis, I. L.; Herderich, M. J. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55, 5948-5955.
3. Wood, C.; Siebert, T. E.; Parker, M.; Capone, D. L.; Eley, G. M.; Pollnitz, A. P.; Eggers, M.; Meier, M.; Vossing, T.; Widder, S.; Krammer, G.; Sefton, M. A.; Herderich, M. J. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, 56, 3738-3744.
4. Siebert, T. E.; Wood, C.; Eley, G. M.; Pollnitz, A. P. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, 56, 3745-3748.
5. Jeffery, D. W.; Siebert, T. E.; Capone, D. L.; Pardon, K. H.; Van Leeuwen, K. A.; Solomon, M. R. *Technical Review No. 180* (2009), pp 11-16.
6. Iland, P.; Gago, P. *Discovering Australian Wine - A Taster's Guide*; Patrick Iland Wine Promotions: Adelaide, Australia, 1995.
7. Mattivi, F.; Caputi, L.; Carlin, S.; Lanza, T.; Minozzi, M.; Nanni, D.; Valenti, L.; Vrhovsek, U. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2011, 25, 483-488.
8. Caputi, L.; Carlin, S.; Ghiglieno, I.; Stefanini, M.; Valenti, L.; Vrhovsek, U.; Mattivi, F. *J. Agric. Food Chem.*, 2011, 59, 5565-5571.
9. Siebert, T.; Solomon, M. R. In *Proceedings of the 14th Australian Wine Industry Technical Conference*; Blair, R., Lee, T., Pretorius, S., Eds.; 2011; pp 307-308.
10. Chen, F.; Tholl, D.; Bohlmann, J.; Pichersky, E. *The Plant Journal*, 2011, 66, 212-229.



Vous présente

le combiné Egreneur-Trieur "le Cube"

Une qualité de travail inégalée !



Un rapport qualité-prix imbattable !

N'attendez plus et contactez nous

ZI la Coupe - rue A. Becquerel -11100 NARBONNE France

Tél (33) 04 68 41 50 30 - Fax (33) 04 68 41 50 52 web site www.socma.info e-mail socma@wanadoo.fr

Potentiel aromatique de vins élaborés sous les climats chauds: Cas de l'Amérique latine

Eduardo Agosin^{1,2}

¹Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 306 Correo 22; SANTIAGO, Chili

²Centro de Aromas y Sabores, DICTUC SA, SANTIAGO, Chili
Email : agosin@ing.puc.cl

Introduction

Les arômes d'un vin sont liés aux différentes étapes de son élaboration et au «savoir faire» de l'œnologue, mais fondamentalement le bouquet d'un vin est le reflet du potentiel du raisin initial, de la variété et du «terroir». Ainsi, même si une variété de raisin se trouve dans des zones géographiques éloignées et est vinifiée en utilisant différentes techniques, le vin résultant possèdera certaines qualités inhérentes à la typicité de cette variété. Par conséquent, l'identification et la quantification des composés odorants présents dans le raisin sont essentielles puisqu'elles définissent, en grande partie, la qualité du produit final (Ribereau-Gayon et al., 1998).

Le vin est constitué par environ 200 composés volatils, présents dans des concentrations allant de quelques nanogrammes à des centaines de microgrammes par litre. Ceux-ci constituent la fraction libre de l'arôme d'un vin à l'intérieur de laquelle on retrouve les composés odorants. Il existe d'autres groupes de composés, provenant de la variété de raisin, appelés précurseurs ou fraction liée à l'arôme final, et qui constitue le potentiel aromatique du vin. Celui-ci est formé par des composés non volatils - et qui ne peuvent pas être perçus par conséquent par l'odorat - mais susceptibles de libérer des arômes variétaux après hydrolyse, durant la vinification ou lors de l'élevage, selon la nature du précurseur (Bayonove et al., 2000). Cette fraction de l'arôme d'un vin constitue l'objet de ce travail, dans lequel nous présenterons les résultats obtenus par notre équipe au cours des dernières années.

1. Précurseurs glycosylés des variétés Muscat

Les terpénols sont à la base de la typicité des Muscat (Baumes et al., 1994). En effet, dans le cas des variétés aromatiques, les terpénols contribuent significativement à la typicité des vins de part leurs caractéristiques aromatiques et grâce à un seuil de détection relativement bas.

Les composés responsables des arômes Fruités/Floraux propres à ces variétés sont principalement le linalol, nérol, geraniol et dans une moindre mesure le citronelol, l' α -terpineol, les oxydes de linalol, les alcools (phényléthanol, hexanol, etc.), les phénols volatils et les C13-norisoprénoides. Ces composés sont présents en partie sous une forme libre mais aussi liés aux sucres, principalement disaccharides. Il faut mentionner que toutes les variétés de raisin possèdent ce type de précurseurs, mais les Muscat en sont les plus riches, ayant en général une quantité beaucoup plus importante de précurseurs glycosylés que d'arômes libres. Ceux-ci constituent la part principale de l'arôme variétal, et forment « le potentiel aromatique » (Baumes et al., 1994, Bayonove et al., 2000). L'hydrolyse acide ou enzymatique de ces précurseurs permet la libération de ces composés volatils qui augmentent les caractéristiques aromatiques du produit final (Bayonove et al., 1992; Gunata et al., 1990 et 1993).

Au Chili, les Muscat sont basiquement utilisés pour l'élaboration du Pisco (jeune eau - de - vie au parfum fruitier). Les vignobles - environ

12 000 Ha au total, - se concentrent au Nord du pays. Le vin y est distillé et l'alcool possède une appellation d'origine. L'analyse par GC/MS de la composition en terpènes libres et liés de différents Muscats (issus du conservatoire de l'Institut de Recherche Agropecuarias, INIA) a révélé l'existence de variétés particulièrement riches en Terpènes libres et liés, en particulier le Muscat jaune et le Muscat blanc précoce (Figure 1) (Agosin et al., 2000). Paradoxalement, on retrouve de façon marginale ces deux variétés sur le terrain - moins de 100 Ha dans la zone de production du Pisco. En revanche, en Argentine, la variété Muscat jaune, plus connue sous le nom Torrontés riojano est beaucoup plus présente. Quant aux variétés Muscat rose et Muscat d'Alexandrie, (2 000 Ha de plantation pour chacune d'entre elle), elles présentent des concentrations intermédiaires, comparables avec ses homonymes européens. Le Muscat d'Autriche - présent sur un peu plus de 2 000 Ha - est plus pauvre en Terpènes.

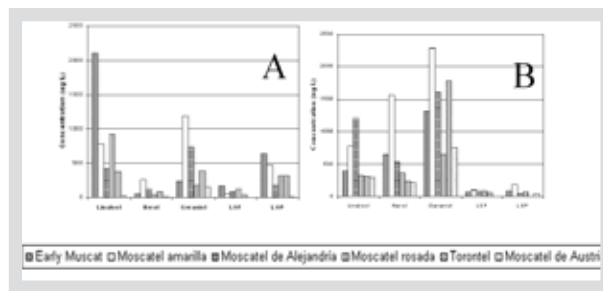


Figure 1 : la Concentration de Terpènes libres (A) et liés (B) dans des variétés de raisin de Muscat de la région IV, Chili (Agosin et al., 2000)

L'étude du potentiel aromatique sur plus de 50 échantillons / variétés de M. Alexandria et M. rose récoltés dans des secteurs différents de la région du Pisco (zone de Pisquera) durant les vendanges 2006 et 2007 a montré que les aglycones appartenant aux familles des terpènes et des C13-norisoprénoides représentent plus de 80 % du total des composés identifiés dans chaque échantillon.

Les principaux Terpènes, présents avec des concentrations similaires autour de 7,000 µg/L dans le Muscat Rose et d'Alexandrie, correspondent au diol 3,7 et au 2,6 diméthyl-1,6 diol. Cependant, le Muscat d'Alexandrie présente des concentrations de linalol et géraniol 10 fois supérieures à celles du Muscat Rose, ce qui accentue son caractère floral (tableau 1).

Concernant les 13C-norisoprénoides, ils sont présents dans le Muscat rose avec des concentrations entre 500-10,000 µg/L, concentration qui double dans le Muscat d'Alexandrie. Les C13-norisoprénoides les plus abondants dans les deux cépages sont le 3-oxo- α -ionol, le 3-hydroxi-7,8-dihydro- β -ionol et le vomifoliol, lesquels confèrent au vin des notes florales, douces et de bois frais (tableau n°1).

Malgré une grande variabilité de concentrations en composés liés chez les deux familles, il existe une corrélation forte ($R^2 = 0,81$) entre la concentration totale de terpènes et celle de 13C-norisoprénoides, proche de 4,5 (Figure 2) chez les deux variétés, ce qui pourrait se rattacher à leur origine commune - les deux étant des terpènes dérivant de la voie des isoprénoides - et de son accumulation dans les plastides et vacuoles des cellules sous une forme hydrosoluble.

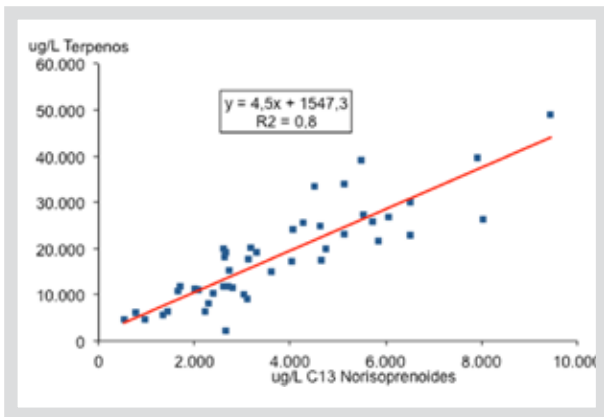


Figure 2 : Relation entre les précurseurs glycosidiques de C13-norisoprénoïdes et de monoterpènes dans le Muscat rose

	Muscat de Bisquit			Muscat de Alexandre		
	Moyenne µg/L	Maxima µg/L	Promedio n=50	Moyenne µg/L	Maxima µg/L	Promedio n=50
NORISOPRENOÏDES						
3,4-dihydro-3-oxo-α-ionol IV	55	190	ND	50	522	ND
3,4-dihydro-3-oxo-α-ionol III	78	292	ND	48	350	ND
3-hydro-β-damascone	ND	297	62	62	793	ND
3-oxo-β-ionone	ND	1928	58	387	ND	ND
D-oxo-β-ionone	ND	ND	ND	ND	99	ND
4-oxo-β-ionol	78	291	31	1297	ND	ND
D,4-dihydro-β-ionol	ND	ND	ND	ND	244	ND
D,4-dihydro-7,8-dihydro-β-ionone	35	1398	ND	ND	50	ND
D,4-dihydro-7,8-dihydro-β-ionol (BLSH)	176	825	ND	114	2550	ND
4-oxo-7,8-dihydro-β-ionol	ND	ND	ND	ND	459	ND
D,4-dihydro-β-ionone	ND	ND	ND	ND	41	ND
D-oxo-7,8-dihydro-β-ionol	ND	192	ND	ND	ND	ND
D-oxo-β-ionone	ND	150	ND	74	290	ND
D,4-dihydro-7,8-dihydro-β-ionol (BLS)	125	305	ND	ND	950	ND
4,5-dihydro-vomifolol	ND	ND	ND	137	2450	ND
vomifolol	ND	4015	ND	551	7892	ND
TOTAL	546	9811	3862	922	21825	4585
TERPÈNES						
trans-β-ionol oxide	57	3032	ND	114	1807	ND
cis-β-ionol oxide	ND	359	ND	29	102	ND
ionol	78	3248	ND	789	29498	ND
neral	ND	ND	ND	43	531	ND
α-bisphenol	174	492	ND	85	1824	ND
geraniol = LOP-III	ND	ND	ND	ND	2254	ND
LOP-III	74	2498	ND	ND	155	ND
LOP-IIIa	ND	479	ND	48	317	ND
α-terpinol	ND	ND	ND	ND	75	ND
neral	ND	641	ND	168	3099	ND
geraniol	21	1428	ND	634	18045	ND
dol-3,7	490	14759	ND	639	13740	ND
3,7-diméthyle 1-en-3,7-diol	89	1817	ND	89	898	ND
dol-3,8 (3,7-diméthyle 1,7-diol-dien-3,8-diol)	ND	3051	ND	89	3002	ND
Mélange de dihydro-3,7-diméthyle 1,7-diol	ND	130	ND	ND	2194	ND
3,7-diméthyle 1,7-diol	ND	ND	ND	ND	275	ND
2,7-diméthyle 1-en-3,8-diol	56	1898	ND	78	1546	ND
hydro de nerol	ND	151	ND	38	850	ND
(2E,6E)-3,7-diméthyle 2,7-dien-1,8-diol	ND	10919	ND	498	8777	ND
hydro de geraniol	78	1888	ND	684	11811	ND
(2E,6E)-3,7-diméthyle 2,7-dien-1,7-diol	ND	ND	ND	78	1271	ND
(2Z)-3,7-diméthyle 2,7-dien-1,8-diol	ND	ND	ND	ND	505	ND
4-hydro-geraniol	ND	ND	ND	ND	156	ND
(2Z)-3,7-diméthyle 2-en-1,8-diol	ND	ND	ND	ND	500	ND
(2Z,6E)-3,7-diméthyle 2,8-dien-1,8-diol	ND	ND	ND	147	3002	ND
(E)-3,8-diméthyle 3,7-dien-1,8-diol (dol-3,8)	236	2908	ND	ND	ND	ND
(2E,6E)-3,7-diméthyle 2,5-dien-1,7-diol	ND	131	ND	ND	ND	ND
D,6-diméthyle 1-en-3,8-diol	ND	100	ND	ND	ND	ND
(6E)-2,8-diméthyle 1,8-dien-3,8-diol	ND	159	ND	50	1195	ND
(2E)-2,8-diméthyle 2-en-1,8-diol	ND	132	ND	32	574	ND
p-1-méthyle 3,8-diol	254	804	ND	65	584	ND
(2E,6E)-3,7-diméthyle 2,8-dien-1,8-diol	ND	30,4	ND	82	1819	ND
TOTAL	1582	49624	1790	4237	92540	27620
DÉRIVÉS PHÉNOLIQUES						
4-vinyl-guaiacol	30	191	ND	ND	ND	ND
zingéron	63	721	ND	72	950	ND
guaiacol étanol	77	544	ND	83	1310	ND
4-vinyl-2-méthyle-phenol	ND	ND	ND	33	189	ND
3,4-diméthyle-phenol	ND	ND	ND	87	326	ND
zingérol	ND	ND	ND	106	819	ND
acide dérivé	ND	ND	ND	240	504	ND
TOTAL	171	1392	841	608	3505	2388

Tableau 1 : Concentrations moyennes en terpènes et C13-norisoprénoïdes dans les raisins de Muscat Rosé et Muscat d'Alexandrie (zone de Pisqueras - Chili)

2. Des précurseurs glycosidiques dans Vitis vinifera cv. Carménère

Vitis vinifera cv Carménère est le cépage emblématique du Chili que l'on ne retrouve pas dans les autres vignobles du monde. Il est présent sur environ 10 000 ha. On pensait cette variété disparue après la crise phylloxérique. Cette variété est présente depuis longtemps au Chili mais était confondue avec le Merlot. En 1994, J.M. Boursiquot et P. Psczolkowski ont identifié qu'une grande partie des Merlot du Chili était en fait de la «Carménère», une variété ancestrale de Bordeaux, et de grande qualité.

Le Carménère possède un potentiel aromatique élevé. Une étude réalisée pendant 3 ans consécutifs dans 3 différentes vallées du Centre-Sud du Chili a permis de quantifier les précurseurs glycosidiques à maturité. Ceux-ci varient entre 4,000 et 11,000 µg/kg de raisin. La famille la plus importante est celle des C13-noriso-

prenoides, représentant 50-60 % du total des précurseurs (Fig. 3). Parmi la vingtaine de composés identifiés de cette famille, les plus abondants sont les dérivés de α-ionol (30 % du total). Les autres sont les dérivés de β-ionol, de β-ionone, et de 3-hydroxy-β-damascone, ainsi le vomifolol.

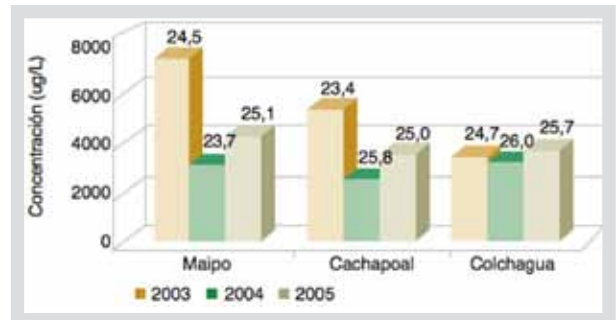


Figure 3 : Concentration en C13-norisoprénoïdes liés dans un raisin de Carménère issu de 3 vallées mesurées pendant 3 ans. Les nombres sur les histogrammes indiquent les °Brix du raisin

Afin de vérifier l'impact potentiel de ces arômes liés sur la qualité du vin durant l'élevage, nous avons simulé le devenir des précurseurs au cours d'une conservation en bouteille, en utilisant un vin modèle enrichi avec de précurseurs d'arômes extraits à partir de 3L d'un vin de Carménère.

Le vin le modèle a été stocké à 45°C durant quatre semaines ce qui équivaut à peu près à deux ans de garde dans une bouteille à une température de cave (15-17°C) (Schneider et al. 2001). Au final, nous avons quantifié par GC/MS les arômes libérés durant le processus de vieillissement accéléré. Nous avons en parallèle étudié par GC-sniffing l'impact olfactif de ces composés (Tableau n° 2). Cette technique est très puissante car elle permet de déterminer, à l'intérieur de l'univers de composés présents, quel est l'impact réel de telle ou telle molécule sur la qualité aromatique du produit final.

COMPOSÉS	Concentration µg/L	Description GC-O
C13 Norisoprenoides		
β-damasconone	40,8	Floral, fruits, menthe fraîche, herbe de suie
Vitaspiranone	50,3	Épicé, maïs, herbe, le vert
Vitaspiranone	51,4	Épicé, maïs, herbe, le vert
Vitaspiranone (trans)	15,4	Kérosène, pharmaceutique, résineux
TDN		
Acétal d'ionol ester (ionone I)	67,3	Câble, fruit
Acétal d'ionol ester (ionone II)	87,3	Herbacé, eucalyptus, floral
4,5-Dihydrovomifolol	42,9	Menthe fraîche
3-oxo-α-ionol	38,8	Amériqué, menthe de damascone, Tabaco
Résine acétal	52,1	Alphalol, herbe, douce
3-hydroxy-β-ionone + 3-oxo-β-ionone	6,2	Fruité
3-ceto-β-ionone + 3-oxo-β-ionone	5,4	—
β-ionone	21,3	—
β-ionone	12,8	Floral
Dérivé de TDN	13,7	—
TDN	8,0	Terros, humidité, herbe
Dérivé vomifolol	17,4	Fruit sec, simarouba
Dérivé α-ionone (11,33 min)	13,6	Épicé, olive de sâle
Unk 126 (43,2 min)	8,5	Narange fraîche, menthe de suie
Narange X (51,1 min)	48,2	Fruité
Narange X2 (58,1 min)	23,9	Pêche, herbe sèche
Narange X3 (64,4 min)	18,5	Herbe
TOTAL	655,8	

Tableau 2 : Concentration et description des arômes libérés par un vin modèle enrichi en précurseurs issus de Carménère et soumis à un vieillissement accéléré

Le vieillissement accéléré a entraîné une libération importante et une formation de C-13 norisoprénoïdes, de phénol volatil, de terpènes et de lactones. À l'intérieur du premier groupe il faut noter la synthèse importante de β-damasconone, de vitaspiranone (notes épicées), de 3-oxo-α-ionol, de TDN (note de kérosène), de vomifolol et de dérivés de celui-ci, ainsi que d'autres dérivés ionone et ionol. Autre aspect intéressant, l'apparition de Riesling acétal (parfum fruité), composé qui ne se trouve pas comme précurseur, mais qui proviendrait de la transformation d'un dihydro-β-ionone.

Enfin, sont apparus des norisoprénoïdes qui n'ont pu être identifiés formellement, et qui seraient responsables de certaines notes d'oranges confites, herbacées et de fruits.

3. Précurseurs-S-conjugués du Sauvignon blanc.

Les vins de Sauvignon blanc présentent des arômes caractéristiques que les dégustateurs expérimentés définissent comme poivron vert, feuille de tomate, «box tree», bourgeon de cassis, pamplemousse et fruits exotiques. Les composés responsables de ces notes de pamplemousse, de fruits exotiques et de feuille de tomate sont les thiols issus du 3-mercaptohexanol (3MH), de l'acétate de 3-mercaptohexanol (A3MH) et de la 4-méthyl-4-mercaptopentanone (4MMP) (Darriet et al., 1993; Dubourdieu et Darriet 1993; Tominaga et al., 1996 et 1998a). Le seuil olfactif de ces composés est très bas : 20 ng/L pour 3MH et 0,8 ng/L pour la 4MMP.

Le fait que le raisin Sauvignon blanc possède un goût relativement neutre, incomparable avec la complexité aromatique de ses vins, a permis de supposer la présence de précurseurs d'arômes dans le raisin, révélés ensuite durant la fermentation alcoolique. L'existence de ces précurseurs pourrait expliquer le phénomène de «retour aromatique», décrit par divers œnologues. Dans les premiers travaux de recherche, il a été supposé la présence de précurseurs glycosidiques. Cependant, Darriet (1993) a démontré que l'usage d'enzymes glycosidase ne favorisait pas la libération de 4MMP. En revanche, l'usage d'une β -liase a entraîné des résultats positifs, ce qui laisse supposer que les thiols sont liés à la cystéine (Tominaga et al. 1995).

Plus tard, Tominaga et al. (1998c) ont mis en évidence la présence des précurseurs S-conjugués à une cystéine. L'analyse de la fraction de ces précurseurs a permis d'identifier les dérivés de cystéine de la 4MMP, du 3MH et 4MMP-OH (Peyrot des Gachons et al., 2000). Plus récemment, la présence importante de précurseurs S-conjugués au glutathion a été démontrée (Peyrot des Gachons et al., 2002; Roland et al., 2010, 2011; Capone et al., 2011; Peña-Gallego et al., 2012). Ne disposant d'aucune donnée concernant les vins de Sauvignon blanc qui se produisaient au Chili, en 2005, nous avons analysé les teneurs en 4-MMP, 3-MH et Ac-MH des vins de Sauvignon blanc de 3 vignes de la vallée de Casablanca et l'un de Leyda en même temps que 3 autres vins internationaux : un de France et deux de Nouvelle-Zélande (Fig 4). Les résultats sont exprimés en unités olfactives.

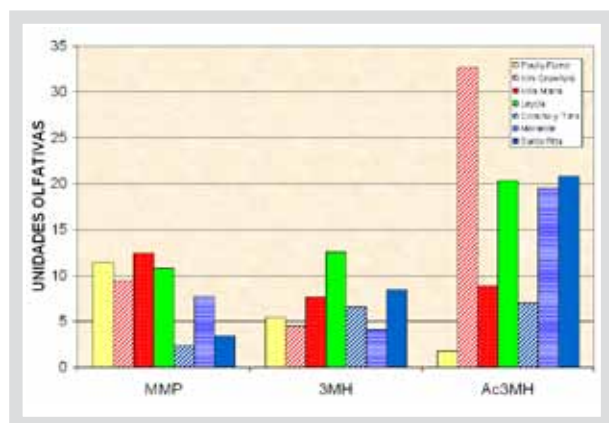


Figure 4. Unité Odeur de thiols 4MMP, 3MH et A3MH dans des vins de Sauvignon B. du Chili et internationaux

La plus grande concentration trouvée de 4MMP et A3MH coïncide avec des résultats déjà présentés et correspondant à l'un des vins néo-zélandais, alors que la plus grande concentration de 3MH est enregistrée dans le vin de la vallée de Leyda. En général, les vins chiliens ont des niveaux importants en thiols, supérieurs aux vins français et similaires aux vins néo-zélandais plus fuités et plus floraux. Concernant l'accumulation de précurseurs thiolés dans le raisin, nous n'avons suivi que le précurseur cystéinilé. Nous avons évalué l'effet du terroir (Tableau 3), de la date de la récolte (Fig. 5), du clone (Fig 6), du mode de récolte (Fig 7) et du rendement (Fig 8).

L'effet du terroir sur le potentiel aromatique du Sauvignon blanc est évident lorsque l'on compare la vallée de Casablanca (climat tempéré

et récolte plus tardive) avec la vallée de Curicó, très chaude avec de haute densité de plantation (Tableau 3). En moyenne, la vallée de Casablanca produit un raisin deux et quatre fois plus riche en précurseurs de 4MMP et de 3MH.

	Casablanca			Curicó		
	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne
P - 4MMP	240	980	600	150	770	370
P - 3-MH	170	960	400	28	270	90

Tableau 3 : Influence du terroir sur les teneurs en précurseurs de thiols dans un raisin de Sauvignon blanc. Résultats exprimés en Unités Odeur (OAV)

À l'exception du niveau de charge, la suite des résultats présentés a été obtenue dans la vallée de Casablanca.

L'effet de la date de la récolte sur le contenu en précurseurs cystéinilés a été évalué en incluant deux dates précoces, correspondant à une maturité industrielle et une maturité tardive (Figure 5). Seul le précurseur de 3-MH varie significativement avec la date de récolte, en atteignant un maximum de 21 ppb au moment d'une récolte industrielle. Le précurseur de 4MMP est relativement constant autour de 500 ppt.

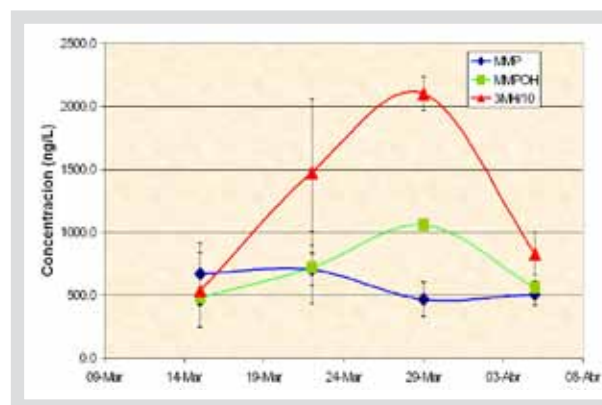


Figure 5: Evolution des précurseurs cystéinilés de thiols (clone 1 Sauvignon B.) au cours de la maturité – Vallée de Casablanca, 2005

Pendant 3 années, nous avons analysé le potentiel en précurseurs des 3 principaux clones de Sauvignon de la vallée de Casablanca, plantés en conservatoire et d'âge identique (Figure 6). Le clone 5 possède le plus grand potentiel aromatique alors que le clone 242 est significativement inférieur aux deux autres.

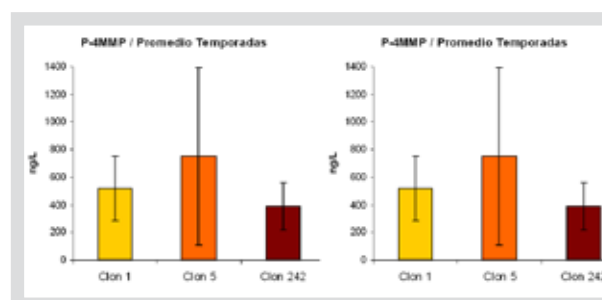


Figure 6: Influence du clone sur les teneurs en précurseurs cystéinilés de 4MMP et 3MH (moyenne des millésimes 2005, 2006 et 2007)

L'étude du type de récolte - manuel ou mécanique - a été particulièrement intéressante car son influence sur la conservation du potentiel en précurseurs était ignorée. Or le mode de récolte est aujourd'hui essentiel dans la détermination du coût de revient et donc du niveau de compétitivité des entreprises. Dans les deux cas, un échantillon initial a été prélevé au vignoble le matin du jour de la récolte, et un échantillon final a été réalisé au quai de réception, directement dans le camion ayant transporté les raisins, lors de la pesée. Dans le cas de la récolte mécanique, on enregistre une perte significative de 55 % du précurseur P-4MMP et de 30 % du précurseur P-3MH (Figure

7) par rapport au prélèvement réalisé au vignoble. En revanche, pour la récolte manuelle, cette perte est moindre : - 14 % de P-4MMP et -8 % de P-3MH.

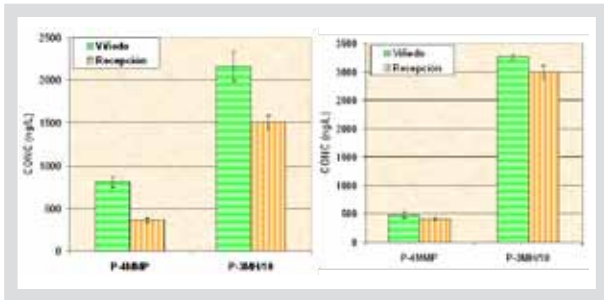


Figure 7: Incidence du mode de récolte (manuel/mécanique) sur le potentiel aromatique de Sauvignon B.

L'étude de l'influence du rendement (18 et 12 tonnes/ha) sur le potentiel aromatique des raisins de Sauvignon blanc, réalisée dans la vallée de Curicó (Fig. 8), montre une augmentation de 13 % des teneurs en P-4MMP, de 52 % de P-3MH et de 33 % de P-BMT (précurseur arômes « minéral »), lorsque le niveau de charge diminue de 35 %. Il faut mentionner que les concentrations obtenues dans cette étude ont été particulièrement basses.

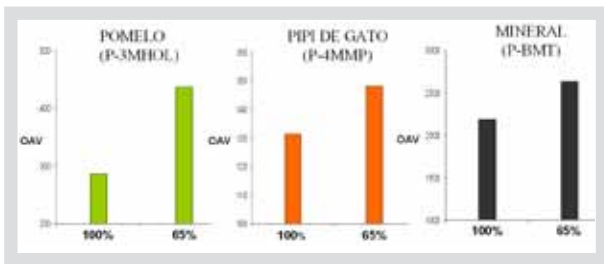


Figure 8 : L'Effet du niveau de la charge sur le contenu de précurseurs dans un raisin Sauvignon blanc de la vallée de Curicó un (2009)

Conclusion

En conclusion, nous pouvons affirmer qu'il existe un grand nombre de facteurs au vignoble susceptibles d'influencer les teneurs en précurseurs cystéinylés des raisins de Sauvignon Blanc. Cependant, il est important de rappeler que le ratio de transformation des précurseurs de thiols liés du raisin en thiols libres dans le vin est très bas, en général inférieur à 10%. Par conséquent, l'étude du devenir des précurseurs durant les étapes préfermentaires et au cours de la fermentation alcoolique est prépondérante pour la qualité finale des vins de Sauvignon Blanc et leur maîtrise certainement plus importante que la recherche d'un niveau maximum de précurseurs au vignoble.

Remerciements

Remerciement. Au Dr Claude Bayonove, INRA Montpellier, qui nous a introduits dans le monde fascinant des arômes et a eu la générosité de guider nos premiers pas. A Antonio Ibacache, INIA Sérénade, pour sa collaboration généreuse dans l'étude des variétés de muscats au Chili. A Andrea Belancic, qui a réalisé une grande partie du travail initial. A Patricio Azocar, de Capel, pour son appui constant. A l'œnologue Pablo Morandé pour son appui constant et sa motivation dans les études du Sauvignon blanc de la vallée de Casablanca. Et très spécialement à toute l'équipe du Centre des arômes et des goûts, María Inés Espinoza, Lenka Torres, Juan Pablo Maldonado, Marcial Gajardo et Francisco Astorga, tout comme Gerard Casaubon et Rosa Mella, par leur enthousiasme et le travail excellent analytique et sensoriel réalisé. Finalement, à tous les élèves qui ont consacré beaucoup de temps et d'efforts pour réaliser avec enthousiasme les travaux demandés.



IFV

SERVICES

Nous accompagnons
les entreprises
de la filière viti-vinicole
dans leurs projets innovants

Sélection
et identification
génétiques

Analyses Virus

Profil des vins
et composés d'arômes

Innovation
en œnologie

Santé
de la vigne



Contactez notre service : 05 63 33 62 62, ifvservices@vignevin.com
Retrouvez toute l'offre d'IFV Services sur www.vignevin.com

Le vieillissement prématuré de l'arôme des vins rouges : identification de nouveaux marqueurs

Pr. Denis Dubourdieu¹, Alexandre Pons² et Valérie Lavigne²

¹Faculté d'œnologie Institut des Sciences de la Vigne et du Vin de l'Université de Bordeaux

²Chercheurs pour la Tonnellerie Seguin-Moreau, détachés à l'I.S.V.V

Email : denis.dubourdieu@u-bordeaux2.fr

Introduction

La qualité des grands vins rouges est intimement liée à leur aptitude au vieillissement, c'est-à-dire au développement de leur personnalité aromatique au cours de leur conservation en bouteille ; le temps y révèle le goût inimitable de l'origine. Certes les vins rouges sont moins sensibles à l'oxydation que les vins blancs mais ils ne sont pas pour autant épargnés par le vieillissement prématuré. Le premo des vins rouges se caractérise par des arômes de pruneau, de fruits cuits et de figue séchée souvent associés à une évolution anormalement rapide de la couleur. Il peut se manifester dans les moûts et les vins issus de raisins sur mûris ou dans les vins au cours de l'élevage et de la conservation en bouteille.

1. Identification de marqueurs du vieillissement defectueux de l'arôme des vins rouges

Notre démarche pour étudier le vieillissement prématuré de l'arôme des vins rouges (premo) est comparable à celle mise en œuvre lors de nos travaux concernant ce défaut dans les vins blancs : recherche par couplage chromatographie en phase gazeuse – olfactométrie (GC-DO) de zones odorantes caractéristiques dans des aromagrammes, identification des molécules associées à ces zones odorantes, puis détermination de leurs teneurs et seuils de perception dans les vins afin d'étudier leur contribution à ces arômes spécifiques.

1. 1 Mise en évidence de zones odorantes évoquant le fruit cuit, le pruneau ou la figue dans des aromagrammes réalisés à partir d'extraits de vins rouges « premo », de fruits séchés, ou de vins rouges issus de raisins passerillés.

Les aromagrammes obtenus à partir d'extraits organiques de vins rouges marqués par des arômes de vieillissement présentent deux zones odorantes caractéristiques. La première, Z01, évoque nettement le pruneau, l'arôme de Z02 est plus proche du fruit cuit (Tableau 1).

Ces 2 zones odorantes identifiées dans les vins, sont également retrouvées dans les extraits de pruneau. On peut ainsi imaginer que les mêmes molécules participent à l'arôme des vins rouges premo et à celui du pruneau. Le descripteur pruneau pour les vins rouges prématurément vieillis est donc parfaitement pertinent.

De même, les aromagrammes de vins issus de raisins passerillés présentent les deux zones odorantes des vins prématurément vieillis. A la dégustation, ces vins présentent des notes de pruneau intenses. Il semble que l'état de maturité du raisin ait une incidence sur l'apparition de ce défaut dans les vins rouges. Les vins issus de raisins flétris ou sur mûris peuvent d'ailleurs manifester très tôt une évolution prématurée de leur arôme.

Certaines pratiques œnologiques accusent ces arômes particuliers des vins rouges. L'utilisation excessive de bois neufs, de faibles teneurs en dioxyde de soufre libre associées à des pH élevés par exemple, favorisent les réactions d'oxydation dans les vins et le développement des arômes de fruits cuits et de pruneau.

Temps de rétention	IK	Extrait d'un vin rouge témoin	Extrait de vin rouge présentant un arôme de vieillissement oxydatif
21,42	1411	vinaigre	vinaigre
21,80	1430	légume, soupe	soupe, pomme de terre bouillie
24,04	1493		papier
27,52	1552	acide gras	bouillon légume
29,00	1534	pieds sales	pieds sales
30,25	1558		floral
30,89	1588	fumé léger	rance
32,63	1736	rance	légume cuit
32,88	1747		pruneau Z01
33,07	1747	légume cuit	rance
34,06	1776	sueur	floral
36,55	1790		rance
36,42	1841	fruits cuits, compote de pomme	fruits cuits, compote de pomme
40,26	1951	rose	rose
43,07	2031	vlandé	rance
43,44	2041		fruits cuits Z02

Tableau 1: Comparaison des aromagrammes obtenus à partir d'extraits organiques de vins rouges marqués ou non par une odeur de pruneau

1. 2 1.2 Incidence de l'oxygène sur la formation des zones odorantes caractéristiques de l'arôme de pruneau

Nous avons pu vérifier au laboratoire le rôle de l'oxygène dans la formation des composés responsables des arômes de vieillissement prématuré des vins rouges.

Un même vin rouge exempt de tout défaut d'oxydation à la dégustation, est réparti en deux lots (A et B). Le lot A est extrait directement par des solvants organiques. Le lot B, est placé sous agitation dans un erlenmeyer ouvert, c'est à dire en présence d'oxygène. Après quinze jours, un extrait organique du lot B est réalisé. Les échantillons sont injectés en CG-O.

Après quinze jours, l'arôme du vin rouge conservé en présence d'oxygène est nettement marqué par des odeurs rappelant les fruits cuits et le pruneau. Les zones odorantes retrouvées dans les aromagrammes des lots A et B sont présentées dans le Tableau 2. Z01 et Z02 apparaissent en présence d'oxygène.

	Témoin (Lot A)	Témoin + O2 (Lot B)
Z01	-	+
Z02	-	+

- : absence ; + : présence

Tableau 2: Incidence d'un traitement oxydatif sur l'apparition des zones odorantes d'intérêts dans les vins rouges

2. Identification des composés associés aux zones odorantes Z01 et Z02

2.1 Identification du composé associé à Z02

Le composé responsable de l'arôme perçu dans la seconde zone odorante (Z02) a pu être identifié à la γ -nonalactone (figure 1).

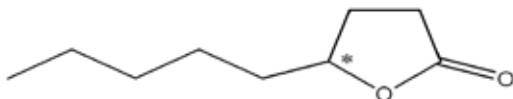


Figure 1 : Structure de la γ -nonalactone

La γ -nonalactone participe à l'arôme de nombreux fruits comme l'abricot (Nitz & Kollmannsberger, 1993; Tang & Jennings, 1968), la pêche (Egel et al., 1988) ou encore la prune (Ismail et al., 1981). Dosées pour la première fois dans les vins par Nakamura (1988), les teneurs rencontrées varient de quelques $\mu\text{g/L}$ à plus de 40 $\mu\text{g/L}$. Cette lactone se retrouve aussi à des teneurs variables (20-90 $\mu\text{g/L}$) dans les vieux Vins Doux Naturels (Cutzach et al., 1998b). Enfin, elle est un marqueur aromatique important du vieillissement des bières (Gijs et al., 2002).

Son origine dans les vins est encore mal connue. En revanche, sa biosynthèse dans les fruits serait associée à l'oxydation poussée de certains acides gras insaturés comme l'acide linoléique (Tressl et al., 1978). Le seuil de perception de la γ -nonalactone en solution synthétique est de 25 $\mu\text{g/L}$, et de 60 $\mu\text{g/L}$ dans les vins rouges.

2.1.1 Incidence des phénomènes de sur maturation sur la teneur en γ -nonalactone des vins rouges

Comme le soulignait déjà Riberau-Gayon (1964) dans la première version du traité d'œnologie, « il est très difficile d'adopter une définition rigoureuse de l'état de maturité du raisin. Tout le monde a la notion de raisins mûrs, mais la maturité n'est pas un caractère absolu. Il n'y a pas un état physiologique limite, définitif, facile à définir, mais il y a des degrés dans la maturité ».

Le vin issu de ces raisins flétris est très marqué par les arômes de pruneau et de figue. Il nous a semblé important de vérifier la contribution de la γ -nonalactone à la perception de cet arôme dans les vins issus de raisins dits « flétris ». Les vins analysés sont issus de raisins de cépage Merlot provenant de parcelles situées dans les appellations Saint-Emilion (SE) et Bordeaux (Bx). Les grappes sur mûries ou non, sont collectées séparément sur les deux parcelles étudiées.

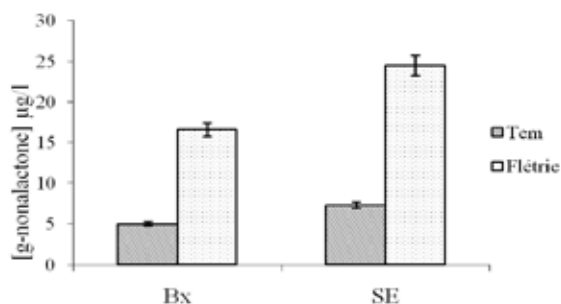


Figure 2: Teneurs en γ -nonalactone de vins issus de raisins flétris ou non

Quelle que soit l'origine des raisins (Bx, SE), les raisins flétris renferment trois fois plus de γ -nonalactone que ceux n'ayant pas subi de sur maturation (figure 2). Cependant, les teneurs retrouvées dans ces différents échantillons sont inférieures au seuil de perception de ce composé (27 $\mu\text{g/L}$). Ainsi, la γ -nonalactone ne contribue pas à l'arôme

oxydatif perçu dans les vins analysés. On peut cependant imaginer que les phénomènes de sur maturation, associés à la conservation de ce type de vin en barriques puissent générer des teneurs en γ -nonalactone supérieures à son seuil de perception.

Nous montrons pour la première fois que la teneur en γ -nonalactone des vins est corrélée aux phénomènes de sur maturation subis par le raisin dont ils sont issus.

2.1.2 Teneurs en γ -nonalactone d'un vin rouge élevé en barriques

Un vin rouge de Pessac Léognan est prélevé au cours de son élevage en barriques. La γ -nonalactone est dosée dans les échantillons prélevés en barrique neuve, de 1 vin, et de 2 vins après 6 mois d'élevage. Les barriques fabriquées à partir de chênes français, proviennent toutes du même tonnelier (Seguin Moreau, Merpins). Chaque modalité est analysée à deux reprises.

L'incidence de l'élevage en barriques sur la teneur en γ -nonalactone du vin est présentée à la Figure 3. Après 6 mois de conservation, elle avoisine 20 $\mu\text{g/L}$ dans la modalité élevée en barriques neuves. Cette teneur est toutefois inférieure au seuil de perception (27 $\mu\text{g/L}$). Les teneurs en γ -nonalactone retrouvées dans les vins conservés en barriques usagées (1 vin et 2 vins) sont plus faibles.

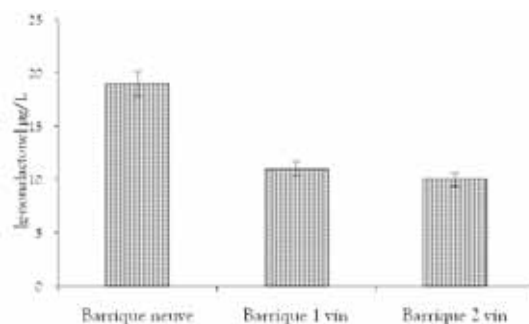


Figure 2: Teneurs en γ -nonalactone d'un même vin rouge après 6 mois d'élevage en barriques neuves ou usagées

Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer les différences observées sur les teneurs en γ -nonalactone.

La γ -nonalactone peut provenir de la thermodégradation de la lignine lors de l'étape de chauffe du bois (Nishimura et al., 1983). Ce composé cédé par le bois dans le vin sera en quantité d'autant plus faible que le fût est usagé. On peut également imaginer que la dégradation oxydative du ou des précurseurs de la γ -nonalactone dans les vins soit accentuée par l'élevage en fûts neufs. En effet, la manifestation des phénomènes oxydatifs lors d'un élevage en barriques tient à l'action synergique de deux phénomènes connus : d'une part la pénétration d'oxygène au travers de la barrique (Moutounet et al., 1994; Riberau-Gayon, 1933; Vivas & Glories, 1997) et la dissolution en plus ou moins grande quantité d'ellagitanins (Riberau-Gayon et al., 1998) du bois, catalysant les réactions d'oxydation.

L'utilisation de fûts usagés, moins riches en ellagitanins limite ces phénomènes. Dans ces conditions, l'apport de bois et la dissolution d'oxygène deviennent moins importants (Riberau-Gayon et al., 1976). On comprend ainsi que la teneur en γ -nonalactone des vins soit plus faible en fûts usagés.

2.2 Identification du composé associé à Z01:

L'analyse d'extraits organiques de vins rouges prématurément vieillis par HPLC puis couplage MDGC-MS (Pons, 2006), a permis d'identifier le composé associé à Z01 à la 3-méthyl-2,4-nonanedione (MND) (Pons et al., 2008) (Figure 4).

La MND, ainsi identifiée pour la première fois dans les vins, a été décrite dans l'huile de soja (Guth, 1989), le persil (Masanetz, C, 1998) et les épinards (Masanetz, C, 1998), ainsi que dans le thé vert (Guth, 1993).

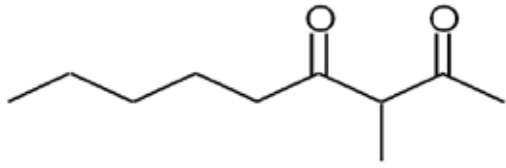


Figure 4 : Structure de la 3-méthyl-2,4-nonanedione

Guth (1991), a identifié certains acides gras furaniques (10,13-epoxy-11,12-dimethyloctadeca-10,12-dienoic acid; 12,15-epoxy-13,14-dimethyleicosa-12,14-dienoic acid) comme précurseurs de ce composé dans l'huile de soja. L'origine de la MND dans les vins rouges demeure inconnue à ce jour. L'arôme de ce composé varie selon la concentration. Il rappelle l'anis et le foin à forte concentration et évoque très nettement le pruneau lorsqu'il est dilué.

Son seuil perception en solution hydro-alcoolique est de 16 ng/L. Il est de 63 ng/L dans un vin rouge.

2.2.1 Dosage de la MND dans les vins rouges

La mise au point d'une méthode de dosage de ce composé dans les moûts et les vins (Pons et al., 2011) nous a permis d'étudier la contribution de la MND à l'arôme de vieillissement prématuré des vins rouges.

Nous présentons ici, à titre d'exemple, les dosages réalisés sur plusieurs millésimes d'un même cru. Les résultats montrent clairement l'impact organoleptique de la MND (Tableau III). Les teneurs les plus importantes sont retrouvées dans les millésimes les plus anciens alors que les vins les plus jeunes en sont dépourvus. Les concentrations moyennes sont d'une centaine de ng/L et peuvent dépasser 330 ng/L pour le millésime 1986, par exemple. Ces valeurs sont nettement supérieures au seuil de perception de ce composé.

Millésimes	MND (ng/L)	Indice aromatique
1982	155,2	9,7
1983	225,1	14
1984	23,2	1,5
1984	244,2	15,3
1985	140,5	8,8
1986	330,1	20,6
1991	109,3	6,8
1996	88,9	5,5
1999	54,7	3,4
2000	< 3	< 1

Tableau III : Exemples des teneurs en MND rencontrées dans quelques vins issus d'un cru de l'appellation Pessac-Léognan

Les teneurs en MND retrouvées dans les vins sont bien corrélées à l'intensité du caractère pruneau perçu par les dégustateurs.

Nous avons d'ailleurs pu vérifier, (résultats non présentés) qu'aucun vin non premoxy ne présente de teneur en MND supérieure au seuil de perception.

Nous montrons également que les teneurs en MND du premier et du second vin d'un même cru sur plusieurs millésimes sont peu différentes dans les premières années de conservation en bouteille ; elles augmentent ensuite plus rapidement dans le second vin que dans le premier qui semble moins prédisposé à développer des nuances pruneaux en bouteille (figure 5). Ainsi, le premier vin vieillit plus lentement, il est plus résistant à l'oxydation. Evidemment, les lots qui constituent le premier vin (meilleurs terroirs, vieilles vignes, ...) ont été choisis pour leur aptitude supposée à bien vieillir. Le dosage de la MND permet de valider analytiquement la sélection réalisée par la dégustation.

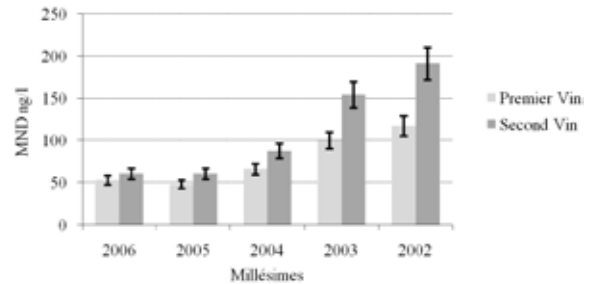


Figure 5 : Aptitude au vieillissement des vins et dosage de la MND

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

Nous avons montré que l'oxydation poussée d'un vin rouge conduit à l'apparition de ZO1. Le dosage de la MND dans un même vin rouge, saturé ou non en oxygène (7mg/L dissous), nous a permis de confirmer ce résultat (Figure 6). L'oxygène dissous est consommé en 24 heures. Après 8 jours, la teneur en MND du vin oxygéné est trois fois supérieure à celle du vin témoin. Elle dépasse le seuil de perception de ce composé.

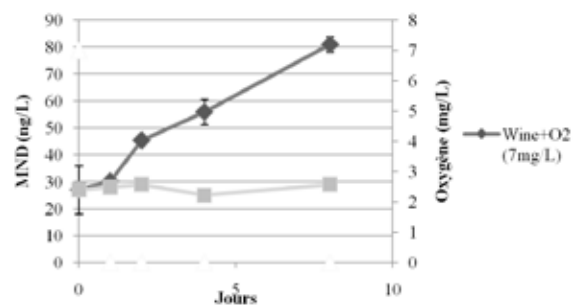


Figure 6 : Incidence de l'oxygène sur la formation de MND dans les vins

Conclusion

En conclusion, nous identifions dans ce travail deux bons marqueurs du vieillissement prématuré de l'arôme des vins rouges : la γ -nonalactone et la 3-méthyl-2,4 nonanedione (MND). Ce dernier composé est dosé pour la première fois dans les vins. Les teneurs en γ -nonalactone retrouvées dans les vins conservés en bouteilles sont rarement supérieures au seuil de perception. La MND en revanche, est présente dans les vins rouges prématurément vieillis à des teneurs supérieures au seuil de perception. Elle participe donc directement à leur caractère pruneau. Les concentrations dans les vins en ces 2 composés sont influencées par la sur maturation du raisin et l'oxydation des vins. Des travaux en cours permettront de préciser l'incidence de ces deux paramètres sur la manifestation du vieillissement prématuré des vins rouges.

Références bibliographiques

- Cutzach, I., Chatonnet, P. & Dubourdieu, D. (1998b). Etude sur l'arôme des vins doux naturels non muscatés. *J Int Sci Vigne Vin* 32, 99-110.
- Egel, K. H., Flath, R. A., Buttery, R. G., Mon, T. R., Ramming, D. W. & Teranishi, R. (1988). Investigation of volatile constituents in nectarines. 1. Analytical and sensory characterisation of aroma components in some nectarine cultivars. *J Agric Food Chem* 36, 549-553.

Gijs, L., Chevance, F., Jerkovic, V. & Collin, S. (2002). How low pH can intensify beta-damascenone and dimethyl trisulfide production through beer aging. *J Agric Food Chem* 50, 5612-5616.

Guth, H.; Grosch, W., 3-methyl-2,4-nonanedione an intense odour compound formed during flavour reversion of soya-bean oil. *Fat Sci. Technol.* 1989, 91, 225-230.

Guth, H.; Grosch, W., Detection of Furanoid Fatty Acids in Soya-Bean Oil - Cause for the Light-Induced Off-Flavour. *Fat Sci. Technol.* 1991, 93, (7), 249-255.

Guth, H.; Grosch, W., Identification of potent odorants in static headspace samples of green and black tea powders on the basis of aroma extract dilution analysis (AEDA). *Flav. Frag. J.* 1993, 8, 173-178.

Masanetz, C.; Grosch, W., Hay-like off-flavour of dry parsley. *Z. Lebensm. Unters. Frosch.* 1998, 206, (2), 114-120.

Masanetz, C.; Guth, H.; Grosch, W., Fishy and hay-like off-flavours of dry spinach. *Z. Lebensm. Unters. Frosch.* 1998, 206, (2), 108-113.

Moutounet, M., Saint-Pierre, B., Micallef, J. P. & Sarris, J. (1994). Causes et conséquences de micro-déformation des barriques au cours de l'élevage des vins. *Rev Fr Oenol* 74, 34-39.

Nitz, S. & Kollmannsberger, H. (1993). Changes in flavour composition during thermal concentration of apricot purée. *Z. Lebensm. Unters. Frosch* 197, 541-545.

Nishimura, K., Ohnishi, M., Masuda, M., Koga, K. & Matsuyama, R. (1983). Reactions of wood components during maturation. In *Flavour of distilled beverages: origin and development*, pp. 241-255. Edited by J. R. Pigott. Chichester: Ellis Horwood.

Pons, A. Recherches l'arôme de vieillissement prématuré des vins. Université Victor Segalen Bordeaux II, Bordeaux, 2006.

Pons, A., Lavigne V., Frérot E., Darriet P., Dubourdiou D. (2008). Identification of Volatile Compounds Responsible for Prune Aroma in Prematurely Aged Red Wines. *J. Agric. Food Chem.* 56: 5285-5290.

Pons, A., Lavigne V., Darriet P., Dubourdiou D., (2011). Determination of 3-methyl-2,4-nonanedione in red wines using methanol chemical ionization ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218, Issue 39, 7023-7030.

Ribereau-Gayon, J. (1933). Dissolution d'oxygène dans les vins. In *Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins*. Edited by Delmas. Bordeaux.

Ribereau-Gayon, J. & Peynaud, E. (1964). *Traité d'Oenologie*: Librairie Polytechnique Béranger.

Ribereau-Gayon, J., Peynaud, E., Ribereau-Gayon, P. & Sudraud, P. (1976). *Vieillesse des vins: conservation en fûts de bois*. In *Sciences et Techniques du vin*. Edited by Dunod. Paris.

Ribereau-Gayon, P., Dubourdiou, D., Lonveau, A. & Maujean, A. (1998). *Traité d'Oenologie*. Paris.

Tang, C. S. & Jennings, W. G. (1968). Lactonic compounds of apricot. *J Agric Food Chem* 16, 252-254

Tressl, R., Apetz, M., Arrieta, R. & Grunewald, K. G. (1978). Formation of lactones and terpenoids by microorganisms. In *Flavor of food and beverages*, pp. 145-148. Edited by G. Charalambous & G. E. Inglett. New York: Academic press.

Vivas, N. & Glories, Y. (1997). Modélisation et calcul du bilan des apports d'oxygène au cours de l'élevage des vins rouges. *Prog Agric Vitic* 114, 315-316.

VOTRE CONSEIL EN FILTRATION LE PARTENAIRE DES GRANDS VINS

MILLIPORE Distributeur régional
MILLIPORE

Neutralité et Sécurité

- Gamme de cartouches de 20µm à la stabilisation microbienne.

CLARIGARD® : la réponse aux contaminations de BRETTANOMYCES.

- Grande neutralité organoleptique.
- Fini les pertes en vin.
- Economies substantielles.

Fabrique et loue des palettes



Hygiatech

Hygiatech : BP53 - 33360 LATRESNE - Tél : 05 56 20 17 02 - Fax : 09 70 32 52 55 E-mail : hygiatech@wanadoo.fr

EXACT

L A B O R A T O I R E

Caractérisation de vos matières premières
Valorisation de vos produits
Veille stratégique et normative
Formation
Qualité et Sécurité alimentaire
Arômes et défauts sensoriels
Contaminants chimiques
Conseil et suivi personnalisés
Réactivité et Fiabilité






Accréditation N° 1-2201
Portée disponible sur www.cofrac.fr



69, Rue Lacreteille - 71000 MÂCON | FRANCE
Tél. +33 (0)3 85 20 93 25 - Fax. +33 (0)3 85 20 93 26
laboexact@wanadoo.fr - www.labo-exact.com

Principales acquisitions sur le potentiel aromatique des quatre cépages étudiés

Ricardo López¹, Olivier Geffroy², Elisa Gracia-Moreno¹, Julian Zapata¹, Vicente Ferreira¹, Eric Serrano², Juan Cacho¹

¹Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología. Universidad de Zaragoza, ZARAGOZA, Espagne

²Institut Français de la Vigne et du Vin Pôle Sud-Ouest, LISLE SUR TARN

Email : riclopez@unizar.es

Introduction

Les raisins renferment de nombreux composés présents sous la forme de précurseurs glycosidiques et cystéinylés ^[1]. La majorité de cet ensemble de précurseurs est transmis au vin, sans être altéré, via la fermentation alcoolique, ^[2, 3]. Ce pool de composé constitue un réservoir important d'arômes libérables après hydrolyse acide et/ou réarrangement moléculaire ^[4, 5]. Au cours du vieillissement, les composés libérés viendront enrichir le profil sensoriel du vin (dans quelques rares cas l'appauvrir) ou remplacer les composés dégradés jusqu'à épuisement de ce réservoir. Ces phénomènes jouent un rôle important dans l'évolution aromatique du vin ^[6, 7]. En dehors de quelques variétés spécifiques ^[5, 8, 9] les fractions de précurseurs glycosidiques ne sont pas retrouvées à des concentrations suffisamment élevées pour posséder individuellement un impact sensoriel. Ils fournissent cependant une grande variété de composés appartenant aux familles des terpénols, norisoprénoides, benzénoides, γ -lactones, phénols volatils et dérivés de la vanilline qui, tous ensemble, contribuent de manière significative aux notes sucrées et florales de vins ^[10]. La β -damascénone mérite une mention spéciale puisqu'elle joue un rôle essentiel dans la perception des notes fruitées des vins ^[11, 12].

Les cinétiques d'hydrolyse dépendent essentiellement de la structure de l'aglycone et de son point de glycosylation ^[13]. Avant de former la molécule aromatique proprement dite, certains des aglycones libérés doivent subir une série de transformations chimiques catalysées en milieu acide. Ceci est particulièrement marquant dans le cas des norisoprénoides ^[5]. Ces phénomènes d'hydrolyse coexistent avec d'autres processus de dégradation ou de combinaisons moléculaires ^[14]. Les tendances généralement observées sont caractérisées par une première phase d'augmentation de ces composés dans le vin et sont ensuite suivies, après avoir atteint un pic, d'une phase de diminution. Il existe de grandes différences de comportement entre les composés en fonction de leur stabilité dans le vin et de la facilité d'hydrolyse de leurs précurseurs.

Les dernières découvertes dans le domaine de la formation des arômes suggèrent que certains composés associés au caractère variétal font partie intégrante du métabolisme de la levure et ne sont pas uniquement dépendant d'un processus hydrolytique, comme on le pensait auparavant ^[10]. La levure par exemple, est ainsi capable de synthétiser des monoterpènes même en l'absence de précurseurs du raisin ^[15]. La souche de levure a également une influence sur la libération des arômes variétaux libérés à partir de leurs précurseurs. C'est notamment le cas des norisoprénoides et des monoterpènes ^[16].

Pour les 4 variétés étudiées dans le cadre du projet VINAROMAS, cet article présente les teneurs en précurseurs glycosidiques et en autres précurseurs aromatiques mesurés sur raisins. Il comprend également des observations sur l'influence de la date de récolte sur les arômes variétaux des vins.

1. Protocole expérimental

1.1 Analyses des précurseurs dans les raisins

Echantillons analysés : les raisins de Grenache et de Carignan utilisés ont été récoltés à la main dans le vignoble espagnol de Cariñena (DO). Ceux de Fer Servadou et de Gros Manseng proviennent respectivement des vignobles de Gaillac et des Côtes de Gascogne en France. La récolte a été réalisée à deux dates distinctes sauf pour le Gros Manseng. La première date intervient 7-10 jours avant la maturité phénolique, la seconde au moment de la maturité phénolique. Après récolte, les raisins sont conservés à -30°C au laboratoire jusqu'au moment de l'analyse.

Préparation de l'extrait de précurseurs : l'isolement et l'hydrolyse des précurseurs aromatiques sont réalisés selon la méthode développée dans notre laboratoire ^[10]. En résumé, les précurseurs glycosidiques sont isolés des moûts et des pellicules par une extraction en phase solide. Ensuite, la fraction de précurseurs isolés est hydrolysée par hydrolyse acide (pH 2.5, 100°C , 1 h).

Analyses des arômes libérés : ces analyses sont effectuées par GC-MS selon la méthode ^[10].

1.2 Analyses des composés volatiles dans les vins

Echantillons analysés : les vins analysés ont été élaborés à partir des raisins mentionnés dans le paragraphe précédent. Plusieurs techniques de macération ont été mises en œuvre, mais les résultats présentés ici se limiteront à ceux des vins témoin fermentés pendant 8 jours à 25°C selon le protocole standard de l'IFV Sud-Ouest.

Analyses des composés volatiles : 4 méthodes différentes ont été utilisées. Pour les composés dits majoritaires (concentrations en mg/l), une micro-extraction liquide-liquide et une analyse GC-FID selon la méthode ^[17] a été mise en œuvre. Pour les composés minoritaires (concentrations en $\mu\text{g/l}$ et ng/l), les analyses ont été réalisées après extraction en phase solide et GC-MS selon la méthode ^[18]. En ce qui concerne les alkylmethoxypyrazines la méthode ^[19] a été utilisée. La méthode ^[20] a été mise en œuvre pour les thiols polyfonctionnels.

2. Teneurs en précurseurs glycosidiques des raisins

Au cours de ce travail réalisé sur trois millésimes et quatre cépages, les précurseurs glycosidiques ont été isolés puis soumis à une hydrolyse en milieu acide. Les niveaux d'arômes libérés sont cohérents étant donné que les quatre cépages étudiés ne sont pas connus comme étant « muscaté ». Certains écarts peuvent être observés entre les cépages, malgré les différences attendues entre les dates de récolte.

Les terpénols sont les composés aromatiques, libérés à partir de précurseurs, les plus connus en œnologie. Leur contribution sensorielle a longtemps été limitée aux variétés muscatées mais on sait

aujourd'hui que même s'ils n'ont pas d'impact direct sur les variétés neutres, ils contribuent aux notes douces et florales [10]. Parmi les variétés étudiées, le Grenache a montré des niveaux supérieurs en terpénols (principalement en linalol, en α -terpinéol et leurs dérivés) en 2010. Ces différences n'ont pas pu être mises en évidence pour les autres millésimes sur ce cépage. Afin de simplifier l'interprétation des résultats, il est possible de considérer la valeur de 20 mg / kg comme seuil à partir duquel les terpénols, lorsqu'ils sont complètement hydrolysés, possèdent un impact subtil sur l'arôme du vin. En 2009 et 2010 sur Fer Servadou et en 2010 pour le Grenache, les précurseurs étaient présents potentiellement en concentrations suffisantes afin de contribuer aux notes florales des vins.

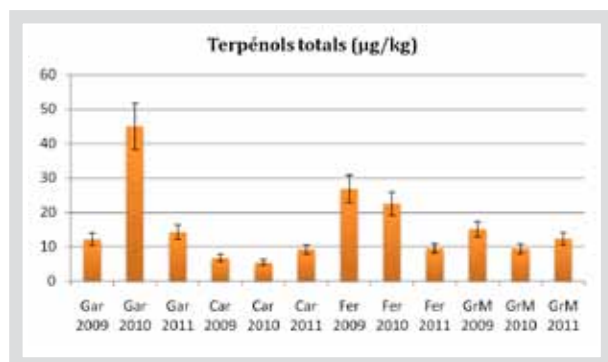


Figure 1 : concentrations en terpénols totaux libérés par hydrolyse dans les variétés étudiées (Gar=Grenache, Car=Carignan, Fer=Fer Servadou, GrM=Gros Manseng)

Dans la famille des dérivés de la vanilline, les composés suivants ont été étudiés : vanilline, vanillate de méthyle et d'éthyle, acéto-vanillone, zingéron, syringaldéhyde et acétosyringone. Il s'agit de composés dont la présence en quantités importantes dans les vins est plus imputable à l'extraction à partir du bois pendant l'élevage, qu'à une libération par hydrolyse à partir des précurseurs du raisin. Cependant, même sans élevage sous bois, ces composés peuvent posséder un impact subtil sur l'arôme des vins. La figure 2 présente les concentrations en dérivés de la vanilline libérées par hydrolyse acide à partir des précurseurs isolés dans les raisins. Le cépage Grenache se démarque clairement des autres variétés en 2009 et en 2010, même si les concentrations retrouvées sont éloignées du seuil de perception de 900 µg/l.

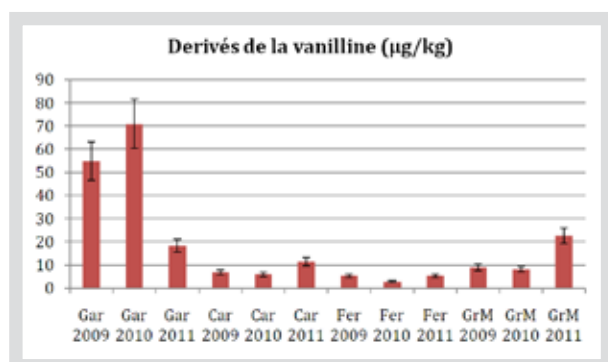


Figure 2 : concentrations en dérivés de la vanilline libérés par hydrolyse dans les variétés étudiées

Avec les terpénols, les norisoprénoïdes sont les composés aromatiques libérés par hydrolyse les plus étudiés. Cette famille inclue des composés possédant un impact majeur sur l'arôme des vins comme la β -damascenone et la β -ionone. Il a été démontré que ces composés possédaient un rôle exhausteur des notes fruitées fermentaires. A la différence des composés précédents, ils sont issus uniquement des précurseurs du raisin [21]. La figure 3 présente la somme de ces composés dans les variétés étudiées. Il est utile de préciser que 95% des quantités mentionnées correspondent à la β -damascenone. Sur cette famille de composés, d'importantes variations peuvent être mises en évidence en fonction des millésimes. Pour tous les cépages, des teneurs supérieures ont été observées en 2011. Les raisins de

Fer Servadou sont ceux qui présentent le réservoir le plus faible en ces composés.

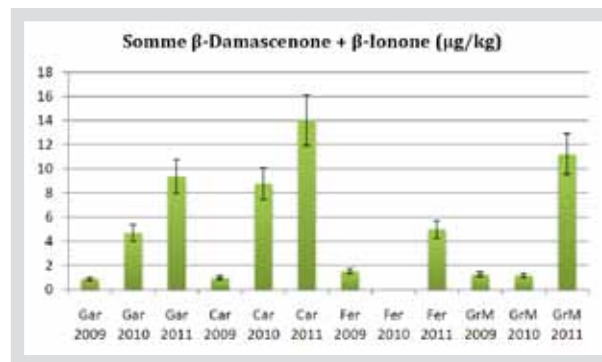


Figure 3 : concentrations en β -damascenone et en β -ionone libérés par hydrolyse dans les variétés étudiées

3. Différences aromatiques observées sur les vins témoin

A partir des raisins récoltés au cours des trois années d'étude, plusieurs itinéraires de vinification ont été mis en œuvre. Afin de pouvoir observer les différences aromatiques entre cépages, les résultats présentés sont extraits uniquement des vins témoin élaborés selon le protocole de vinification standard de l'IFV Sud-Ouest (macération de 8 jours à 25°C). Comme précédemment mentionné dans l'introduction, l'arôme variétal proprement dit fait référence aux composés libérés par hydrolyse de précurseurs (glycosidique et cystéinil) présents dans le raisin. D'autres composés aromatiques, dont la formation dépend du métabolisme des acides aminés, sont également impactés par le cépage.

La β -damascenone est probablement l'un des composés d'origine variétale possédant l'impact le plus fort sur l'arôme des vins élaborés à partir de variétés dites neutres. Comme nous l'avons déjà évoqué, ce composé possède un rôle exhausteur du fruité même si les dégustateurs ne sont pas conscients de sa présence. La figure 4 représente les concentrations retrouvées dans les vins témoin par année et par variété. Par rapport aux analyses réalisées sur raisins, le millésime possède une importance moindre. En moyenne, des teneurs supérieures sont observées dans les vins de Grenache et Carignan. Des études réalisées précédemment sur des vins de Grenache, de Merlot et de Cabernet Sauvignon n'ont pas mis en évidence des différences de concentrations en β -damascenone en fonction du cépage [22]. Ainsi, les différences observées dans les vins du projet VINAROMAS sont vraisemblablement imputables à d'autres variables œnologiques.

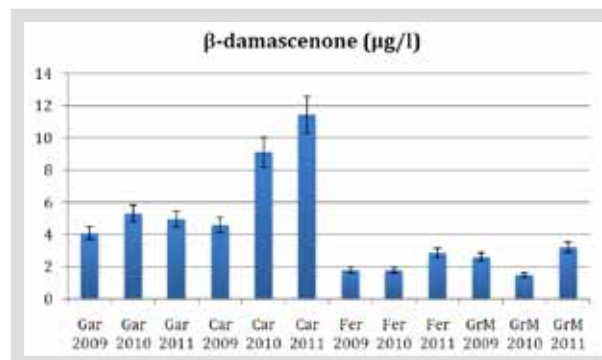


Figure 4 : concentration en β -damascenone des vins témoin

Comme nous pouvions l'attendre dans le cas de cépages non « muscatés », les teneurs en linalol dans les vins se situent entre 10 et 4 µg/l pour les vins rouges et en-dessous de 2 µg/l pour les vins

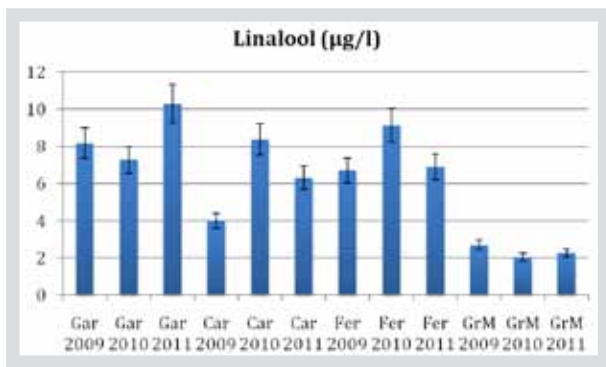


Figure 5 : concentrations en linalool dans les vins témoin

blancs de Gros Manseng (Figure 5). Le seuil de perception de ce composé dans les vins étant de 25 µg/l, sa contribution sensorielle dans les vins étudiés demeure faible.

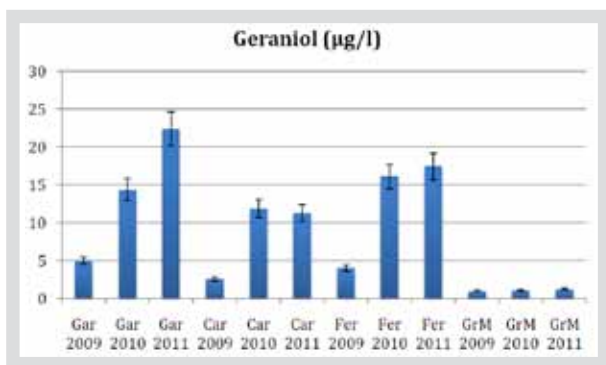


Figure 6 : concentrations en géranol des vins témoin

Un autre terpénol analysé a été le géranol (Figure 6). Comme pour le linalool, les concentrations retrouvées dans les vins blancs sont plus faibles. Pour l'ensemble des cépages, les concentrations en terpénol des vins du millésime 2009 sont les plus basses. Même si les teneurs n'atteignent pas le seuil de perception dans les vins témoin (30 µg/l), ce composé en association avec le linalool, le citronelol et l'α-terpéneol peuvent contribuer subtilement aux arômes floraux des vins.

Les dérivés de la vanilline (vanilline, vanillates de méthyle et d'éthyle, acetovanillona) présentent un profil similaire (Figure 7) à ceux retrouvés dans leurs précurseurs. Les teneurs les plus élevées sont notées dans les vins de Grenache. Même si les dérivés de la vanilline dosés dans les vins ne proviennent pas uniquement de leurs précurseurs, il est probable que ces composés puissent jouer un rôle sur l'arôme du vin car les concentrations retrouvées sont éloignées de leurs seuils de perception. Cependant, ces composés possédant des propriétés sapides, il est possible qu'elles possèdent un impact sur la perception en bouche.

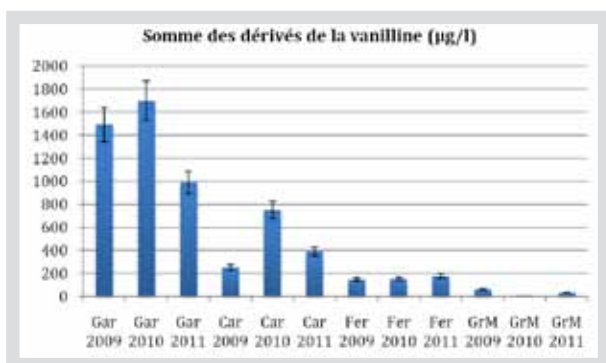


Figure 7 : Somme des concentrations en dérivés de vanilline des vins témoin

Une autre famille de composés variétaux importants a également été analysée. Il s'agit des mercaptans polyfonctionnels, principalement le 3-mercaptohexanol, l'acétate de 3-mercaptohexyle (AMH) et la 4-méthyle-4-mercapto-2-pentanone (MMP). Ces composés sont caractéristiques des variétés Sauvignon et se trouvent dans les raisins sous la forme de précurseurs cysteinylés et glutathionnés. Une fois libérés, ils confèrent aux vins des notes de fruits exotiques et de buis très appréciés par les dégustateurs. Dans les variétés analysées au cours du projet Vinaromas, les macérations « témoin » réalisées à 25 °C ne semblent pas être optimales afin de révéler ces composants. Même si aucun effet associé à la variété n'a pu être clairement mis en évidence, les vins de Grenache sont ceux qui présentent les teneurs les plus faibles en MMP et AMH (Figure 8). D'un point de vue sensoriel, des niveaux d'AMH supérieurs à 17 ng/l dans les rouges confèrent un caractère plus frais [23]. Ce niveau n'est pas atteint dans notre étude. Dans les vins blancs de Gros Manseng, des niveaux supérieurs à 50 ng/l ont été mis en évidence en 2010. Dans les vins rouges de Carignan et particulièrement ceux de Fer Servadou, la MMP retrouvée à des concentrations au-dessus de 10 ng/l, peut contribuer aux notes végétales et de buis [23].

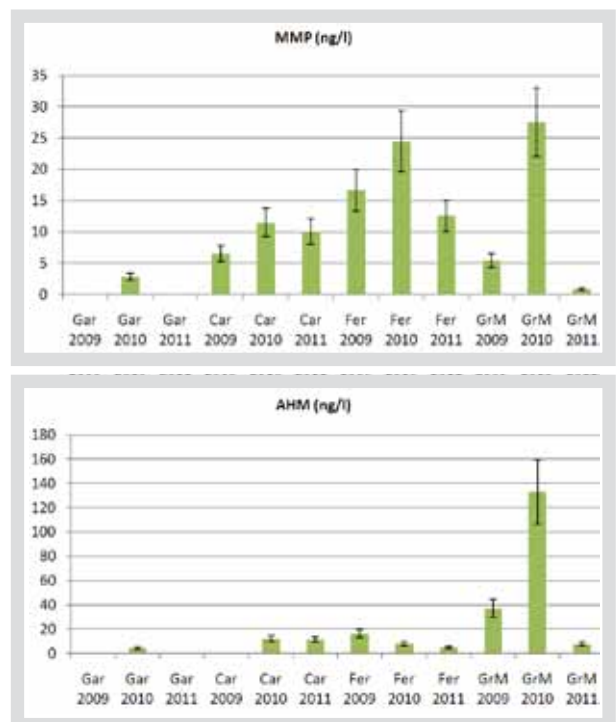


Figure 8 : Concentrations en 4-méthyl-4-mercapto-2-pentanone (MMP) et en acétate de 3-mercaptohexyle (AMH) mesurées dans les vins témoin

4. Effet de la date de récolte sur l'arôme des vins

Comme mentionné précédemment, la récolte a été réalisée à deux dates distinctes sauf pour le Gros Manseng. La première date intervient 7-10 jours avant la maturité phénolique, la seconde au moment de la maturité phénolique. Le tableau 1 présente quelques observations intéressantes réalisées sur l'impact de la date de récolte. Sur les vins de Fer Servadou, la diminution de la perception des notes pyrazine / végétal à la dégustation semble reliée à la baisse des teneurs en IBMP et en MMP mesurées dans les vins. Pour les vins de Grenache, on peut observer sur la seconde date une augmentation nette de la concentration en vanillate d'éthyle et en gâicol. Ceci pourrait être lié à la légère augmentation des notes épicées à la dégustation. Dans les vins de Carignan, aucune augmentation significative des teneurs en β-damascenone n'est observée entre les deux dates de récolte. Ceci permet de conclure que le maximum de la courbe de formation des précurseurs associés ne semble pas coïncider avec la maturité phénolique.

Cépage	Marqueur et caractéristiques aromatiques associés	1 ^{ère} date	2 ^{ème} date (% variation)
Fer Servadou	Concentration en IBMP (ng/l)	2,4	1,6 (-33%)
	Concentration en 4MMP (ng/l)	36,1	20,6 (-43%)
	Note sur 5 du caractère végétal	1,47	1,08
Grenache	Concentration en vanillate d'éthyle (µg/l)	685	1113 (+62%)
	Concentration en galacol (µg/l)	1,98	2,52 (+27%)
	Note sur 5 du caractère épicé	0,87	0,94
Carignan	Concentration en β-damascenone (µg/l)	6,84	7,45 (+9%)
	Note sur 5 de l'intensité aromatique	3,0	3,2

Tableau 1 : Influence de la date de récolte sur quelques paramètres étudiés. Moyennes des observations réalisées sur les vins témoin en 2009 et 2010

Conclusions

Les expériences présentées ici confirment le rôle secondaire des précurseurs glycosidiques dans l'arôme des vins de Grenache, Carignan, Gros Manseng et Fer Servadou, comme on pouvait s'y attendre sur ces variétés non « muscatées ». Même si le contenu en monoterpènes semble peu conditionné par le cépage, des quantités supérieures en β-damascenone ont pu être relevées dans les vins de Grenache et surtout dans les raisins de Carignan. Les monoterpènes présents dans le vin n'auront pas d'effet sensoriel significatif car ils sont à la limite du seuil de l'olfaction. Par contre, aux concentrations

Références bibliographiques

- Gunata Y, Bayonove C, Baumes R, Cordonnier R: The aroma of grapes I. Extraction and determination of free and glycosidically bound fractions of some grape aroma components. *J Chromatogr A* 1985, 331:83-90.
- Ugliano M, Bartowsky EJ, McCarthy J, Moio L, Henschke PA: Hydrolysis and transformation of grape glycosidically bound volatile compounds during fermentation with three *Saccharomyces* yeast strains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2006, 54:6322-6331.
- Loscos N, Hernandez-Orte P, Cacho J, Ferreira V: Comparison of the Suitability of Different Hydrolytic Strategies To Predict Aroma Potential of Different Grape Varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2009, 57:2468-2480.
- Sefton MA, Francis IL, Williams PJ: The volatile composition of Chardonnay juices: a study by flavor precursor analysis. *American Journal of Enology and Viticulture* 1993, 44:359-370.

- Winterhalter P: 1, 1, 6-Trimethyl-1, 2-dihydronaphthalene (TDN) formation in wine. 1. Studies on the hydrolysis of 2, 6, 10, 10-tetramethyl-1-oxaspiro [4.5] dec-6-ene-2, 8-diol rationalizing the origin of TDN and related C13 norisoprenoids in Riesling wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1991, 39:1825-1829.
- Loscos N, Hernandez-Orte P, Cacho J, Ferreira V: Evolution of the aroma composition of wines supplemented with grape flavour precursors from different varieties during accelerated wine ageing. *Food Chemistry* 2009.
- Loscos N, Hernandez-Orte P, Cacho J, Ferreira V: Fate of Grape Flavor Precursors during Storage on Yeast Lees. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2009, 57:5468-5479.
- Ribéreau-Gayon P, Boidron JN, Terrier A: Aroma of Muscat grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1975, 23:1042-1047.
- Guth H: Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *J. Agric. Food Chem* 1997, 45:3027-3032.
- Loscos N, Hernandez-Orte P, Cacho J, Ferreira V: Release and formation of varietal aroma compounds during alcoholic fermentation from nonfloral grape odorless flavor precursors fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2007, 55:6674-6684.
- Escudero A, Campo E, Fariña L, Cacho J, Ferreira V: Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2007, 55:4501-4510.
- Pineau B, Barbe J-C, van Leeuwen C, Dubourdieu D: Which impact for beta-damascenone on red wines aroma? *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2007, 55:4103-4108.
- Presas-Owens C, Noble A: Effect of storage at elevated temperatures on aroma of Chardonnay wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 1997, 48:310.
- Williams PJ, Strauss CR, Wilson B, Massy-Westropp RA: Studies on the hydrolysis of *Vitis vinifera* monoterpene precursor compounds and model monoterpene, beta-D glucosides rationalizing the monoterpene composition of grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1982, 30:1219-1223.
- Carrau FM, Medina K, Boido E, Fariña L, Gaggero C, Dellacassa E, Versini G, Henschke PA: De novo synthesis of monoterpenes by *Saccharomyces cerevisiae* wine yeasts. *FEMS Microbiology Letters* 2005, 243:107-115.
- Hernandez-Orte P, Cersosimo M, Loscos N, Cacho J, Garcia-Moruno E, Ferreira V: The development of varietal aroma from non-floral grapes by yeasts of different genera. *Food Chemistry* 2008, 107:1064-1077.
- Ortega C, López R, Cacho J, Ferreira V: Fast analysis of important wine volatile compounds Development and validation of a new method based on gas chromatographic-flame ionisation detection analysis of dichloromethane microextracts. *J Chromatogr A* 2001, 923:205-214.
- Lopez R, Aznar M, Cacho J, Ferreira V: Determination of minor and trace volatile compounds in wine by solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *J Chromatogr A* 2002, 966:167-177.
- López R, Gracia-Moreno E, Cacho J, Ferreira V: Development of a mixed-mode solid phase extraction method and further gas chromatography mass spectrometry for the analysis of 3-alkyl-2-methoxy-pyrazines in wine. *J Chromatogr A* 2011, 1218:842-848.
- Mateo-Vivaracho L, Zapata J, Cacho J, Ferreira V: Analysis, Occurrence, and Potential Sensory Significance of Five Polyfunctional Mercaptans in White Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2010:1954-1958.
- Ferreira V: Volatile aroma compounds and wine sensory attributes. In *Managing wine quality: Viticulture and wine quality* (Volume 1), edited by Reynolds A Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 2010:1-26.
- Ferreira V, Lopez R, Cacho JF: Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2000, 80:1659-1667.
- Zapata J: Alternativas automáticas y miniaturizadas para la evaluación cuantitativa o semicuantitativa de compuestos volátiles. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza. Zaragoza 2012.

Instant de vérité...

...la garantie Diam!

Diam est le seul bouchon en liège qui offre à la fois une parfaite homogénéité d'une bouteille à l'autre, la maîtrise de différents niveaux de perméabilité et qui assure, grâce au procédé DIAMANT®, une neutralité sensorielle*. En préservant les arômes du vin tout au long de sa garde, Diam est le garant d'une dégustation à chaque fois réussie!

www.diam-cork.com

DIAM
Le gardien des arômes

* Niveau de TCA relogable ≤ à la limite de quantification 0,3ng/l.
© Photo: Richard Spang, nature&coGroup

Impact de cinq techniques de macération sur les caractéristiques analytiques, aromatiques et sensorielles des vins rouges

Olivier Geffroy¹, Ricardo Lopez³, Eric Serrano¹, Thierry Dufourcq², Elisa Gracia-Moreno³, Juan Cacho³, Vicente Ferreira³

¹Institut Français de la Vigne et du Vin Pôle Sud-Ouest, LISLE SUR TARN

²Institut Français de la Vigne et du Vin Pôle Sud-Ouest, CAUSSENS

³Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología. Universidad de Zaragoza, ZARAGOZA, Espagne

Email : olivier.geffroy@vignevin.com

Introduction

L'un des volets du projet VINAROMAS a permis de caractériser finement cinq itinéraires de macération en rouge. Certaines de ces techniques, comme la macération préfermentaire à chaud ou la macération carbonique par exemple, ont fait l'objet d'études il y a de nombreuses années. Ces recherches s'étaient alors orientées plus sur l'optimisation du potentiel polyphénolique des vins, que sur les modifications aromatiques induites. Cependant des travaux réalisés dans les années 1980 (Ducruet 1984) font mention de concentrations supérieures en décanoate d'éthyle, en terpénols, en eugénol, en vanillates, en éthyl et vinyl-gaiacol, en éthyl et vinyl-phénols, en benzaldéhyde et en cinnamate d'éthyle sur les vins issus de macération carbonique. Il a également été démontré que la macération préfermentaire à chaud favorisait la présence de quantités importantes d'esters dans les vins (Girard 1989) tout en dégradant la 3-isobutyl-2-méthoxy-pyrazine (IBMP), responsable des notes de poivron vert (Roujou de Boubée 2000). Ces techniques connaissent aujourd'hui un regain d'intérêt afin de produire des vins fruités adaptés aux attentes des marchés internationaux. Malgré les progrès réalisés ces 10 dernières années dans les techniques de dosages des composés aromatiques, très peu de nouvelles références sont disponibles sur le sujet. Notre étude a permis d'évaluer l'impact de ces techniques par le suivi de paramètres œnologiques classiques, par l'analyse sensorielle mais aussi par l'analyse de 78 composés aromatiques volatiles. De nouvelles acquisitions scientifiques permettant de mieux comprendre l'impact aromatique des techniques testées, ont été obtenues.

1. Matériels et méthodes

1.1 Modalités mises en œuvres

En 2009 et en 2010, 5 modalités de macération ont été mises en œuvre dans le chai expérimental de l'IFV Sud-Ouest sur des lots de vendanges homogènes de Carignan, Grenache et de Fer Servadou, récoltés à deux niveaux de maturité différents :

-Témoin (TEM) : après éraflage, foulage, sulfitage à 4g/hl et levurage à 20 g/hl, la macération est conduite à 25°C pendant 8 jours. Un unique pigeage journalier est réalisé jusqu'à la masse volumique de 1000 g/l.

-Macération carbonique (CARB) : 1/4 de la récolte est éraflée, foulée, disposée dans le fond d'une cuve fermant hermétiquement et levurée à 20g/hl afin de simuler l'écrasement naturel se produisant dans les conditions d'un chai normal de vinification. Compte tenu du faible niveau d'acide malique sur les variétés espagnoles et afin de prévenir les risques de piqûres lactiques (Beelman and McArdle, 1974), le fond de cuve est systématiquement complété à l'aide de lysozyme (25 g/hl). Des apports de CO₂ exogène sont réalisés pendant le remplissage du reste de la cuvée et maintenus pendant 36 heures. La cuve est ensuite placée dans une chambre à 30°C, pressée avec assemblage des jus de presse et de goutte après 8 jours d'anaérobie et fermentée à 18°C.

- Macération Préfermentaire à Chaud suivie d'une vinification en phase liquide (MPC) : cette modalité consiste à chauffer la vendange pendant 2h effectives au-dessus de 70°C, à la presser et à clarifier le moût à 150 NTU après un débouillage statique au froid à l'aide d'enzymes de clarification. Le moût est ensuite mis à fermenter en phase liquide à 18°C.

-Macération Préfermentaire à Chaud suivie d'une vinification en phase solide (MPCSO) : après chauffage au-dessus de 70°C pendant 2 heures, la vendange est fermentée en phase solide comme la modalité témoin (TEM).

- Macération Préfermentaire à Froid (MPF) : la vendange est refroidie à 4°C et maintenue à cette température pendant 72 heures. La cuve est ensuite réchauffée et un levurage est réalisée lorsque la température s'élève au dessus de 15°C. La vinification est ensuite conduite selon le procédé standard (TEM).

-Macération courte (COURT) : la vendange est fermentée pendant 5 jours à 25°C. Le décuage intervient à une masse volumique du moût d'environ 1010 g/l avec achèvement de la fermentation alcoolique en phase liquide à 18°C.

1.2 Suivis analytiques, analyse sensorielle et traitement statistique

8 paramètres œnologiques classiques ont été suivis par l'IFV Sud-Ouest dans les vins en bouteille dont le TAV, l'acidité totale, l'acide tartrique, le pH, l'acidité volatile, le potassium, IPT et anthocyanes. 78 composés aromatiques différents appartenant à 14 familles chimiques (esters éthyliques, acétates, acides, alcools, aldéhydes, cétones, terpénols, norisoprénoides, phénols, dérivés de la vanilline, mercaptans, cinnamates, thiols variétaux et pyrazines) ont été dosés dans les vins par l'équipe du LAAE.

L'analyse sensorielle a été réalisée par le jury expert de l'IFV Sud-Ouest composé de 8 dégustateurs entraînés régulièrement. Les vins sont notés sur une échelle discontinue de 0 à 5 au moyen de 15 descripteurs sensoriels.

L'ensemble des données recueillies est analysé statistiquement grâce à une ANOVA à 4 facteurs (macération x millésime, date de récolte x cépage) avec interactions à l'aide du logiciel Xlstat suivie d'un test de comparaison de moyenne de Fisher au seuil de 5%.

2. Résultats / Discussions

2.1 Impact des techniques sur les paramètres œnologiques classiques

L'impact des techniques testées sur les paramètres œnologiques classiques est résumé dans le tableau n°1. L'impact le plus important est observé sur les modalités CARB et MPC alors que les différences par rapport à la vinification témoin induites par MPF et MACOU restent faibles. Le traitement MPCSO possède un positionnement intermédiaire.

Les vins élaborés par macération préfermentaire à chaud (MPC) présentent en bouteille un niveau supérieur d'acidité volatile, de potassium et d'acide tartrique. Cette observation traduit une forte

extraction d'acides aminés, de potassium et d'acide tartrique contenus dans la pellicule sous l'effet du chauffage. Ce phénomène déjà décrit dans la littérature en ce qui concerne les acides aminés (Poux, 1974) conduit naturellement à une formation supérieure d'acidité volatile et d'acétate d'éthyle par la levure (Bell et Henscke, 2005). Des essais complémentaires réalisés en 2011 avec dosages d'azote réalisés sur moûts avant et après chauffage à 70°C, ont montré un gain en acides aminés de 199% sur Fer Servadou (figure 1). L'azote ammoniacal n'est que très faiblement impacté. L'excès de potassium n'est pas complètement neutralisé par l'excès d'acide tartrique et conduit à une baisse de l'acidité totale et à une augmentation du pH. Ces phénomènes étant moins observés sur la modalité MPCSO, l'extraction apparaît supérieure lorsque les moûts sont pressés à chaud. Pour un niveau d'IPT identique au témoin, les vins de MPC présentent une teneur en anthocyanes inférieure, ce qui laisse présager une modification dans la structure des anthocyanes sous l'effet du chauffage par combinaison avec les tanins (Singleton et Trousdale 1992) ou bien par dégradation. Phénomène combiné de la fermentation à basse température et de l'amélioration des rendements en alcool sous l'effet de l'azote, la teneur des vins de MPC en alcool est supérieure à ceux de la vinification témoin. Comme déjà démontré précédemment (Cottureau et Desseigne 2007), les vins élaborés selon le traitement MPCSO possèdent un niveau d'IPT supérieur aux autres vins.

Les vins de macération carbonique élaborés dans le cadre de notre étude présentent des niveaux inférieurs en IPT, en anthocyanes, en acidité volatile et en alcool. Le bon contrôle de l'acidité volatile est la conséquence de l'utilisation de lysozyme. Les quantités d'alcool moindres illustrent un phénomène d'inversion du cycle de Krebs au cours du phénomène anaérobie comme déjà décrit précédemment (Flanzy 1987).

L'impact des modalités MPF et COURT reste limité au teneur en potassium. De manière surprenante les vins issus de la modalité COURT, décuvés à une masse volumique de 1010 g/l, présentent le même niveau d'IPT que le témoin. Ceci peut s'expliquer par le fait que sur la modalité témoin, aucun acte d'extraction n'a été réalisé après une densité de 1000 g/l.

1.2 Impact des techniques sur la composition aromatique des vins

L'impact des techniques testées sur la composition aromatique des vins est présenté dans le tableau 2. Compte tenu du nombre considérable de variables mesurées (78 au total), est présentée dans cet article une sélection de composés illustratifs ou possédant un rôle prépondérant sur l'arôme des vins.

Comme pour les paramètres œnologiques classiques, les modalités CARB, MPC et dans une moindre mesure MPCSO, induisent de profondes modifications dans les caractéristiques aromatiques des

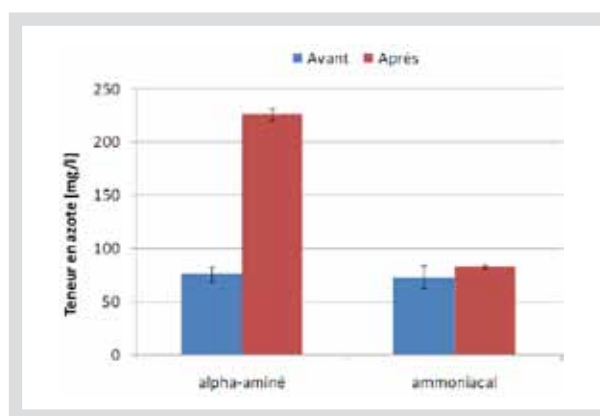


Figure 1 : Teneur en azote des moûts de Fer Servadou avant et après chauffage à 70°C (n=8) – millésime 2011. Intervalle de confiance au seuil de 5%

vins, alors que l'impact des modalités COURT et MPF demeure faible. Ces observations confirment des résultats récents observés sur la macération à froid (Gardner et al. 2011). La production d'esters par la levure étant limitée à la phase stationnaire (Mouret et al. 2010), logiquement leur concentration dans les vins de macération courte (COURT), où le décuvage intervient pendant la phase de déclin, n'est pas améliorée.

Conséquence de la fermentation du moût en phase liquide à une température relativement basse après pressurage (Ferreira et al. 1996), des niveaux inférieurs en alcools de fusel sont mis en évidence dans les vins de macération carbonique. En complément d'observations déjà réalisées sur la technique, trois nouvelles acquisitions méritent d'être signalées : un gain significatif en 3-mercaptophexanol (3MH), en β -damascenone et en o-cresol dont la contribution sensorielle est négligeable. Le niveau supérieur en 3MH pourrait être lié à l'augmentation de la teneur des vins en acides aminés (Flanzy et al. 1989), qui en limitant le phénomène de répression catabolique de l'azote (Subileau et al. 2008) pourrait avoir favorisé l'hydrolyse des précurseurs. La différence de température de fermentation entre la macération carbonique après pressurage (18°C) et la vinification standard fermentée à 25°C pourrait également jouer un rôle.

Le chauffage de la vendange modifie sensiblement la composition aromatique des vins en bouteille. Sur les modalités MPC et MPCSO, un effet dépréciatif est mis en évidence sur plusieurs composés aromatiques comme la β -damascenone, le citronellol, l'o-cresol, le vanillate d'éthyle et le cinnamate d'éthyle. Pour les composés où un précurseur glycosidique a été reporté, cette diminution peut s'expliquer par la destruction thermique de l'activité β -glucosidase par dénaturation. Les concentrations supérieures en α -terpineol, produit de dégradation connu du citronellol et du geraniol (Maicas

Modalité / Paramètres	MPC	MPCSO	CARB	COURT	MPF
TAV (% vol.)	+0.66 ^a	=	-0.64	=	=
Acidité totale (g/l H2SO4)	-0.3	=	=	=	=
pH	+ 0.06	=	=	=	=
Acide tartrique (g/l)	+0.59	=	=	=	=
Acidité volatile (g/l acide acétique)	+0.15	+0.10	-0.11	=	=
Potassium (g/l)	+0.14	+0.05	+0.04	+0.05	+0.07
IPT	=	+16	-15	=	=
Anthocyanes (mg/l)	-95	=	-240	=	=

Tableau 1 : résumé des impacts des techniques de macération sur les paramètres œnologiques classiques par rapport à la vinification témoin des vins en bouteille. Millésimes 2009-2010. MPC = Macération Préfermentaire à Chaud + phase liquide ; MPCSO = Macération Préfermentaire à Chaud + phase solide ; CARB = macération carbonique ; COURT = macération courte ; MPF = macération préfermentaire à froid. ^a Les chiffres mentionnés représentent les écarts moyens exprimés dans l'unité du paramètre considéré lorsque des différences significatives sont observées entre les modalités au seuil de 5%.

Modalité / Composé aromatique	Descripteur	Niveaux dans les vins ^a	MPC	MPCSO	CARB	COURT	MPF
3-mercaptohexanol	pamplemousse	>	=	=	+117% ^b	=	=
2-furfurylthiol	café	>	=	+84%	=	=	=
Acide octanoïque	beurre	>>	+264%	=	=	=	=
Hexanoate d'éthyle	fruité	>>	+273%	=	=	=	+60%
Acétate d'éthyle	vernissé	>>	+58%	+29%	+40%	+29%	+42%
Isobutanol	fusel	=	-42%	=	-46%	=	=
Citronellol	floral, rose	≤	-46%	-39%	+139%	=	=
α-terpinéol	floral, rose	<<	+78%	+109%	=	=	=
β-damascenone	exhausteur du fruité, prune	>	-19%	-22%	+21%	+19%	=
o-cresol	pharmaceutique	<<	-60%	-49%	+23%	+22%	+24%
Guaiacol	fumé	<	+210%	+225%	=	=	=
Eugenol	clou de girofle	=	=	=	+192%	=	=
Cinnamate d'éthyle	floral	≥	=	=	+970%	=	=
Vanillate d'éthyle	vanille	<	-64%	-62%	=	=	=

Tableau 2 : résumé des impacts des techniques de macération sur une sélection de composés aromatiques analysés dans les vins en bouteille. Millésimes 2009-2010.^aLe niveau dans les vins se réfère aux concentrations retrouvées et à leur positionnement par rapport au seuil de perception de la molécule. « = » autour du seuil de perception ; « > » 1 à 10 fois le seuil ; « >> » supérieur à 10 fois le seuil ; « < » de 0.1 à 1 fois le seuil ; « << » < 0.1 fois le seuil. ^bles chiffres mentionnés représentent des écarts significatifs moyens exprimés en pourcentage de variation par rapport au témoin lorsque des différences significatives sont observées entre les modalités au seuil de 5%.

and Mateo 2005) et en gâicacol soutiennent l'hypothèse d'une dégradation des terpénols et des composés phénoliques sous l'effet de la chaleur. Le seuil de perception de l'α-terpinéol étant supérieur à celui du citronellol et du géraniol, la perception globale des terpénols s'en trouve pénalisée. La diminution de la concentration des vins en β-damascenone mérite quelques commentaires, puisque des études réalisées sur des vins de Merlot et sur Sochu, un alcool de pomme de terre japonais, ont mis en évidence qu'un chauffage modéré ou à travers la distillation favorisait la production de β-damascenone (Kotseridis et al. 1999, Yoshozaki et al. 2011). Dans le cas des traitements MPC et MPCSO, le chauffage est réalisé avant le début de la fermentation alcoolique sans présence d'éthanol dans le milieu. Or des travaux résumés dans un article de revue (Mendes-Pinot 2009) montrent que la formation de la β-damascenone par dégradation thermique des caroténoïdes, nécessite la présence d'un solvant comme l'éthanol ou le benzène. Le chauffage de la vendange n'a aucun effet sur la concentration des vins en 3-mercaptohexanol (3MH) et son acétate, 4-mercapto-4-méthyl-2-pentanone (4MMP) même si un gain aurait pu être attendu compte tenu de la modification en azote aminé induite par le chauffage (Subileau et al. 2008). Ceci suggère une possible dégradation des précurseurs des thiols variétaux sous l'effet de la chaleur.

La modalité PHTL possède une composition aromatique singulière, imputable au fait que la fermentation a été réalisée en phase liquide à relativement basse température et sur un moût clarifié riche en azote assimilable. Les vins possèdent les concentrations les plus élevées en esters, en acétates et en acides gras (Moreno et al. 1988) et les teneurs les plus faibles en alcool de fusel. Un gain significatif en 2-furfurylthiol, responsable de notes de café intenses, est observé sur la modalité MPCSO.

1.2 Impact des techniques sur le profil sensoriel des vins

Les techniques de macération testées impactent de manière significative 8 des 15 descripteurs sensoriels (Tableau 3). A la dégustation, les vins notés les plus aromatiques au nez sont ceux des modalités MPC et CARB en lien avec les niveaux élevés de cinnamate d'éthyle et d'esters retrouvés. Les vins MPC se caractérisent par de faibles arômes végétaux, des notes fermentaires et lactées soutenues. Le côté "yaourt", typique des vins élaborés par thermotraitement, est la conséquence des teneurs élevées en acides gras (butyrique, hexanoïque, octanoïque et décanoïque) mis en évidence précédemment.

En bouche, les vins sont jugés plus gras et avec plus de sucrosité que les vins témoin. Cette perception de douceur est la conséquence d'une importante extraction de polysaccharides sous l'action de la chaleur (Doco et al. 2007). En accord avec les valeurs analytiques d'IPT mesurées, les vins de macération carbonique sont notés moins astringents, ceux de MPCSO plus tanniques. Les vins des modalités COURT et MPF possèdent un profil aromatique proche de ceux des vinifications témoin (TEM).

L'observation plus fine des données sensorielles par cépage, montre que la macération préfermentaire à froid réalisée sur cépage Grenache, au-delà de toute considération analytique, peut s'avérer particulièrement intéressante afin de renforcer les notes épicées caractéristiques des vins de cépage. Sur les vins de Fer Servadou, les cinq techniques de macération permettent d'atténuer le caractère végétal des vins en comparaison à la vinification témoin. La macération carbonique réussit très bien aux vins de Carignan dont le profil aromatique s'avère particulièrement complexe.

Conclusion et perspectives

Les essais réalisés en 2009 et 2010 ont permis de caractériser finement les vins élaborés selon cinq techniques de macération. La macération carbonique et la macération préfermentaire à chaud suivie d'une vinification en phase liquide, possèdent l'impact le plus fort sur le profil sensoriel des vins, alors que la macération courte et préfermentaire à froid ont un effet limité. Au vu de ces résultats, les essais mis en œuvre en 2011 au cours de la dernière année du projet, se sont recentrés sur ces deux techniques. En ce qui concerne la macération préfermentaire à chaud, deux niveaux de turbidité des moûts après débouillage (150 et 800 NTU) et de température de fermentation (18 et 25 °C) ont été évalués sur les trois cépages, afin d'essayer de moduler la palette aromatique des vins de « thermo ». Compte tenu des phénomènes de dégradation observés lors du chauffage au-dessus de 70°C de la vendange, une température moindre de 50°C a été expérimentée en 2011. Les techniques de thermotraitement de la vendange étant souvent mises en œuvre sur des raisins de qualité sanitaire irréprochable sans activité laccase, ce domaine de température de chauffage mérite aujourd'hui d'être retesté au vu des résultats obtenus. Ce nouveau champ d'exploration pourrait permettre de varier la palette aromatique des vins issus de thermotraitement en favorisant certains arômes variétaux comme les thiols par exemple.

Modalité / descripteurs	MPC	MPCSO	CARB	COURT	MPF
Intensité aromatique (nez)	+0.32 ^p	=	+0.53	=	=
Fermentaire	+1.61	+0.33	+0.60	=	=
Végétal	-0.24	=	=	=	=
Lacté	+0.56	=	=	=	=
Gras	+0.38	=	=	=	=
Sucrosité	+0.52	=	=	=	=
Astringence	=	+0.21	-0.82	=	=
Intensité aromatique (bouche)	+0.41	=	=	=	=

Tableau 3 : descripteurs sensoriels impactés de manière significative au seuil de 5% par les techniques de macération. Millésimes 2009-2010. a Les chiffres mentionnés représentent les écarts moyens significatifs de note sur cinq observés

Références bibliographiques

- Beelman, R.B. and Mearldle, F.J. (1974) Influence of carbonic maceration on acid reduction and quality of a Pennsylvania dry red table wine. *American Journal of Enology and Viticulture* 25, 219-221.
- Bell, S.-J. and Henschke, P.A. (2005) Implications of nitrogen nutrition for grapes, fermentation and wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 11, 242-295.
- Cottereau, P. and Desseigne, J.M. (2007) Chauffage de la vendange et arômes fruités. Actes des entretiens vitivinicoles Rhône-Méditerranée, Narbonne pp. 20-22.
- Doco, T., Williams, P. and Cheynier, V. (2007) Effect of flash release and pectinolytic enzyme treatments on wine polysaccharide composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 6643-6649.
- Ducruet, V. (1984) Comparison of the headspace volatiles of carbonic maceration and traditional wine. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie Journal* 17, 217-221.
- Ferreira, V., Fernandez, P. and Cacho, J. (1996) A study of factors affecting wine volatile composition and its application in discriminant analysis. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie Journal* 29, 251-259.
- Flanzy, M., Benard, P. and Flanzy, C. (1987) La vinification par macération carbonique (Quae: Versailles).
- Gardner, D.M., Zoecklein, B.W. and Mallikarjunan, K. (2011) Electronic nose analysis of Carbetnet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) grape and wine volatile. Differences during cold soak and postfermentation. *American Journal of Enology and Viticulture* 62, 81-90.
- Girard, B., Kopt, T.G. and Reynolds, A.G. (1997) Influence of vinification treatments on aroma constituents and sensory descriptors of Pinot noir wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 48, 198-206.
- Kotsieridis, Y., Baumes, R.L. and Skouroumounis, G.K. (1999) Quantitative determination of free and hydrolytically liberated β -damascenone in red grapes and wines using a stable isotope dilution assay. *Journal of Chromatography A* 849, 245-254.
- Maicas, S. and Mateo, J.J. (2005) Hydrolysis of terpenyl glycosides in grape juice and other fruit juices: a review. *Journal of Applied Microbiology and Biotechnology* 67, 322-335.
- Mendes-Pinot, M.M. 2009. Carotenoid breakdown products the norisoprenoids in wine aroma. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 483, 236-245.
- Mouret, J.C., Nicolle, P., Angenieux, M., Aguera, E., Perez, M. and Sablayrolles, J.M. (2010) On line measurement of 'quality markers' during winemaking fermentation. *Congrès International Intervitis Interfructa*. Stuttgart, Allemagne.
- Moreno, J., Median, M. and Garcia, M.D. (1988) Optimization of the fermentation conditions of musts from Pedro Ximénez grapes grown in Southern Spain. Production of higher alcohols and esters. *South African Journal of Enology and Viticulture* 9, 16-20.
- Poux, C. (1974) Chauffage de la vendange et composés azotes. *Industries Alimentaires et Agricoles* 91, 335-340.
- Roujou de Boubée, D. (2000) Recherche sur la 2-méthoxy-3-isobutylpyrazine dans les raisins et les vins. Approches analytique, biologique et agronomique. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 2. 170 pp.
- Sacchi, K.L., Bisson, L.F. and Adams, D.O. (2005) A Review of the effect of winemaking techniques on phenolic extraction in red wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 56, 197-206.
- Singleton, V.L. and Trousdale, E.K. (1992) Anthocyanin-tannin interactions explaining differences in polymeric phenols between white and red wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 43, 63-70.
- Subileau, M., Schneider, R., Salmon, J.M. and Degryse, E. (2008) Nitrogen catabolite repression modulates the production of aromatic thiols characteristic of Sauvignon Blanc at the level of precursor transport. *FEMS Yeast Research* 8, 771-780.
- Yoshizaki, Y., Takamine, K., Shimada, S., Uchihori, K., Okutsu, K., Tamaki, H., Ito, K. and Sameshima, Y. (2011) The formation of β -damascenone in sweet potato Shochu. *Journal of the Institute of Brewing* 117, 217-223.



Vous cherchez à mieux connaître votre vin ?

MATURITÉ ? AMERTUME ? ASSEMBLAGE ? ASTRINGENCE ? ...

Nous pouvons vous aider en identifiant les **polyphénols** et les **arômes**.

Comparaison de vins et identification de marqueurs de qualité ou de défaut.

- 
DOSAGE DES ARÔMES (parmi plus de 50 composés volatils)
- 
DOSAGE DES POLYPHÉNOLS (parmi plus de 20 composés phénoliques)
- 
DOSAGE DU POTENTIEL ANTIOXYDANT



Twistaroma
www.twistaroma.fr

28 rue de Herrlisheim 68021 Colmar, FRANCE
Tel. : +33 (0)3 89 22 49 93 · Port. : +33 (0)6 75 61 80 22
www.twistaroma.fr · damien.steyer@twistaroma.fr

Impact de pulvérisations foliaires azotées réalisées à la véraison sur les caractéristiques aromatiques des vins rouges

Olivier Geffroy¹, Thierry Dufourcq², Ricardo Lopez³, Eric Serrano¹, Elisa Gracia-Moreno³, Juan Cacho³, Vicente Ferreira³

¹Institut Français de la Vigne et du Vin Pôle Sud-Ouest, LISLE SUR TARN

²Institut Français de la Vigne et du Vin Pôle Sud-Ouest, CAUSSENS

³Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología. Universidad de Zaragoza, ZARAGOZA, Espagne

Email : olivier.geffroy@vignevin.com

Communication orale présentée par Carole Feilhès

Introduction

Depuis 2004, l'IFV Sud-Ouest étudie l'intérêt de pulvérisations foliaires d'azote réalisées à la véraison afin d'améliorer le fruité des vins issus de cépages dont le potentiel aromatique s'exprime par la présence de thiols variétaux comme le Colombar ou le Sauvignon. La technique, qui a fait l'objet de nombreuses communications ces dernières années (Charrier et Dufourcq 2007, Lacroux et al 2008, Charrier et al. 2009, Dufourcq et al. 2009), a connu un réel essor dans la plupart des vignobles français et particulièrement ceux du Sud-Ouest. Si ce type de fertilisation, parfois couplée à des apports de soufre élémentaire, est également utilisé avec succès sur cépages rouges en vinification en rosé, son adaptabilité pour l'élaboration de vins rouges continue de soulever certaines interrogations. En favorisant l'apparition de tenaces notes de réduction en cours de fermentation, l'association azote/soufre qui permet d'enrichir les teneurs en 3-mercaptohexanol (Dufourcq et al. 2009), est difficilement applicable. Dans ces conditions, l'intérêt de ce type de fertilisation demeure incertain. Afin de mieux évaluer l'impact de la technique sur la qualité aromatique des vins rouges, des pulvérisations foliaires d'azote uniquement, à la dose de 20 kg/ha, ont été réalisées au cours de la dernière année du projet VINAROMAS. Ce travail, réalisé sur des parcelles de Fer Servadou et de Carignan, devrait permettre d'évaluer l'incidence de pulvérisations foliaires azotées sur une large palette de composés aromatiques.

1. Rappels des connaissances acquises sur cépages blancs

1.1 Incidence sur la teneur des raisins en azote

Au cours des expérimentations conduites par l'IFV entre 2004 et 2009 -une centaine de modalités a été traitée- l'azote pulvérisé sur vigne sous forme d'urée à la véraison a entraîné, dans la plupart des situations, une augmentation de la concentration en azote du moût (figure 1). Les apports correspondant à des quantités d'azote (en unité fertilisante) comprises entre 10 kg et 20 kg par hectare sont pratiquées en deux fois en encadrement de la véraison et à des volumes par hectare de l'ordre de 400L. En moyenne, l'augmentation de l'azote du moût observée est linéaire et pour 10 kg d'azote pulvérisés par hectare, on peut attendre une augmentation de 50% de la concentration en azote du moût alors que pour 20 kg par hectare cette augmentation est doublée (+100%). La variabilité des résultats est assez importante et dans certains cas, aucun effet n'a pu être remarqué. De nombreux facteurs peuvent en effet influencer la qualité de la pulvérisation au vignoble : la dose employée et la formulation de l'urée, la période et le moment d'application, le réglage du pulvérisateur, l'état de stress de la végétation et les conditions climatiques. Les spécialités présentes sur le marché en viticulture conventionnelle ont un coût d'environ 10 € HT par unité fertilisante et par hectare de vigne pour une concentration en azote variant entre 200 et 350g/L. D'autres travaux conduits par l'IFV ont permis de comparer les effets sur l'azote assimilable du moût de pulvérisations associées d'azote et

de soufre en comparaison à des apports d'azote seul. Des résultats d'étude sur blé (Téa, 2004) suggèrent des effets synergiques de l'emploi du soufre dans l'assimilation de l'azote par la plante. Dans nos conditions, il n'apparaît pas de différences entre les deux systèmes et il est ainsi possible de considérer qu'un mélange d'azote et soufre pulvérisé sur vigne n'augmente pas le niveau d'azote du moût en comparaison à une même dose d'azote seul pulvérisée dans les mêmes conditions. L'association du soufre à l'azote permet en revanche d'enrichir le moût en métabolites soufrés comme le glutathion ou la cystéine. Ces composés soufrés interviennent et participent à la genèse de composés odorants en vinifications. Réalisée de manière raisonnée, l'utilisation de l'azote n'engendre pas d'effets secondaires sur la vigne (brûlure, augmentation de la vigueur).

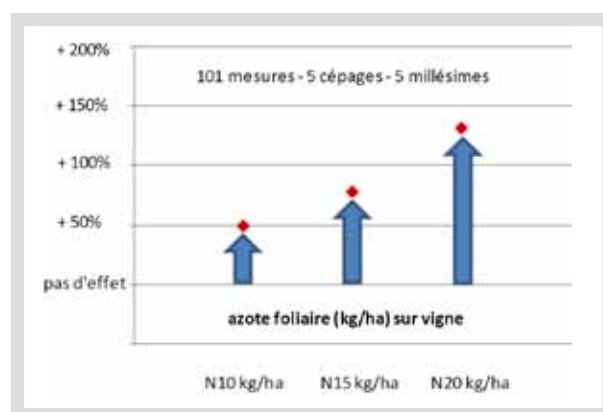


Figure 1 : gain en azote assimilable du moût après pulvérisation foliaire d'azote par rapport à un témoin non traité (101 mesures, 5 cépages, 5 millésimes)

1.2 Impact sur la teneur des vins en arômes variétaux et fermentaires

Dans les différents essais réalisés par l'IFV, la pulvérisation en mélange d'azote ou d'azote et soufre a été pratiquée en deux passages en commençant aux environs de 20% de véraison des baies. Les thiols variétaux dosés dans les vins ont été comparés aux témoins non traités. Ces dosages concernent le 3-MercaptoHexan-1-ol ou 3MH aux arômes de pamplemousse et l'acétate de 3-MercaptoHexyle ou Ac3MH aux arômes de fruit tropical et de buis produit par la levure par estérification du 3MH. La production d'Ac3MH dépend du métabolisme de la levure et de sa capacité à estérifier le 3MH. Il a été systématiquement observé un gain en thiols variétaux dans les vins issus des modalités pulvérisées en comparaison au témoin. En moyenne, on observe quatre fois plus de composés aromatiques dans les vins et ce même lorsque le témoin présente un haut niveau en thiols (10 à 40 nanomoles par litre). Cela suggère que cette technique influence de manière importante la production de ce type de composés en vinification. Lorsqu'un niveau plus faible de thiols est présent dans les vins témoin (0,4 à 6 nanomoles par litre) le gain moyen est de cinq fois plus que le témoin. Nous avons également pu observer que les vins des modalités intégrant un apport d'azote, que

ce soit à la vigne ou au chai, sont plus riches en acétates d'alcools supérieurs (aromes fruités de banane, de poire). Sur ce point, la pulvérisation foliaire a un impact plus significatif que l'ajout de sels ammoniacaux au chai (Charrier et al 2009).

1.3 Effets secondaires potentiels liés aux apports azotés

Au cours de nos expérimentations, nous n'avons pas noté d'augmentation de vigueur, ni du niveau de pourriture lié au *Botrytis cinerea*. Cependant sur cépages sensibles et sur raisins altérés, des baies plus riches en azote favoriseront un développement plus rapide du champignon si celui-ci est présent.

Dans nos conditions expérimentales, les pulvérisations d'azote foliaire réalisées n'ont pas entraîné d'augmentation dans les vins de la teneur en protéine instable, les vins témoin et traité se situant dans la même gamme d'instabilité protéique.

2. Matériel et méthodes

Les fertilisations foliaires azotées ont été réalisées à la dose de 20 kg/ha à l'aide de la spécialité Folur (Tradecorp, Belgique). Les apports ont été fractionnés en deux (2 x 10 kg/ha) de manière à encadrer la véraison, à un volume de bouillie pulvérisé de 400L/ha. Ces traitements (VINAZO) ont été mis en œuvre sur des rangs d'une parcelle de Fer Servadou (AOP Gaillac) et de Carignan (DO Cariñena). Sur chaque parcelle, des rangs voisins ont été conservés afin de servir de témoin (VINA).

Après récolte, des lots homogènes de 60 kg ont été constitués dans le chai expérimental de l'IFV Sud-Ouest. Sur ces lots et pour chaque cépage, 8 techniques de macération ont été mises en œuvre. L'ensemble des modalités a été fermenté à l'aide la souche de levure Anchor NT116 (Anchor Yeast, Afrique du Sud).

Des paramètres œnologiques classiques ont été suivis par l'IFV Sud-Ouest sur moûts et dans les vins en bouteille. 78 composés aromatiques différents ont été dosés dans les vins par l'équipe du LAE. L'analyse sensorielle a été réalisée, un mois environ après leur mise en bouteille, par le jury expert de l'IFV Sud-Ouest composé de 8 dégustateurs entraînés régulièrement. Deux sessions de dégustation (une par cépage) ont été organisées. Les vins ont été notés sur une échelle discontinue de 0 à 5 au moyen de 23 descripteurs sensoriels.

L'ensemble des données recueillies sur moût a été analysé statistiquement, à l'aide du logiciel Xlstat, grâce à une ANOVA mono factorielle suivie d'un test de comparaison de moyenne de Fisher au seuil de 5%. Les données sur vins ont été traitées statistiquement par la société Ondalys basée à Prades-Le-Lez à l'aide d'une ANOVA à 3 facteurs (cépage x azote x macération) avec interactions de 1er ordre. Les résultats présentés dans cet article seront limités aux effets induits par le facteur azote.

3. Résultats / discussions

3.1 Incidence des pulvérisations azotées sur les caractéristiques analytiques des moûts

L'incidence des pulvérisations azotées sur les caractéristiques analytiques des moûts est résumé dans le tableau 1 ci-dessous. Sur les deux cépages, les traitements foliaires se sont avérés efficaces afin de corriger le statut azoté des raisins puisque des gains respectifs en azote de 65% et de 33% sont observés sur Fer Servadou et sur Carignan. Le gain en azote est moins marqué sur le cépage qui possède le niveau d'azote assimilable initial le plus élevé. Les gains en azote sont moins élevés que le gain moyen attendu (figure 1). Les pulvérisations modifient faiblement mais de manière significative l'acidité des moûts en provoquant une augmentation du pH et de la teneur en acide malique. Ces variations ont été préalablement décrites dans le cas de fertilisations azotées au sol et sont résumées dans un article de revue (Bell et Henscke 2005). En favorisant le maintien d'un feuillage plus vert et plus fonctionnel pendant la période véraison-récolte, les apports azotés réalisés ont pu contribuer à une meilleure assimilation du potassium à l'origine d'une augmentation de pH et à une synthèse supérieure d'acide malique dans les feuilles. Ce phénomène, plus marqué sur le vignoble espagnol soumis à une contrainte hydrique supérieure, s'accompagne également, sur cépage Carignan, d'une augmentation du degré potentiel. Cette augmentation de la teneur en sucre des moûts peut être une conséquence de la stimulation de la production de sucres par les ions potassium.

3.2 Incidence des pulvérisations azotées sur les caractéristiques analytiques des vins

Les mesures réalisées sur les vins en bouteilles viennent confirmer les observations sur moûts (Figure 2). Les traitements foliaires azotés ont induit une modification de l'acidité des vins qui se manifeste par une augmentation du pH, de la teneur en potassium et une diminution de l'acidité totale des vins. L'effet sur le degré potentiel des moûts n'est pas confirmé statistiquement sur vins. Les vins des modalités « pulvérisées » présentent des valeurs moyennes d'IPT de quelques points significativement inférieures (4 en moyenne) à celles du témoin (Figure 2). Au seuil de 5%, les teneurs en anthocyanes ne sont pas impactées significativement. Il a été démontré récemment que la voie de biosynthèse des procyanidines dans les raisins était sous la gouvernance de nombreux gènes réprimés lors d'une nutrition azotée excessive de la plante (Lilo et al, 2008).

3.3 Incidence des pulvérisations azotées sur la composition aromatique des vins

Sur les 78 composés aromatiques suivis dans les vins par le LAE, seuls 18 permettent de discriminer significativement les modalités VINA et VINAZO (Figure 3). Ces composés appartiennent à plusieurs familles chimiques dont celle des esters (succinate de diéthyle, butanoate d'éthyle), des acétates (acétate de butyle, acétate d'éthyle), des alcools (1-butanol, 2-phényléthanol, méthionol, alcool benzylique), des aldéhydes et des cétones (diacétyle, γ -dêcalactone), des monoterpènes et norisoprénoides (géraniol, β -damascénone), des

Cépage	Modalité	Degré potentiel [% Vol]	ACTotale [g/l H ₂ SO ₄]	pH	Tartrique [g/l]	Malique [g/l]	Azote α -aminé [mg/l]	Azote ammoniacal [mg/l]	Σ (α -aminé + ammoniacal) [mg/l]
Fer Servadou	Témoin	12.11	3.46	3.24 b	3.61	3.03 b	81 b	75 b	156 b
	Fertilisation foliaire (20 kg N/ha)	12.24	3.42	3.32 a	3.66	3.16 a	131 a	116 a	257 a
Carignan	Témoin	13.64 b	2.33	3.72 b	3.74	1.87 b	187 b	71 b	258 b
	Fertilisation foliaire (20 kg N/ha)	13.95 a	2.37	3.83 a	3.77	2.35 a	250 a	92 a	342 a

Tableau 1 : Incidence des pulvérisations foliaires azotées (20 kg N/ha) sur les caractéristiques analytiques des moûts. Moyenne de 8 répétitions. Les différentes lettres correspondent à des différences significatives observées au seuil de 5% par le test de comparaison des moyennes de Fisher.

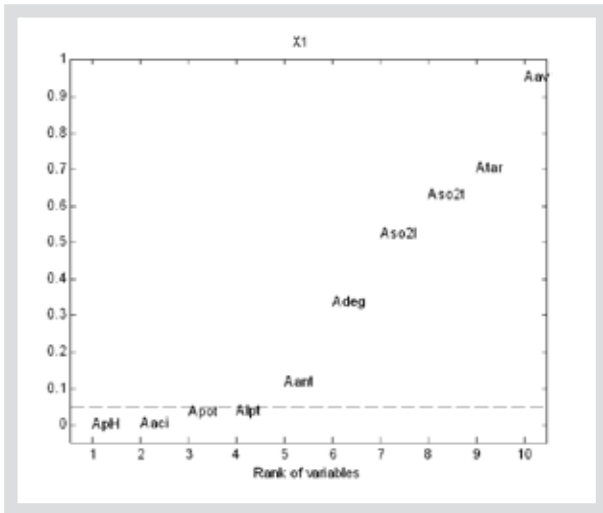


Figure 2 : p-value de l'ANOVA à 3 facteurs réalisée sur l'ensemble des données récoltées en 2011 pour les variables œnologiques classiques (n=24). Le seuil de significativité de 5% est représenté par la ligne en pointillé. pH, acidité totale (aci), potassium (pot), IPT(ipt), anthocyanes (ant), Degré acquis (deg), SO2 libre (SO2l), SO2 total (SO2t), acide tartrique (tar), acidité volatile (av)

phénols (2,6-diméthoxyphénol, 4-vinyl-phénol, eugénol, gaïacol), des cinnamates (dihydrocinnamate d'éthyle) et des mercaptans (H2S). L'impact des traitements azotés sur les teneurs des vins en ces composés est résumé dans le tableau 2. L'un des effets attendus, induit par l'augmentation de la teneur en azote des moûts, est la diminution des composés responsables des notes de réduction dans les vins (Rauhut 2005). Si cet impact est observé sur le méthionol (note aillées), ce n'est pas le cas pour l'hydrogène sulfureux (notes d'œuf pourri). D'une manière générale, les modifications induites par le traitement azoté demeurent faibles en intensité (<50% par rapport au témoin en moyenne – résultats non présentés) et concerne des molécules possédant un impact aromatique faible et/ou présentes à des concentrations largement inférieures à leurs seuils de perception dans les vins.

Contrairement aux observations précédemment réalisées sur vins blancs et rosés, la teneur des vins en 3-mercaptohexanol (p-value > 0.9) n'est pas impactée par les pulvérisations foliaires (en vert sur la figure 2). Il en est de même pour la 4MMP et l'acétate de 3MH dont la teneur reste faible dans les conditions de vinification en rouge. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées afin d'expliquer ces phénomènes :

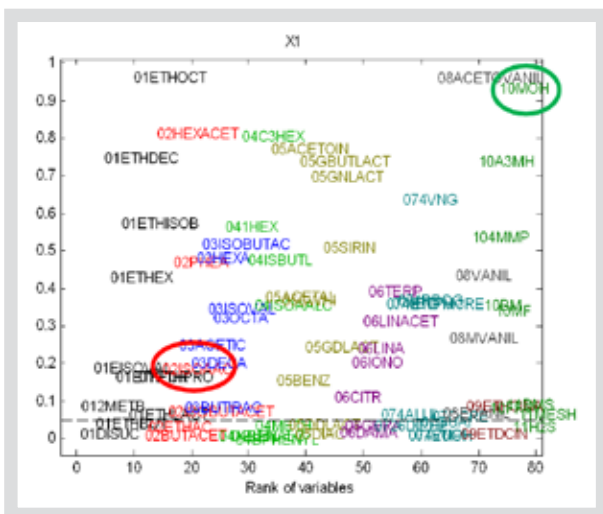


Figure 3 : p-value de l'ANOVA à 3 facteurs réalisée sur l'ensemble des données récoltées en 2011 pour les composés aromatiques des vins (n=24). Le seuil de significativité de 5% est représenté par la ligne en pointillé. Les p-values des variables acétate d'isoamyle (ISOAC) et 3-mercaptohexanol (MOH) sont signalées respectivement par des cercles rouge et vert.

- des perturbations pour ces variables liées à un fort effet matrice observée par l'équipe du LAAE lors de leurs dosages

- des conditions œnologiques de vinification en rouge (température, turbidité) peu favorables à la libération de ces composés dans les vins. Cette hypothèse va dans le sens que l'augmentation des thiols observée sur vins blancs serait plus due à une augmentation de l'azote assimilable induite, qu'à l'augmentation directe des teneurs en précurseurs. En effet, il est admis que l'impact du niveau azoté des moûts sur l'aromatique des vins est moindre dans le cas des vinifications en rouge.

- l'absence d'utilisation de soufre au cours des pulvérisations foliaires. Au cours des nombreux essais menés depuis 2004 par l'IFV, si un gain est systématiquement observé sur la composante « thiol » pour des pulvérisations « azote-soufre », les pulvérisations d'azote seul ont une incidence moindre sur cette famille de composé aromatique. Dans les travaux de Lacroux (2008), les teneurs en 3-mercaptohexanol ne sont pas améliorées dans le cas de fertilisation d'azote seul.

De la même manière, la composante fermentaire des vins à travers notamment la teneur en acétate d'isoamyle (en rouge sur la figure 2) n'est pas (ou très peu) modifiée par les traitements azotés. Les conditions œnologiques de vinifications en rouge, faisant intervenir des moûts turbides et des températures supérieures, sont en effet moins favorables à la production d'esters et d'acétates par la levure au cours de la fermentation (Moreno et al, 1988).

Famille chimique	Composé aromatique	Impact du traitement azoté	Niveau dans les vins*
Esters	Succinate de diéthyle	+	>
	Butanoate d'éthyle	+	>
Acétates	Acétate de butyle	+	>
	Acétate d'éthyle	+	>
Alcools	1-butanol	+	<
	2-phényléthanol	-	<
	Méthionol	-	=
	Alcool benzylique	+	<
Aldéhyde et cétones	Diacétyle	+	>
	γ-décalactone	+	<
Monoterpènes et norisoprénoides	Géraniol	+	=
	β-damascénone	+	=
Phénols	2,6-diméthoxyphénol	-	<
	4-vinyl-phénol	+	<
	Eugénol	+	<
	Gaïacol	-	<
Cinnamates	Dihydrocinnamate d'éthyle	+	=
Mercaptans	H2S	+	=

Tableau 2 : impact du traitement foliaire azoté sur la composition aromatique des vins. « + » = gain significatif ; « - » = perte significative. Le niveau dans les vins se réfère aux concentrations retrouvées et à leur positionnement par rapport au seuil de perception de la molécule. « = » autour du seuil de perception ; « < » inférieur au seuil ; « > » supérieur au seuil

3.4 Impact des pulvérisations azotées sur le profil sensoriel des vins

L'impact des traitements foliaires azotés sur le profil sensoriel des vins rouges est résumé sur la figure 4. Aucun impact sensoriel significatif n'est observé à la dégustation. Cependant la technique semble légèrement favoriser les notes florales des vins (p value =0.06). Cette augmentation est à mettre en relation avec les teneurs supérieures en dihydrocinnamate d'éthyle et également en β-damascénone mises en évidence dans les vins. L'importance de cet effet, même s'il peut être recherché dans le cas notamment des vins élaborés par macération carbonique, doit être relativisée compte tenu du faible gain observé (+0.2/5 en moyenne sur le caractère floral).

Cet effet sensoriel nul peut être nuancé par l'existence de fortes perturbations liées au déroulement de la dégustation. En effet, les vins ont été testés par série de cépage, toutes techniques de vinifications confondues. En ce sens, le fort impact sensoriel des différentes modalités de macération a pu perturber la notation du jury.



VOA Verrerie d'Albi



ecova



La qualité des hommes
fait la qualité du verre.

WWW.VOA.FR

Siège social : Z.I. Albi Saint-Juery
Rue François Arago - 81011 ALBI cedex 9
Tél. 33 (0)5 63 78 10 36 ou 33 (0)5 63 78 10 10

Fax 33 (0)5 63 78 10 11

Mise en œuvre des morceaux de bois en œnologie: applications au projet VINAROMAS

Simon Grelier¹, Olivier Geffroy², Ricardo Lopez³, Eric Serrano¹, Thierry Dufourcq⁴, Juan Cacho³, Vicente Ferreira³

¹Société Boisé France, Domaine du Chapitre, 170, Bd du Chapitre, 34750 VILLENEUVE-LÈS-MAGUELONE

²Institut Français de la Vigne et du Vin Pôle Sud-Ouest, V'innopôle, BP22, 81 310 LISLE SUR TARN

³Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología. Universidad de Zaragoza, ZARAGOZA, Espagne

⁴Institut Français de la Vigne et du Vin Pôle Sud-Ouest, Domaine de Mons, 32100 CAUSSENS

Email : simon.grelier@vivelys.com

Introduction

Le bois pour l'œnologie sous toutes ses formes (copeaux, douelles...) est devenu un outil incontournable de vinification et d'élevage. Le Règlement CE 606/2009 seul en vigueur, a récemment étendu le domaine d'application de l'utilisation des morceaux de bois, à la phase fermentaire ou pré-fermentaire (sur raisins frais ou moûts) en plus de l'utilisation pour l'élaboration des vins comme c'était le cas jusqu'alors. Le bois est devenu aujourd'hui un outil puissant au service de l'œnologue. La très grande diversité de morceaux de bois (origine, chauffe, mélange) associée à une mise en œuvre adaptée (doses, stade d'apport, temps de trempage) permet au technicien d'adapter l'utilisation du bois à son objectif produit (aromatique, structure, sucrosité), de développer les caractères fruités des vins en masquant ses imperfections (dilution, notes végétales). Au cours des deux premières années du projet VINAROMAS, plusieurs types de morceaux de bois (6 pour les variétés rouges ; 2 pour le cépage blanc) ont été mis en œuvre sur les 4 cépages étudiés (Grenache, Carignan, Fer Servadou et Gros Manseng). Cette étude a permis d'évaluer l'effet matrice, l'impact de l'essence de bois, du stade d'apport, du tri des bois et du niveau de chauffe à travers le suivi des marqueurs aromatiques du bois et grâce à l'analyse sensoriel.

1. Matériels et méthodes

1.1 Modalités mises en œuvre

Le plan d'expérience est incomplet car les types de copeaux mis en œuvre ont été adaptés en fonction des cépages et des millésimes d'étude. Les trempages ont été réalisés à différents moments du processus (en fermentation alcoolique, en élevage), à différents grammages avec des temps de contact vin/bois adaptés. Les caractéristiques des différentes modalités testées par millésime et par cépage sont présentées ci-dessous. Pour le cépage Gros Manseng, la modalité témoin (TEM) a été vinifiée sans ajout de copeaux à 18°C. Les vins rouges témoin (TEM) ont été fermentés à 25°C pendant 8 jours.

- **K1** : La modalité K1, testée sur Gros Manseng en 2009 et en 2010, est composée à 85% d'acacia (*robinia pseudoacacia*), un bois aux caractéristiques aromatiques florales. Les autres 15% sont composés de chêne présentant une forte concentration en composés de chauffe (furfural, 5 hydroxy-méthyl-furfural, 5 méthyl-furfural, vanilline...) et très pauvre en tanins. L'apport est réalisé à la dose de 3.5g/L en cours de fermentation.

- **K2** : La modalité K2, testée sur Gros Manseng en 2009 et en 2010, est composée à 100% de chêne sessile (*quercus petraea*). Cette modalité est un assemblage de deux couples (sélection/traitement thermique) différents. 85% sont issus d'une sélection visant à favoriser la fraîcheur originelle du bois et présentant une concentration faible en composés de chauffe mais riche en tanins. Les autres 15% sont caractérisés par un équilibre haut (concentration élevée) entre les composés de chauffe (syngaldehyde, sinapaldehyde, vanilline, whiskylactones, furfural). L'apport est réalisé à la dose de 3.5g/L en cours de fermentation.

- **COP1** : Cette modalité 100% chêne, composée de deux produits différents, a été testée en 2009 sur Grenache, Carignan et Fer Servadou. 80% du mélange est constitué de bois pauvre en lactones possédant un niveau moyen et équilibré entre les différents composés de chauffe. Les autres 20% sont composés de bois riche en lactones sans composés de chauffe. L'apport est réalisé à la dose de 5 g/L en fin de fermentation. Le contact bois/vin est maintenu pendant 2 mois.

- **COP2** : Cette modalité 100% chêne, composée de deux produits différents, a été testée en 2009 sur Grenache, Carignan et Fer Servadou. 20% du mélange est constitué de bois pauvre en lactones possédant un niveau moyen et équilibré entre les différents composés de chauffe. 80% est composé de bois riche en lactones sans composés de chauffe. L'apport est réalisé à la dose de 5 g/L en fin de fermentation. Le contact bois/vin est maintenu pendant 2 mois.

- **COP3** : Cette sélection, testée en 2009 sur Grenache, Carignan et Fer Servadou, vise à favoriser la fraîcheur originelle du bois. Après traitement thermique, le bois est peu concentré en composés de chauffe mais riche en tanins. L'apport est réalisé à la dose de 5 g/L en fin de fermentation. Le contact bois/vin est maintenu pendant 2 mois.

- **COP4DFA** : Ce chêne, testé en 2010 sur Fer Servadou, présente une forte concentration en composés de chauffe (furfural, 5 hydroxy-méthyl-furfural, 5 méthyl-furfural, vanilline...) et est très pauvre en tanins. L'apport est réalisé à la dose de 1 g/L en début de fermentation. Le contact bois/vin est maintenu pendant 10 jours.

- **COP4FFA** : Il s'agit du même chêne et la même dose d'utilisation (1 g/l) que la modalité COP4DFA mais l'addition est réalisée fin FA. Le contact bois/vin est étendu à 2 mois. Cette modalité a été testée en 2010 sur Fer Servadou.

- **COP5** : Il s'agit d'un bois non torréfié riche en lactones mis en œuvre en 2010 sur les cépages Grenache et Carignan. L'apport est réalisé à la dose de 5 g/L en fin de fermentation. Le contact bois/vin est maintenu pendant 2 mois.

- **COP6** : Il s'agit d'un bois non torréfié pauvre en lactones et riche en tanins mis en œuvre en 2010 sur les cépages Grenache et Carignan. L'apport est réalisé à la dose de 5 g/L en fin de fermentation. Le contact bois/vin est maintenu pendant 2 mois.

Les deux essences de bois utilisées dans le cadre de cet essai ont fait l'objet d'une maturation de 24 mois à l'air libre, avant d'être transformés (broyés puis torréfiés) de manière équivalente.

Sur Gros Manseng pour les deux millésimes d'étude, les modalités K1 et K2 ont été mises en œuvre sur deux parcelles présentant des caractéristiques de production distinctes. Pour les vins rouges, les types de copeaux (COP1, COP2, COP3, COP4DFA, COP4FFA, COP5 et COP6), ont été testés en 2009 et 2010 pour les 3 cépages sur deux lots de vendanges récoltés à deux niveaux de maturité.

1.2 Suivi analytique, sensoriel et traitements statistique

8 paramètres œnologiques classiques ont été suivis par l'IFV Sud-Ouest dans les vins en bouteille : le TAV, l'acidité totale, l'acide tartrique, le pH, l'acidité volatile, le potassium, IPT et les anthocyanes pour les vins rouges.

78 composés aromatiques différents appartenant à 14 familles chimiques (esters éthyliques, acétates, acides, alcools, aldéhydes, cétones, terpénols, norisoprénoides, phénols, dérivés de la vanilline, mercaptans, cinnamates, thiols variétaux et pyrazines) ont été dosés dans les vins par l'équipe du LAEE. Parmi les molécules connues comme « marqueurs » du boisé ont été analysées le 2-furfurylthiol, le gâïacol, les whiskylactones (cis et trans), l'eugénol, les crésols (o et m), les 4-éthyl et vinyl-phénol, les 4-éthyl et vinyl-gâïacol, le syringal-déhyde, la vanilline, l'acetovanillone, le vanillate de méthyl et d'éthyl.

L'analyse sensorielle a été réalisée par le jury expert de l'IFV Sud-Ouest composé de 8 dégustateurs entraînés régulièrement. Les vins sont notés sur une échelle discontinue de 0 à 5 au moyen de 15 descripteurs sensoriels.

Pour les rouges, les concentrations en composés marqueurs du boisé étant indépendantes du cépage et de la date de récolte, les valeurs analysées ont été moyennées pour tous les cépages et toutes les dates de récolte. Ces moyennes ont ensuite été traitées par Analyse en Composantes Principales grâce au logiciel Excel Stat. Pour les vins blancs de Gros Manseng, les compositions des vins ont été analysées par analyse de variance à trois facteurs (modalité x parcelle x millésime) suivie d'un test de comparaison de moyenne de Fisher.

2. Résultats et discussions

2.1 Données générales sur les vins rouges

L'observation de la composition chimique des vins rouges montre que, parmi les molécules aromatiques connues pour être des « marqueurs » du caractère boisé dans les vins, seuls le 2-furfurylthiol, le gâïacol, les whiskylactones (cis et trans), la vanilline et l'eugénol, sont impactés par l'addition de morceaux de bois. L'effet de l'addition des différents types de copeaux sur la composition chimique des vins rouges est résumé sur la figure 1. Il est également important de signaler que pour les variétés rouges, l'addition de morceaux de bois est sans effet sur les autres composés aromatiques du vin (esters, acétates, acides, alcools et thiols...).

La modalité COP6, pauvre en lactone possède un positionnement sur l'ACP proche de la modalité témoin (TEM). COP4 DFA et COP4 FFA présentent des teneurs supérieures en gâïacol et en 2-furfurylthiol. Malgré des teneurs supérieures en whiskylactones (figure 5), le type de morceaux de bois « COP5 » ne ressort pas sur l'ACP pour cette variable.

2.1 Apport de l'essence de bois sur vin blanc

En 2009 et 2010, deux essences de bois, K1 (85% Acacia + 15% riche furanes à 3.5g/L) et K2 (85% faible furanes et WL, mentholé + 15% riche vanilline à 3.5g/L), ont été mises en œuvre en cours de fermentation sur des vins de Gros Manseng.

L'utilisation de l'acacia est, en général, limitée aux vins blancs auxquels il apporte une fraîcheur aromatique supérieure à celle du bois de chêne (*quercus petraea*) qui est l'essence la plus représentée dans l'utilisation de bois en œnologie. Seule l'utilisation de barriques de cette essence est autorisée en œnologie, l'utilisation de morceaux de bois étant interdite.

Les impacts significatifs de l'addition des morceaux de bois K1 et K2 sont résumés dans le tableau 1. Les résultats analytiques montrent que le bois K1 a un fort impact sur l'IPT et sur la concentration des vins en gâïacol. D'autres phénols comme le 2,6 diméthoxyphénol, le 4-allyl-2,6-diméthoxyphénol et le 4-éthylgâïacol, sont également

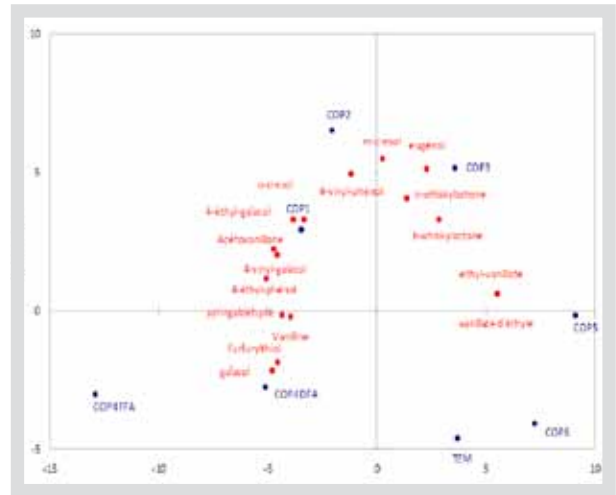


Figure 1 : Analyses en Composantes Principales (ACP) des teneurs en composés aromatiques marqueurs du boisé analysés sur les vins rouges - F1(45.53%) et F2(27.18%)

impactés de manière significative mais les teneurs relevées restent bien en deçà du seuil de perception. Ces données sont cohérentes avec la composition du bois de cette modalité qui contient 15% de bois de chêne très riche en furfural (absorbant à 280 nm, longueur d'onde à laquelle l'IPT est mesuré) et autres composés de chauffe. Ces éléments sont responsables de l'impact analytique observé. Les deux modalités ont un impact positif sur la génération de furfurylthiols par rapport au témoin.

La modalité K2 se distingue par des teneurs supérieures en whiskylactones, qui restent cependant nettement inférieures au seuil de perception. Les teneurs des vins en 3-mercaptophexanol (3MH) et en acétate de 3-mercaptohexyle (ac3MH) ne sont pas impactées par l'addition de copeaux.

Paramètres (unités)	Seuil de perception	Témoin	K1	K2
IPT	-	0.91 b	5.96 a	7.82 b
2-furfurylthiol (µg/l)	1 µg/l	3.43 b	37.9 a	23.73 a
gâïacol (µg/l)	10 µg/l	0.17 b	1.48 a	0.84 b
4-éthylgâïacol (µg/l)	33 µg/l	0.07 b	1.00 a	0.24 b
2,6-diméthoxyphénol (µg/l)	170 µg/l	0.04 b	15.7 a	2.93 b
4-allyl-2,6-diméthoxyphénol (µg/l)	1100 µg/l	0.37 b	8.42 a	1.39 b
whiskylactone (µg/l)	68 µg/l	1.33 b	2.45 a	16.34 a
α-whiskylactone (µg/l)	180 µg/l	0.12 b	7.38 a	37.84 a

Tableau 1 : paramètres œnologiques ou aromatiques impactés significativement par les additions de copeaux K1 et K2. Analyse de variance / significativité au seuil de 5% Test de Fisher

L'ajout de bois permet de maintenir sur la modalité K1 la composante « thiol » des vins tout en diminuant les notes herbacées. Le profil aromatique des vins est complexifié par l'apport de légères notes boisées de type grillé. Les morceaux de bois K1 améliore la sucrosité du vin mais n'affecte pas la perception d'acidité. Ce type de bois permet de respecter la fraîcheur du profil initial, de baisser les notes végétales tout en apportant de la sucrosité. L'ajout de bois sur la modalité K2 provoque une modification plus importante du profil aromatique en atténuant l'acidité et en renforçant plus nettement la sensation de sucrosité. Le boisage de type coco/lacté et vanillé est plus marqué. L'impact des deux modalités sur la matrice de type thiol peut se résumer ainsi :

- **K1** : Profil frais = Respect du profil initial (thiol, fraîcheur), complé- ment de la bouche (sucrosité)

- **K2** : Profil doux = Marquage plus important de l'aromatique boisée (coco/lacté, vanille), impact plus fort en bouche (sucrosité, baisse acidité)

2.2 Impact du stade d'apport

En 2010, sur cépage Fer Servadou, un ajout ciblé de bois riche en composés de chauffe (furfural, 5 hydroxy-méthyl-furfural, 5 méthyl-furfural, vanilline...) a été réalisé à deux stades du process : début de fermentation alcoolique à 1g/L avec trempage pendant 10 jours ; fin de fermentation alcoolique à 1g/l avec trempage pendant 2 mois. Les analyses montrent un impact très net du moment d'apport sur la concentration en gaiacol et 2-furfurylthiol, tel qu'illustré sur la figure 2. La modalité sur laquelle le bois a été apporté en fin de FA (COP4FFA) présente une concentration bien plus importante en ces deux composés.

L'intégration des bois dans le process ne doit donc pas être faite au hasard et peut être un levier important de maîtrise du profil sensoriel. En l'occurrence, la fermentation est une étape qui a un effet très net sur ces deux composés. Cela se traduit au niveau sensoriel par une intensité aromatique supérieure sur la modalité COP4FFA. Le boisé marque plus les vins lors d'un ajout de morceaux de bois tardif, en fin de fermentation alcoolique. L'impact est plus mesuré sur la bouche et se limite à un léger gain en gras et en maturité du fruit (Figure 3). Ces effets sont supérieurs sur la modalité COP4FFA que sur le traitement COP4DFA.

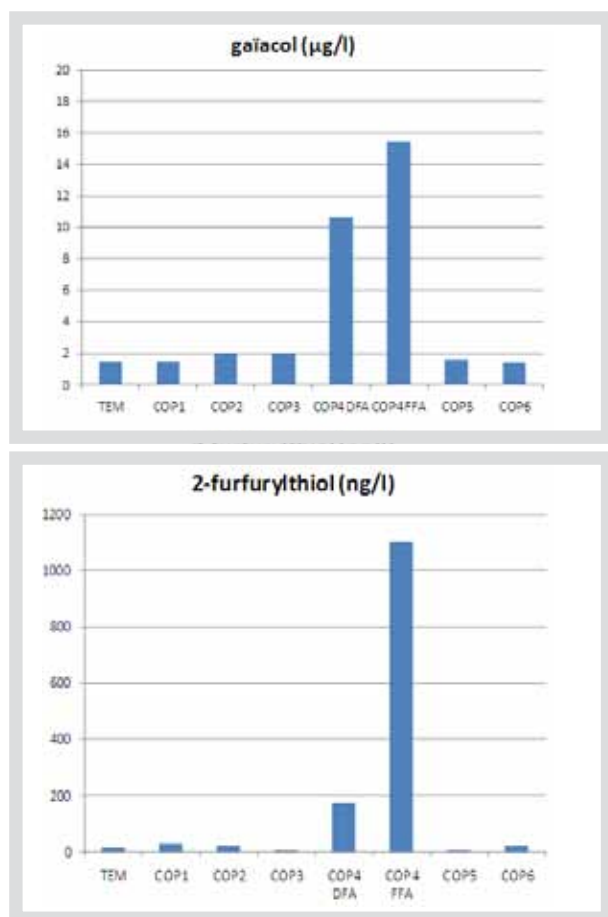


Figure 2 : Concentrations en gaiacol (notes fumées ; seuil de perception = 15 µg/l) et en 2-furfurylthiol (notes de café ; seuil de perception = 1 ng/l) mesurées dans les vins de l'essai - Moyenne de deux observations par type de copeaux

2.3 Impact du type de chauffe sur vins rouges

Les morceaux de bois utilisés en 2009 (COP1, COP2 et COP3) sur Fer Servadou, Grenache et Carignan, permettent de mettre en avant un impact du type de chauffe. Les composés de chauffe permettent de bien distinguer les modalités entre elles sur la base des critères analytiques de traitement thermique (Figure 1). Les modalités COP1, COP2 et COP3 ne diffèrent que par la sélection des bois et le process de transformation qui leur est appliqué. Il en ressort que la modalité COP1 est plus riche en composés de chauffe que COP2, elle-même plus riche que COP3. Ces éléments sont cohérents avec les process

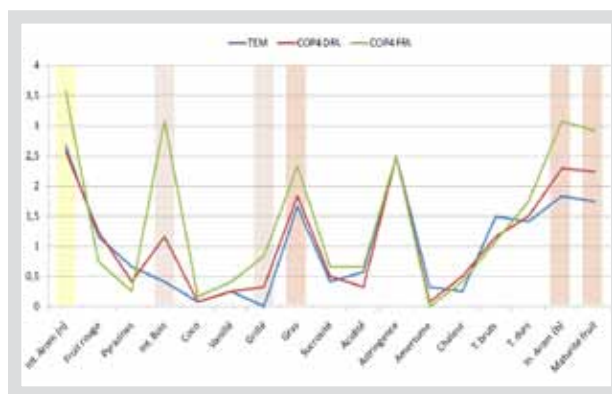


Figure 3 : Comparaison des profils sensoriels des modalités COP4DFA, COP4FFA sur Fer Servadou - millésime 2010

appliqués. En effet la transformation thermique d'un bois provoque la formation de composés tels que la vanilline, l'acétovanillone, le gaiacol et le syringaldéhyde. Ces composés se retrouvent dans les vins après contact avec le bois. Pris isolément, leurs concentrations restent inférieures au seuil de perception. L'analyse sensorielle démontre un réel impact des bois sur le profil du vin (figure 4).

Les modalités les plus riches en composés de chauffe atténuent le critère pyrazique de la matrice de départ en introduisant des notes grillées et vanillées. La modalité COP2, vraisemblablement à cause de sa plus grande richesse en lactones, permet d'intensifier le caractère fruit rouge des vins.

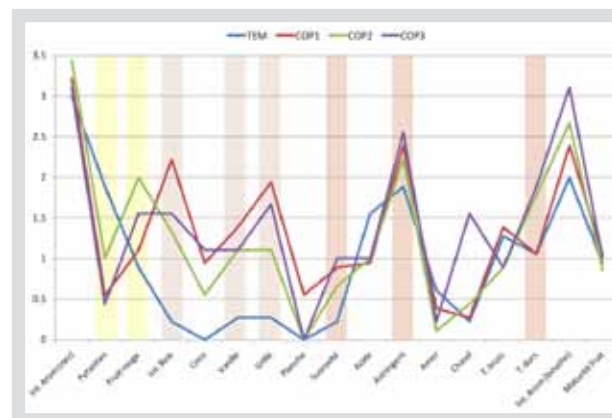


Figure 4 : Comparaison des profils sensoriels des modalités COP1, COP2 et COP3 au témoin sur Fer Servadou 2009

2.4 Impact du tri du bois non torréfié

Le dernier volet de l'étude a permis de mettre en évidence l'impact du tri du bois sur le profil sensoriel du vin. Deux modalités de bois frais, non torréfié (COP5 et COP6) ont été appliquées sur Grenache et Carignan.

Même si les deux modalités sont composées de bois non torréfié, elles présentent des caractéristiques analytiques très différentes. En effet le chêne français utilisé en œnologie est multiplié par régénération naturelle. Ce mode de reproduction, couplé aux différentes conditions pédoclimatiques des différentes zones de culture, crée de grandes variations dans la composition chimique des arbres. Un couple de molécules clairement identifié est celui des deux isomères de whiskylactones. Ces molécules diffusent du bois vers le vin comme le montre la figure 5.

Les vins des modalités COP5 et COP6 ont des profils analytiques différents qui se répercutent au niveau sensoriel sur le gras, l'intensité aromatique, la sucrosité et la maturité du fruit. La modalité COP5 montre un effet plus marqué sur ces critères que la modalité COP6. L'impact est supérieur sur Grenache que sur Carignan.

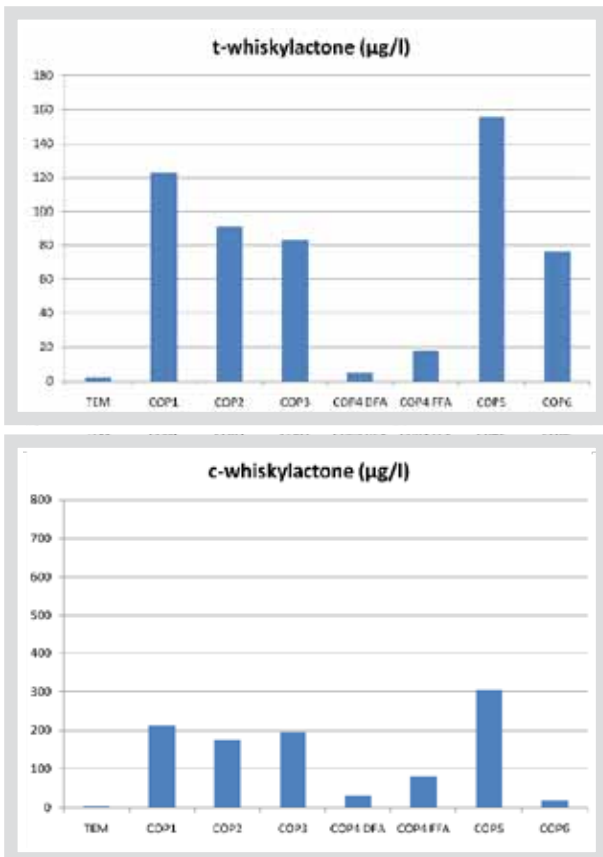


Figure 5 : Concentrations moyennes en t- whiskylactones (coco ; seuil de perception = 67 µg/l) et en c-whiskylactones (coco ; seuil de perception = 790 µg/l) mesurées dans les vins expérimentaux.

Conclusion et perspectives.

Le bois est un élément important dans la construction du profil aromatique d'un vin. De composition variable, il peut se voir appliquer des processus lui conférant des caractéristiques très différentes. Ces caractéristiques vont avoir un impact sur les vins et vont permettre d'orienter les profils de plusieurs manières :

- Sur Gros Manseng : en préservant le côté variétal et en ré-équilibrant la bouche dans le cas de l'acacia ; en intensifiant la sensation de douceur (augmentation sucrosité, baisse verdeur) par l'utilisation d'éléments peu riches en composés furaniques.

- Sur les matrices rouges : en baissant les notes pyraziques et en intensifiant le fruit mûr, les notes boisées et la structure en bouche. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que la concentration en composés de chauffe augmente

La maîtrise des conditions d'utilisation des bois permet de moduler de manière significative les relations entre le bois et le vin, comme le montre l'essai réalisé en 2010 sur Fer Servadou. En ce sens la fermentation alcoolique est une étape majeure. Elle diminue l'impact des composés de chauffe en favorisant l'expression fruitée du cépage.

Compte tenu des impacts induits par le bois, il est essentiel d'utiliser cet outil de manière maîtrisée afin d'obtenir l'impact escompté.

NATUferm®

Besoin d'intensifier l'arôme de vos vins ?
Utilisez Natuferm
 le nutriment précurseur d'arômes pour vos levures.

Natuferm® apporte aux levures les éléments nutritifs précurseurs de la production d'arômes.

Produits formulés à partir de fractions de levures sélectionnées séchées par une technologie exclusive qui produit des microgranules ne formant pas de grumeaux. La mise en suspension complète est réalisée en quelques secondes. Cette caractéristique offre facilité d'utilisation, gain de temps et répartition homogène.



OENOBANDS SAS
 RCS Montpellier - SIREN 521 285 304
 info@oenobands.com - www.oenobands.com

DISTRIBUÉ PAR :

LA LITTORALE
 le plaisir du vin nous concerne aussi
 www.lalittorale.fr

Influence de l'itinéraire de vinification sur le potentiel aromatique des vins de Gros Manseng

Thierry Dufourcq¹, Sandrine Nardi¹, Olivier Geffroy², Eric Serrano², Ricardo Lopez³, Juan Cacho³

¹Institut Français de la Vigne et du Vin Pôle Sud-Ouest, Domaine de Mons, 32100 CAUSSENS

²Institut Français de la Vigne et du Vin Pôle Sud-Ouest, V'innopôle, BP22, 81 310 LISLE SUR TARN

³Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología. Universidad de Zaragoza, ZARAGOZA, Espagne

Email : thierry.dufourcq@vignevin.com

Introduction

Le Gros Manseng est un cépage blanc que l'on retrouve cultivé dans les vignobles du piémont pyrénéen et de la Gascogne. Il appartient à un ensemble de cépages dont l'origine Pyrénéo-atlantique a été précisée récemment grâce à l'utilisation de marqueurs moléculaires (Bordenave et al., 2007). Son origine géographique et historique se situe à proximité du golfe de Gascogne. Ce secteur aurait été un des refuges européens de *Vitis vinifera* pendant les périodes glaciaires. Ce cépage contribue à ce titre à l'originalité de l'encépagement des vignobles du Sud-ouest de la France. En 2010, 2900 ha de Gros Manseng étaient en culture en France, principalement en Côtes de Gascogne en production de vins sous Indication Géographique (IGP) et dans les appellations d'origine (AOP) Jurançon, Tursan, Irouléguay et Pacherenc-du-vic-bilh. Le potentiel œnologique de ce cépage est original, il possède une capacité à accumuler des sucres pendant la maturation tout en maintenant un niveau d'acidité élevé. Cette originalité devient contrainte lorsqu'on décide de le vinifier pour produire un vin sec car il s'agit alors d'établir un compromis entre un degré d'alcool potentiel qui peut devenir limitant et une acidité que l'on cherche à maîtriser.

D'un point de vue aromatique, les vins de Gros Manseng présentent un potentiel incroyable et diversifié. On retrouve dans les vins de ce cépage des thiols variétaux en quantités importantes (Tominaga 2000, Dagan 2006), on retrouve également des composés issus de précurseurs glycosidiques, terpènes et norisoprénoides (Dagan, 2006). Enfin il a été également mis en évidence la présence de précurseurs en sulfure de diméthyle dans les raisins qui entraîne un potentiel pour le vin à exprimer des notes truffées au cours de son vieillissement (Dagan, 2006). Dans le cadre du projet VINAROMAS, nous avons cherché à compléter les connaissances sur le potentiel aromatique des vins de Gros Manseng. Des analyses sur vins de nombreux composés odorants ont été réalisées par le LAEE de l'Université de Saragosse. Le travail a cherché à caractériser l'incidence de quelques pratiques de vinification en blanc comme la macération préfermentaire des raisins, la stabulation à froid sur bourbes ou la mise en fermentation malo-lactique.

1. Matériels et méthodes

L'étude a été conduite sur des parcelles de Gros Manseng cultivées dans la zone de production des Côtes de Gascogne. Deux types de parcelles ont été choisis au cours de trois millésimes (2009 à 2011). Le choix s'est porté sur des différences de types de sol observées au vignoble avec l'alimentation hydrique de la vigne comme critère discriminant. Elle est peu limitante pour une parcelle et à contrainte modérée pour l'autre. Les différences se situent également sur les charges en raisins portées par la vigne. L'ensemble des vinifications est réalisé à échelle pilote (30 litres) au chai expérimental de vinifica-

tion de l'IFV Sud-ouest au domaine de Mons dans le Gers. Les vins sont élaborés en mode réducteur pour la partie préfermentaire, en fractionnant des doses de sulfites entre chaque opération ainsi qu'en utilisant du gaz carbonique pour éviter au maximum les contacts avec l'oxygène de l'air. Nous n'avons pas cherché à caractériser les effets de souches de levures ou de nutriments spécifiques. Nous avons donc employé la même souche au cours d'un même millésime sur l'ensemble des lots. Par parcelle et par millésime, nous avons réalisés 2 lots comme témoin, 2 lots en macération préfermentaire, 1 lot en stabulation sur bourbe et 1 lot avec fermentation malo-lactique

Description des itinéraires de vinification testés :

-vinification témoin : la récolte est égrappée, foulée puis pressée directement. Le débouillage a lieu 24 à 48h après la pressée. La fermentation est conduite à 17°C. Le vin est soutiré 7 jours après la fin de la fermentation.

-vinification avec macération : les raisins sont mis à macérer sous gaz inerte après le foulage pendant une période de quelques heures (18h à 16°C) puis traités comme la vinification témoin.

-vinification avec stabulation sur bourbes : les jus sont pressés directement puis mis en stabulation au froid sur bourbes pendant 2 semaines.

-fermentation malo-lactique : en fin de fermentation alcoolique les vins élaborés comme le témoin sont placés en chambre thermorégulée à 20°C puisensemencés avec des bactéries lactiques. Les vins sont laissés sur lies jusqu'à l'accomplissement de la FML ou à défaut pendant une période d'environ huit semaines. Ils sont maintenus sous gaz inertes pendant toute la période.

78 composés aromatiques différents appartenant à 14 familles chimiques (esters éthyliques, acétates, acides, alcools, aldéhydes, cétones, terpènes, norisoprénoides, phénols, dérivés de la vanilline, mercaptans, cinnamates, thiols variétaux et pyrazines) ont été dosés dans les vins par l'équipe du LAEE.

L'analyse sensorielle a été réalisée par un jury expert de professionnels. Les vins sont notés sur une échelle discontinue de 0 à 10 au moyen de 15 descripteurs sensoriels. L'ensemble des données recueillies est analysé statistiquement à l'aide du logiciel XLSTAT.

2. Résultats

2.1 Quelques considérations d'ordre viticole.

Les millésimes d'études sont décrits par rapport aux valeurs habituelles observées en Gascogne (tableau 1). L'indice d'Huglin et l'indice de Sécheresse (Tonietto et Carbonneau, 2004) et l'état de contrainte hydrique subi sur les différentes parcelles (Van Leeuwen et al., 2001) permettent d'avoir une vision plus générale des variations observées.

	2009	2010	2011
Régime de température Indice d'Huglin	Chaud 2140	Frais 1977	Chaud 2135
Régime de précipitations Indice de Sécheresse	Sec 43	Moyen 89	Moyen 89
Contrainte hydrique des vignes Parcelle A ($\delta^{18}O$) Parcelle B ($\delta^{18}O$)	Faible (-25.4) Sans (-26.5)	Modérée (-24.4) Sans (-27.4)	Sans (-26.6) Sans (-26.7)
Niveau de production (kg/plaid) Parcelle A Parcelle B	2,7 7,3	2,8 7,0	4,8 6,4

Tableau 1 : description simplifiée des origines des matières premières, des millésimes et parcelles.

2.2 Impact des itinéraires de vinification sur la composition des vins

L'analyse des données (figure 1) met en avant le regroupement des individus par parcelle et millésime. Un groupe principal se constitue sur un axe «degré-pH». Les vins de 2009 pour la parcelle A et 2010 pour la parcelle B se retrouvent confondus alors que leur condition de production diffère totalement. Le groupe issu de A et B en 2011 ne se différencie pas dans le plan de l'analyse. Ensuite un groupe est constitué par la parcelle B de 2010 puis un dernier par la parcelle A de 2009.

Les résultats montrent également l'impact de la macération pellicu-

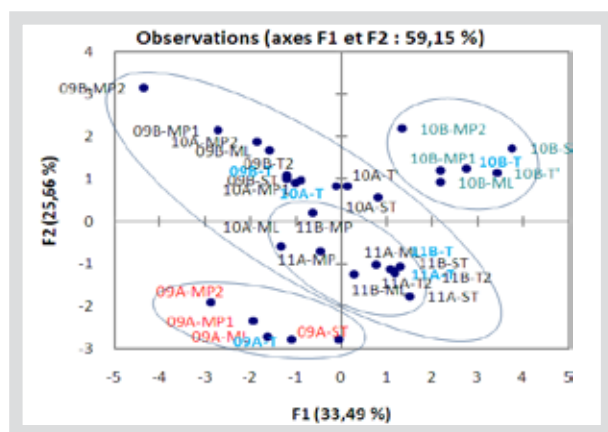
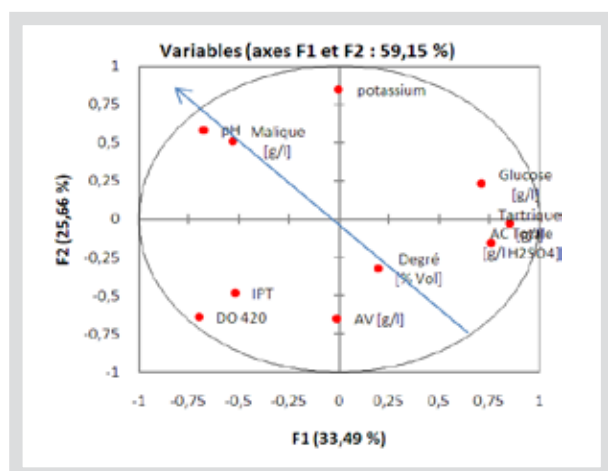


Figure 1 : Analyse en Composante Principale des données analytiques sur les vins de Gros Manseng issues de 2 parcelles (A et B), de 3 millésimes (2009 à 2011) et de 3 itinéraires de vinification avec macération (MP), stabulation (ST) ou fermentation malo-lactique (ML).

laire sur la diminution de l'acidité des vins (pH et acidité totale). Peu d'effet apparaissent avec la stabulation sur bourbes. La fermentation malo-lactique n'a jamais pu être réalisée complètement sur les vins en raison d'un pH du mout très faible. Au plus, 50% de l'acide malique a été dégradé sur quelques vins (2/6). Ces vins se différencient des autres itinéraires par leur maintien sur lies totales sans protection et à 20°C pendant plusieurs semaines.

3. Impact des itinéraires de vinification sur la composition aromatique des vins

78 composés odorants ont été analysés dans les vins finis. Parmi ceci, 27 ont présenté des concentrations moyennes supérieures à leur seuil de perception. Nous avons sélectionnés enfin les composés présentant un nombre d'unités d'odeur (NUO) supérieur à 5 ainsi qu'un coefficient de variation des valeurs analysées supérieur à 30%, indicateur d'un effet possible de l'itinéraire de vinification. Nous avons ainsi retenu 18 composés odorants (tableau 2).

La projection des données dans un plan en composantes principales met en évidence une répartition des individus selon le millésime. Ainsi il apparaît que, bien avant les parcelles et les itinéraires de vinification, l'influence de l'année est déterminante sur la composition aromatique des vins (figure 2). A l'intérieur de chaque millésime les données se répartissent sur un axe « esters-acétates-thiols fruits » pour 2010 et 2011 ou un axe « thiols fumé » pour 2009.

Composé	Code	Unité	Min	Max	Moyenne	Écart-type	Seuil perception	Unité
butyrate d'éthyle	E-C4	mg/l	0,070	0,306	0,287	0,060	20	µg/l
isobutyrate d'éthyle	E-iC4	mg/l	25	413	146	107	15	µg/l
hexanoate d'éthyle	E-C6	mg/l	0,137	0,844	0,495	0,217	14	µg/l
octanoate d'éthyle	E-C8	mg/l	0,200	1,048	0,529	0,245	5	µg/l
isooctanoate d'éthyle	E-iV	mg/l	4	67	21	18	3,0	µg/l
acétate d'éthyle	A-E	mg/l	36	98	56	13	7,5	mg/l
acétate d'isoamyle	A-i	mg/l	0,106	2,711	0,909	0,806	0,03	mg/l
acétate de butyle	A-B	mg/l	1,3	23,5	6,8	5,6	1	mg/l
acide butyrique	Ac-B	mg/l	0,548	2,273	1,654	0,436	0,175	mg/l
acidesulfurique	Ac-V	mg/l	0,000	1,036	0,495	0,376	33,4	µg/l
butyle	BtA	mg/l	0,000	2,826	1,040	0,948	100	µg/l
β -damascénone	DAM	µg/l	0,68	3,24	3,00	1,29	0,14	µg/l
2-furfurylthiol	FFT	ng/l	1,0	28,9	5,6	5,6	0,4	ng/l
2-éthyl-3-furaméthyl	EMF	ng/l	2	1235	274	286	4	ng/l
benzylacétate	BtA	ng/l	1,3	25,2	9,8	5,3	0,3	ng/l
3-mercaptopentanol	3MH	ng/l	136	7805	1128	1637	60	ng/l
4-mercaptopent-4-méthyl-2-pentanone	4MP	ng/l	0	59	11	14	0,8	ng/l
3-mercaptopentyl-acétate	AMH	ng/l	5	902	84	164	4	ng/l

Tableau 2 : composés odorants dosés dans les vins de Gros Manseng avec une concentration supérieure à leur seuil de perception.

Le traitement par ANOVA des données donne les résultats suivant : Le 3MH retrouvé dans les vins de la parcelle B est significativement supérieur à la parcelle A. Ainsi les vins de Gros Manseng issus d'une parcelle productive et sans contrainte hydrique sont plus riches en thiols variétaux que les vins issus d'une parcelle plus limitée. La macération pelliculaire a permis d'augmenter significativement l'acétate d'isoamyle et l'acétate de butyle et également la concentration en β -damascénone. La stabulation sur bourbes a eu un impact fort sur la production d'acétate de 3MH, dans une moindre mesure sur le 3MH. Ces effets sont plus marqués sur la parcelle B. Enfin, plusieurs composés sont influencés par la mise en FML des vins (avec ou sans réussite). Il s'agit du furfurylthiol et sa forme « méthylée ». Ces deux composés présentent des notes de fumé et de café (Tominaga et Dubourdieu, 2006) qui peuvent faire penser que les vins ont été en contact avec des morceaux de bois. Puis les concentrations en butyrate et hexanoate d'éthyle ont aussi été significativement augmentées.

4. Impact des itinéraires de vinification (ITK) sur la perception sensorielle des vins

Le jury de dégustation (10 personnes en moyenne) est constitué de professionnels exerçant en production, conseil ou institut de recherche. Le groupe a dégusté les vins dans l'année suivant leur élaboration (entre avril et juin). Il travaille régulièrement depuis plusieurs

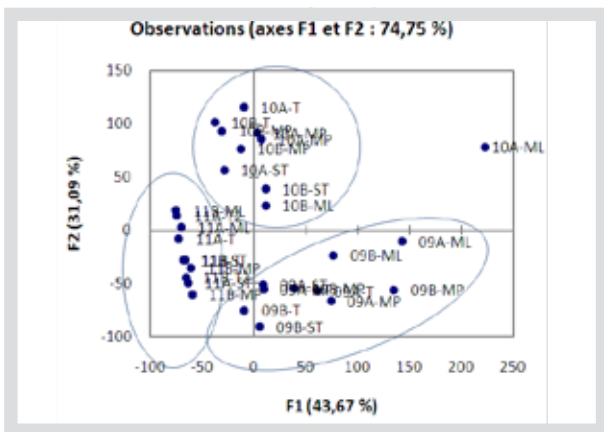
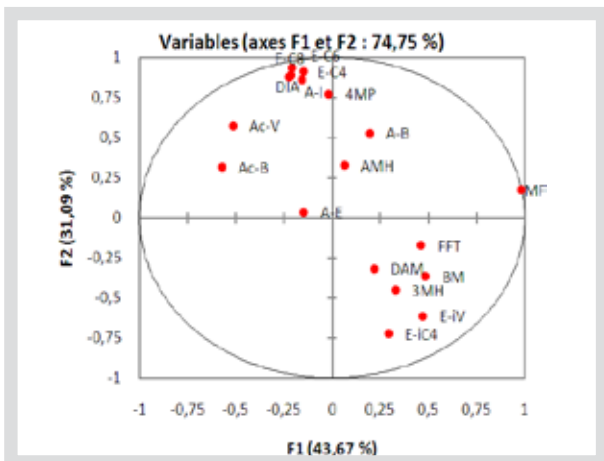


Figure 2 : Analyse en Composante Principale des analyses de composés aromatiques sur les vins de Gros Manseng issues de 2 parcelles (A et B), de 3 millésimes (2009 à 2011) et de 3 itinéraires de vinification avec macération (MP), stabulation (ST) ou fermentation malo-lactique (ML).

Perception au nez							
Intensité aromatique	Echelle Réduc	Végétal thiol	Fruité thiol	terpénique	Fermentaire	Truffe	Bois
IA-N	R-Ox	V-SH	F-SH	TERP	FERM	TRUF	BOIS
Echelle de perception de la perception aromatique au nez	Echelle de perception de la réduction (0) vers l'oxydation (10)	Perception d'odeurs rappelant les thiols dans leur dimension végétale (bur, feuille de tomate, rhubarbe...)	Perception d'odeurs rappelant les thiols dans leur dimension fruitée (agrumes, fruits exotiques)	Perception d'odeurs terpéniques (citron, confit, abricot)	Perception d'odeurs rappelant une dimension de fruits frais (banane, poire, gomme verte)	Perception d'odeurs rappelant une dimension truffée (truffe, sous-bois, cendre froide)	Perception d'odeurs rappelant une dimension boisée (vanille, noix de coco-lacté, grillé-tomate)
Perception en bouche							
Volume	Sucré	Acidité	Astringence	Amertume	Herbace	Intensité aromatique	
VOL	SUCR	ACID	ASTR	AMER	HERB	IA-B	

Tableau 3 : descripteurs sensoriels utilisés par le jury de dégustations pour caractériser les vins expérimentaux.

	Descripteurs	Millésime	Parcelle	ITK	Millésime x Parcelle	Millésime x ITK	Parcelle x ITK	
Nez	IA-N							
	R-Ox	*				*	***	
	V-SH							
	F-SH		***	***				
	TERP	***			*	*		
	FERM	***						
	TRUF	*					*	
	BOIS	*			*			
	Bouche	VOL	*					
		SUCR	***					
ACID		***	***	*	*			
ASTR		***	*		***			
AMER		***	***					
HERB		***						
IA-B	*			*				

Tableau 4 : synthèse des analyses de variances sur la perception sensorielles des vins de Gros Manseng en fonction des facteurs étudiés ; * test Fischer significatif à 5% ; *** test de Fischer significatif à 1%.



Novembre 2017 L'AMBI D'ALCOOL EST DANGEREUX POUR LA SANTE. A CONSOMMER AVEC MODERATION.

Bucher Inertys

Avec le pressurage sans oxygène, révélez tous les arômes de votre vin.



Grâce au procédé Bucher Inertys votre vin exprime toutes ses saveurs.

Couleur, typicité, potentiel aromatique restent prometteurs pour des vins plaisirs, frais et fruités. Le procédé Bucher Inertys donne d'excellents résultats sur les cépages dits aromatiques tels que les Sauvignon Blanc, Grenache et Cabernet Sauvignon pour le rosé... et sublime aussi les arômes primaires des cépages Chardonnay, Chenin Blanc...

Entièrement automatique, facile à utiliser, son fonctionnement original et breveté offre une maîtrise absolue de l'inertage et une réelle économie d'exploitation.

BUCHER
vaslin

Bucher Vaslin
Rue Gaston Bernier - BP 70028
F - 49290 Chalonnes sur Loire
Tél. +33 (0)2 41 74 50 50
Fax +33 (0)2 41 74 50 51
E-mail : commercial@buchervaslin.com

www.buchervaslin.com
Votre réussite est notre priorité

années à la dégustation de vins expérimentaux. 15 descripteurs ont été retenus pour ce travail sur une échelle de 0 à 10 : 8 descripteurs pour la perception au nez et 7 descripteurs pour la perception en bouche (tableau 3).

L'analyse des données de dégustation (tableau 4) confirme l'incidence majeure du millésime sur la perception des vins de Gros Manseng. 80% des descripteurs (12/15) sont significativement différents en fonction des années de production. Ce résultat rejoint l'analyse de données des composés aromatiques dosés au dessus de leur seuil de perception dans les vins. Ce résultat peut confirmer également l'impression générale de non maîtrise du potentiel du Gros Manseng en vinification par les professionnels. Les critères habituels de caractérisation de la qualité ne sont peut être pas suffisant pour optimiser la maîtrise interannuelle du potentiel du cépage.

Les parcelles se différencient au cours des années sur l'acidité en bouche et la perception du fruité de type thiol. Les vignes de Gros Manseng avec plus de charges en raisins et pas de contrainte hydrique donnent des vins plus acides et plus « thiolés », confirmant le dosage du 3MH dans les vins. Ce résultat confirme aussi la connaissance empirique du cépage.

Pour les itinéraires de vinification, la macération pelliculaire ou la stabulation sur bourbes a amélioré au nez l'intensité du fruité de type thiol des vins en relation avec le dosage du 3MH et de son acétate dans les vins. La stabulation améliore aussi l'intensité de la perception aromatique en bouche. La macération conduit également à une perception moins acide des vins. Ces 2 techniques contribuent à l'amélioration des vins. Même sur parcelle peu productive et en contrainte hydrique (pour la Gascogne !) la macération préfermentaire peut s'envisager. Le dosage des composés aromatique montre des gains en acétates (isoamyle, butyle) et en β -damascénone. On retrouve à la dégustation une amélioration de la perception du fruité. La mise en FML (ou stabulation sur lies post fermentation à 20°C dans notre cas) donne des vins qui sont décrits au nez comme « truffé » et « boisé ». A noter que l'intensité de la note « boisé » dans ce cas est faible mais différenciée de manière significative. Ici ces perceptions peuvent être mises en relation avec les augmentations significatives elles aussi des teneurs en furfurylthiol et méthylfuranethiol.

Conclusion

Ce travail vient compléter les connaissances sur le potentiel aromatique du cépage Gros Manseng. Il permet à travers l'étude de variations simples d'itinéraires de vinification, macération, stabulation mise en fermentation malo-lactique, de mesurer leurs effets sur un grand nombre de molécules odorantes des vins. Il apparait clairement que sur ce cépage, la matière première de l'année est le facteur le plus déterminant sur la composition aromatique des vins devant, à la fois, les conditions de productions viticoles (charge en raisins

et alimentation hydrique) mais aussi les itinéraires de vinification testés. Ce résultat amène à considérer que la caractérisation d'un millésime doit se faire de manière plus précise (précocité, températures, pluviométrie) et que leur intégration doit se faire avec l'origine métabolique des composés (acides aminés, acides gras, précurseurs d'arômes variétaux).

L'intérêt de la macération pelliculaire sur Gros Manseng est montré, quelles que soient les types de matière. Elle permet une amélioration du fruité par augmentation à la fois des thiols variétaux mais aussi d'esters et d'acétates à odeur fruitée. L'amélioration de la concentration en β -damascénone, décrit comme exhausteur du fruité (Pineau et al., 2007) renforce également l'intérêt de la technique.

La stabulation sur bourbe a donné des résultats très intéressants sur la présence de thiols variétaux et notamment l'acétate de 3MH. Cette technique doit faire encore l'objet d'optimisation.

Au cours de ces travaux, la réalisation de fermentation malo-lactique des vins a été un échec en raison de la faible ou non implantation des bactéries lactiques dans le milieu. En revanche, sa mise en œuvre pratique, par conservation des vins sur lies sans sulfites à 20°C pendant quelques semaines, a entraîné une augmentation de composés soufrés, le furfurylthiol et le méthylfuranethiol décrits en dégustation sur le « truffé » et le « boisé ». Ce type de vin obtenu se différencie nettement des vins témoins. Les vins apparaissent intéressants s'il y a maîtrise des composés indésirables de réduction potentiellement générés par la technique.

Il reste maintenant à mesurer la combinaison de ces techniques ainsi que l'utilisation possible de morceaux de bois pour construire des profils de vins plus complexes. Les analyses de composés aromatiques sont ainsi des indicateurs d'analyses des itinéraires techniques,


Références bibliographiques

- Bordenave L., Lacombe T., Laucou V., Boursiquot J.M., 2007. Etude historique, génétique et ampélographique des cépages Pyrénéo-Atlantiques. Bulletin de l'OIV, p920-922.
- Dagan L., 2006. Potentiel aromatique des raisins de *Vitis vinifera* L. cv. Petit Manseng et Gros Manseng. Contribution à l'arôme des vins de pays Côtes de Gascogne. Thèse, Montpellier, 2006.
- Pineau B., Barbe J.C., Van Leeuwen C., Dubourdieu D., 2007. Which Impact for β -damascenone on Red Wines Aroma. J. Agric. Food Chem., 55, 4103-4108.
- Tominaga T., Baltenweck-Guyot R., Peyrot Des Gachons C. et Dubourdieu D. 2000. Contribution of volatile thiols to the aromas of white wines made from several *Vitis vinifera* Grape Varieties. American Journal of Enology and Viticulture. 51, p178-181
- Tominaga T., Dufourdieu D., 2006. A novel method for quantification of 2-Methyl-3-furanthiol and 2-furanmethanethiol in wines made from *Vitis vinifera* grape varieties. J. Agric. Food Chem, 54, 29-33.
- Tonietto J., Carbonneau A., 2004. A multicriteria climatic classification system for grape-growing regions worldwide. Agricultural and Forest Meteorology, 124, p81-97.
- Van Leeuwen C., Gaudillere J-P., Tregoat O., 2001. L'évaluation du régime hydrique de la vigne à partir du rapport isotopique $^{13}C/^{12}C$. L'intérêt de sa mesure sur les sucres du moût à maturité. Journal International Science Vigne Vin, 35, n°4, p 195-205
- Autre source : Observatoire de la viticulture française : <http://www.si-vitifrance.com/> consulté en octobre 2012. Les Blancs, Sauvignon B, Sémillon B, Gros Manseng, Petit Manseng, 2001. Synthèse des travaux de sélections clonales. Chambres d'Agriculture d'Aquitaine, 16p.

LEVULINE® SYMBIOSE™

FLAVIA™

BIODIVA™



Passer au niveau supérieur

LEVEL2® TD

LALVIN ICV
TANDEM®

Explorer l'univers de la biodiversité des levures !

La grande variété de levures naturelles sélectionnées reflète la biodiversité de la microflore présente au cours de la fermentation alcoolique des vins. Cependant, cet univers est encore sous exploité au regard du grand nombre d'espèces et de sous espèces (autres que *Saccharomyces*) qui sont présentes dans la plupart des moûts de raisins. Au cours de la fermentation spontanée, l'activité microbienne engendre une succession d'activités enzymatiques qui contribuent sans aucun doute, positivement ou négativement, à la complexité aromatique et à la diversité des vins. Avec Level² Solutions, Lallemand innove en introduisant de nouvelles espèces et de nouveaux modes de gestion des fermentations alcooliques (Inoculation séquentielle) maîtrisés et sécurisés qui ouvrent de nouveaux horizons aux vinificateurs.