

# COMPREHENSION ET VALORISATION DU POTENTIEL AROMATIQUE EN THIOLS VARIETAUX DES VINS DE VINOVALIE

## Synthèse bibliographique : les thiols variétaux dans les vins

Carole Feilhès et Thierry Dufourcq

IFV pôle Sud-ouest, V'Innopole, Peyrole (81)

[carole.feilhès@vignevin.com](mailto:carole.feilhès@vignevin.com)

Les thiols volatils sont des composés soufrés très importants du profil aromatique de certains vins. Les thiols ont un seuil de perception très bas, allant de 0,8 à 60 ng/l, selon le type de molécule impliquée. Il y a trois principaux thiols qui ont des effets notables sur l'arôme du vin :

- Le 4-méthyl-4-sulfanylpentan-2-one (4MSP) (Darriet *et al.*, 1995), à l'origine des arômes de cassis et de buis au seuil de perception de 0,8 ng.l<sup>-1</sup>.
- Le 3-sulfanylhexan-1-ol (3SH), procurant des arômes de pamplemousse au seuil de perception 60 ng.l<sup>-1</sup> et son acétate (3SHA) à l'origine des notes de fruits de la passion au seuil de perception de 4ng.l<sup>-1</sup> (Tominaga *et al.*, 1996).

Ces molécules odorantes sont caractéristiques des vins blancs des vignobles du Sud-ouest issus des cépages Colombard, Sauvignon et Gros Manseng.

## I. Origine des thiols variétaux :

Les thiols variétaux ont pour origine principale la dégradation par la levure lors de la fermentation alcoolique de composés inodores présents naturellement dans le raisin. Ils sont appelés précurseurs de thiols (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). Ce sont des métabolites secondaires de la vigne dont le rôle biologique est à ce jour peu connu. La partie non volatile de ces précurseurs existe sous différentes formes (glutathion, dipeptides, acide aminé). Les thiols peuvent également être indirectement issus du métabolisme de la levure, par la voie dites des C6 (Schneider *et al.*, 2006).

La production de thiols repose sur l'addition d'un soufre, que soit de la cystéine ou du sulfure d'hydrogène, sur une molécule de (E)-hex-2-enal ou sa forme réduite de (E)-hex-2-enol et proviennent de précurseurs de type S-conjugués et inodores dans le raisin (Peña-Gallego *et al.*, 2012).

Le 3SHA est lui produit à partir de 3SH au cours de la fermentation, par estérification.

Cependant, la quantité théorique de thiols formés par ces voies de production, calculée à partir des niveaux de précurseur, est beaucoup plus faible que la quantité de thiols effectivement trouvée dans les vins correspondants (Pinu *et al.*, 2012 ; Roland *et al.*, 2010b). Le lien entre la quantité de précurseurs présent dans les raisins et la quantité de thiols libres révélés dans les vins n'est à ce jour toujours pas expliquée. Et, en fonction de la composition du moût et du processus de vinification, cette proportion peut varier considérablement.

### a. Précurseur cystéinylé

La première voie historiquement découverte implique des précurseurs cystéinylés (Tominaga *et al.*, 1998), qui a été initialement identifiée dans des raisins de Sauvignon Blanc. Ces conjugués S-cystéine (Cys3SH et Cys4MSP) sont les plus simples des précurseurs de thiols et sont directement clivés par la levure, par son activité enzymatique  $\beta$ -lyase, au cours de la fermentation alcoolique.

### b. Précurseurs glutathionylés

La deuxième voie concerne les précurseurs glutathionylés (Peyrot Des Gachons *et al.*, 2002). Le glutathion est supposé s'ajouter à un (E)-hex-2-enal produisant le précurseur G3SHal, pouvant être ensuite réduit dans sa forme alcool G3SH par une enzyme de type alcool déshydrogénase. L'existence dans le jus de raisin de ces deux composés contribue à la validité de cette hypothèse.

D'après Dournes (2022), les précurseurs glutathionylés sont très présents dans les raisins de Colombard, en moyenne 249  $\mu\text{g}/\text{kg}$  contre 8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  pour les précurseurs cystéinylés. Pour le Sauvignon, les travaux montrent une très forte variabilité en fonction des auteurs, de 0.8 à 642  $\mu\text{g}/\text{l}$  pour le G3SH et 12 à 1585  $\mu\text{g}/\text{l}$  pour le 3SH. Enfin le G3SH est plus abondant que G4MSP dans les raisins de Sauvignon, ce qui est compatible avec les abondances égales des thiols correspondants dans les vins.

### c. Précurseurs dipeptidiques

Deux autres composés sur la base des formes dipeptidiques dont l'origine est liée au glutathion ont ensuite été identifiés : il s'agit du  $\gamma$ -glutamyl-S-(1-hydroxyhexan-3-yl)-cystéine ( $\gamma$ -GluCys3SH) et du S-(1-hydroxyhexan-3-yl)-cystéinyglycine (CysGly3SH). Ces deux composés sont décrits comme intermédiaires métaboliques lors de la dégradation du G3SH par la levure lors de la fermentation.

L'autre voie de dégradation impliquant le  $\gamma$ -GluCys3SH a été identifiée dans le moût de raisin de Sauvignon blanc (Bonnafox *et al.*, 2017). Ce dernier est supposé être issu de la dégradation du G3SH par une carboxypeptidase/ $\gamma$ -glutamylcystéinyltransferase.

### d. Voie des C6

Enfin, la dernière voie de biogénèse ne fait pas appel à l'hydrolyse de précurseur mais repose sur l'addition d' $H_2S$  sur de l'(E)-hex-2-énal pour former directement du 3SH. Comme aucune enzyme permettant la libération des thiols depuis les précurseurs n'a été identifiée chez *Vitis vinifera*, cette voie permettrait d'expliquer les rares détections d'arôme libre dans le raisin (Capone *et al.*, 2011b). De plus cette voie a été montrée comme impliquée dans une partie de la production de 3SH lors de la fermentation alcoolique (Schneider *et al.*, 2006). Cette origine pré-fermentaire du G3SH peut être négligeable ou majeure selon le type de cépage considéré. Dans le cas d'un cépage neutre comme le Melon B., cette origine est majoritaire (67 %). En revanche, elle reste négligeable pour le Sauvignon Blanc (2 %).

Cette voie d'addition fonctionne avec un hydrogénosulfure comme donneur de soufre sur deux substrats différents, le (E)-hex-2-énal mais aussi le (E)-hex-2-enol (Harsch *et al.*, 2013). Araujo *et al.* met en évidence le rôle de cette voie d'addition lors de la fermentation avec des ajouts de soufre élémentaire résultant en une production des thiols jusqu'à 2,6 fois plus importante.

## II. Des précurseurs aux thiols

Pendant la fermentation, les précurseurs de thiols vont être métabolisés par la levure. La première étape va consister à l'absorption des précurseurs par la levure de manière non spécifique à travers des transporteurs d'acides aminés et de peptides (Subileau *et al.*, 2008b).

Les voies d'adsorption amènent à la production du précurseur cystéinylé. Il sera principalement métabolisé par des enzymes ayant une activité  $\beta$ -lyase et ayant pour action de libérer le 3SH et la 4MSP (Thibon *et al.*, 2008a). Le 3MH pourra ensuite éventuellement être acétylée *via* l'addition d'acétyl-CoA (Swiegers *et al.*, 2006).

Une fois produits par la levure, les thiols vont être libérés dans le milieu en fermentation.

## III. Le devenir des thiols

Les thiols variétaux sont des composés extrêmement réactifs d'un point de vue chimique et peuvent induire différentes réactions au pH du vin :

- Réaction d'oxydation pour former des disulfures : c'est un mécanisme réversible et peut constituer un véritable réservoir d'arômes durant le vieillissement du vin (Roland *et al.*, 2016).
- Réaction d'addition de type Michael pour former de thioéthers : ce mécanisme a été mis en évidence sur des adduits de 3SH-catéchine et de 3SH-épicatéchine notamment (Nikolantonaki *et al.*, 2012).
- Plus récemment, un autre mécanisme d'addition entre 3SH et acétaldéhyde conduisant à un dérivé de type oxathiane a été détaillé (Chen *et al.*, 2018).

Parmi toutes ces formes, seulement les thiols libres (SH) et l'oxathiane sont odorants. Ainsi l'oxydation des thiols libres en disulfure et la formation d'adduits mènent à une perte d'arôme dans le vin. D'un point de vue technologique, la fraction réduite est la plus intéressante puisqu'elle représente la partie odorante des thiols variétaux du milieu. Le dosage des thiols totaux traduit la production globale des thiols durant la fermentation sans renseigner du pouvoir odorant du milieu.

## IV. Le cas du cuivre

Le cuivre fait partie des micronutriments essentiels pour le bon développement des plantes. L'absorption du cuivre par la plante se fait principalement au niveau racinaire et est ensuite distribuée au sein de la plante sous forme de complexes avec des acides aminés via le xylème.

Le transport de cet élément dans la plante est indépendant de la concentration dans le sol (Miotto *et al.*, 2013). Sur la plupart des organes de la plante, le principal facteur associé à l'augmentation de la concentration en cuivre est lié à la pulvérisation de produits phytosanitaires à base de cuivre (Miotto *et al.*, 2013). Des travaux anciens (Darriet *et al.*, 2001; Hatzidimitriou *et al.*, 1996) avait permis de cibler le cuivre comme étant responsable d'une perte aromatique (diminution des quantités de thiols) dans les vins de Sauvignon blanc dont les parcelles étaient traitées à la bouillie bordelaise.

Le cuivre joue un rôle complexant et oxydant des thiols qui peut amener à une perte de 80 % des composés odorants dans les vins (Roland *et al.*, 2016).

En fermentation, le contrôle du cuivre par la levure implique plusieurs voies de régulation leur conférant une résistance au cuivre mais aussi amenant à une modification des voies liées à la production des arômes dont les thiols variétaux. Les facteurs de transcription de ces voies sont également impliqués dans la régulation d'autres gènes dans la levure dont l'activation ou l'inhibition sera dépendante du cuivre. Parmi ces gènes, quatre sont d'intérêt ou intéressants dans le contexte des thiols variétaux. Dans un contexte de forte présence de cuivre, trois gènes préparent un terrain peu propice à la révélation des thiols en fermentation : la  $\beta$ -lyase catalysant l'étape clef de la révélation est inhibée et une voie des soufrés orientée vers la production massive de cystéine est activée. Le quatrième gène code pour un transporteur membranaire permettant l'absorption de précurseurs dipeptidiques. Il a été montré que la transcription de ce gène est inhibée lorsque la concentration en cuivre est importante.

Récemment, des travaux de thèse (G. Dournes, 2022), avaient pour objectif de mieux comprendre les phénomènes influant la synthèse des thiols notamment à travers l'utilisation du cuivre au vignoble via le suivi d'un réseau de parcelles de Colombar et de Gros Manseng en Gascogne, cépages classés parmi les cépages les plus concentrés en précurseurs de thiols, à l'instar du Sauvignon Blanc.

Les résultats ont confirmé que l'on assiste à une baisse importante de la concentration en cuivre lors des étapes de vinifications. Ainsi, quelle que soit la concentration initiale en cuivre dans le moût, à la fin de la fermentation, la teneur en cuivre sera toujours inférieure à la limite de quantification de la méthode utilisée (0,1 mg/L).

Les travaux ont mis en évidence par ailleurs que les précurseurs de thiols sont significativement plus consommés lors de la fermentation en présence de la plus haute concentration en cuivre. Ce phénomène présent dans les deux cépages traduit un mécanisme dépendant de la levure. Il a été démontré que la résistance de la levure au cuivre passe par la production de protéines (méthallothionéines) riches en cystéine entraînant une augmentation de l'assimilation du soufre (Yasokawa *et al.*, 2008). Dans ce contexte, cela signifierait que la consommation plus importante des précurseurs serait induite par le besoin en soufre pour la production de cystéine. Les précurseurs sont plus consommés « grâce » au cuivre mais ces derniers n'aboutiront pas à une fraction aromatique.

Les travaux de la thèse ont permis ensuite d'identifier en quel type de thiols étaient transformés les précurseurs en fonction des quantités de cuivre dans les moûts. Cette identification a été réalisée par le dosage des formes réduites et oxydées des thiols variétaux. Les formes réduites correspondent à la fraction odorante de la production. Le dosage des thiols totaux (formes réduites et oxydées) rend compte de la production globale de la levure.

Par rapport à la production totale, ces formes oxydées représentent une proportion étonnamment identique entre les cépages. En effet, pour la plus forte dose de cuivre (3,6 et 3,8 mg/L pour le Colombar et le Gros Manseng, respectivement), la proportion de thiols sous forme oxydée est identique et égale à 85% des thiols produits pour les deux cépages alors que les concentrations de thiols produits sont très différentes (794 ng/L pour le Colombar et 1977 ng/L pour le Gros Manseng). Ce résultat met en évidence la possibilité de produire des thiols en forte présence de cuivre mais souligne la nécessité d'une gestion de l'oxydation dans ces conditions.

Pour le Colombar, la production de thiols totaux (réduits + oxydés) est équivalente quelle que soit la dose de cuivre présente dans le moût avant fermentation. En revanche, l'augmentation du cuivre dans le moût est corrélée à une diminution de la fraction réduite des thiols donc de la partie aromatique.

Dans une matrice Gros Manseng, les effets du cuivre sont plus complexes. Comme sur Colombar, il est responsable d'une diminution de la fraction réduite des thiols dans le vin fini. En revanche, il est également responsable d'une forte augmentation de la production de thiols totaux. Cette hausse de production totale soulève des questionnements quant à l'origine de ces thiols.

## V. Impact des conditions culturales sur les niveaux de précurseurs des raisins et les teneurs en thiols des vins.

### Variétés

L'abondance de précurseurs semble être liée au cépage (Coetzee *et al.*, 2012). Par ailleurs, en fonction du site d'implantation, les abondances et la distribution des précurseurs varient significativement dans les moûts de Sauvignon Blanc (Roland *et al.*, 2011).

Les précurseurs de thiols (Cys3MH, G3MH et G4MMP) sont préférentiellement localisés dans la pellicule quel que soit le cépage mais en fonction du vignoble, les distributions et concentrations des précurseurs entre pulpe et pellicule varient significativement (Roland *et al.*, 2011).

### Conditions de maturation

En 2000, Peyrot des Gachons et ses collaborateurs ont mesuré l'évolution des précurseurs cystéinylés (Cys3SH, Cys4MSP et Cys4MSPOH) dans le Sauvignon Blanc de Bordeaux, au cours de la maturation durant deux millésimes consécutifs : si la maturation est favorable à l'accumulation de ces précurseurs dans les baies, l'effet millésime reste très important. Des résultats similaires ont été démontrés sur Sauvignon Blanc à Sancerre et en Touraine : les concentrations de Cys3SH, G3SH et G4MSP ont considérablement augmenté pendant la maturation. L'évolution de Cys4MMP était cependant différente selon l'emplacement considéré (Roland *et al.*, 2010e).

La date de récolte est un facteur important pour produire des thiols variétaux. Au cours de la maturation, la composition du moût évolue, acides aminés, acidités, cations et ces facteurs sont impliqués dans le processus de révélation des précurseurs. Sur Colombar en Gascogne, sur des sols argilo-calcaires avec contraintes hydriques modérées à fortes, les plus fortes concentrations en 3SH+3SHA ont été obtenues dans les vins issus d'une date de récolte tardive, 50-55 jours après la véraison par rapport à 40-45 jours après véraison (Dufourcq *et al.*, 2006). Pour la 4MSP dans le Sauvignon, la réponse semble différente en lien avec la concentration en précurseurs (Peyrot des Gachons, 2000).

Le changement climatique provoque un réchauffement global qui se répercute sur la composition des matières végétales. En 2019, il a été montré qu'une température plus élevée de 1,5 °C pouvait négativement impacter certains précurseurs de thiols avec une diminution de l'ordre de 75 % de la concentration en G3SHal dans du Sauvignon blanc (Wu *et al.*, 2019), avec au final peu d'impact sur la quantité de 3SH dans les vins. En revanche la 4MSP semble diminuer sous des températures élevées dans les vins de Sauvignon blanc (Darriet *et al.*, 2019).

Un autre travail montre une hausse de 25 à 50 % du G3SH et du Cys3SH avec l'augmentation de la température des baies de Sauvignon blanc, Chardonnay, Merlot et Koshu (Kobayashi *et al.*, 2011).

Le 3SH augmente dans les vins avec l'exposition au soleil et aux UV-B des raisins, tandis que le 3SHA augmente avec l'exposition au soleil, mais pas avec les UV-B (Šuklje *et al.*, 2014). Dans cette expérience d'effeuillage, l'effet de la lumière du soleil n'a pas été bien séparé de l'effet de la température. L'effet de l'UV-B sur le 3SH est cohérent avec les résultats de Kobayashi *et al.* (2011), qui ont montré que le rayonnement UV-B augmente la production de précurseurs de ce thiol.

L'eau joue un rôle important dans la production végétale que ce soit sur le métabolisme primaire ou secondaire. L'effet du déficit hydrique dans les raisins de Sauvignon sur les précurseurs de thiols cystéinylés a été étudié. La 4-mercapto-4-sulfpentane-2-one (4MSP), le 4-mercapto-4-sulfpentane-2-ol (4MSPOH) et le 3-sulphylhexane-1-ol (3SH) ont été analysés après que les plantes aient été soumises à un stress hydrique. Un stress hydrique sévère a eu un effet négatif sur le potentiel aromatique. En revanche, les vignes soumises à un léger déficit hydrique ont montré le potentiel d'arôme le plus élevé. Les thiols volatils dans les vins augmentent en cas de déficit hydrique léger et diminuent en cas de déficit hydrique sévère (Peyrot des Gachons *et al.*, 2005).

## Conduite au vignoble

-La fertilisation foliaire d'azote et d'azote-soufre

La concentration en thiols variétaux des vins semble être très liée à la composition des moûts tel que l'azote assimilable. Le statut azoté de la vigne influe aussi sur les concentrations en précurseurs de thiols. Un lien a été établi entre la fertilisation azotée au sol et la teneur en précurseurs et en glutathion libre tandis que le niveau de polyphénols diminue ce qui concourt à la production de vins plus riches en thiols (Choné *et al.*, 2006).

L'apport d'azote et de soufre foliaire à véraison permet d'augmenter très fortement les concentrations en thiols variétaux (3SH et 3SHA) dans les vins (Dufourcq *et al.*, 2009). Cette augmentation des concentrations en thiols variétaux dans les vins issus de la pulvérisation foliaire est probablement due à l'augmentation d'une part de l'azote assimilable et d'autre part à la présence de soufre qui modifie le métabolisme de cette molécule dans le milieu en fermentation.

-Gestion de la végétation

L'effeuillage est une pratique qui permet de lutter contre le Botrytis en améliorant le micro-climat des grappes. Dans le cas des vins blancs, cette pratique se heurte à la possibilité d'une exposition des grappes induisant la présence accrue de polyphénols dans le moût pouvant entrer dans des mécanismes réactionnels qui conduiraient à la diminution d'une partie du potentiel en composés aromatiques souffrés des vins. L'effeuillage doit donc se raisonner entre, d'une part l'entassement de végétation et le risque de pourriture, et d'autre part l'exposition des grappes et des pertes en potentiel aromatique. Il a cependant été montré que la quantité de précurseurs cystéinylés (Cys3SH) des thiols variétaux dans les raisins n'est pas pénalisée par la pratique de l'effeuillage. Elle

peut même améliorer le potentiel aromatique des vins selon le millésime, comme observé avec le Colombar (Dufourcq *et al.*, 2007). Pour la production de vins typés thiols variétaux, cette technique est recommandable dans le cas de vignes vigoureuses où le risque sanitaire est important.

La relation entre le rendement et la production de thiols variétaux n'est pas établie. Le rendement ne semble pas être le facteur principal influençant la production de thiols dans les vins notamment pour le Colombar (Dufourcq *et al.*, 2008).

-La taille de la vigne peut également avoir une influence. Il a été montré que des vignes de Grechetto taillées en cordon de Royat présentaient une concentration moyenne de précurseurs de thiols systématiquement plus élevée (+22%) que les vignes taillées en Guyot (Cerreti *et al.*, 2016).

- Par ailleurs, la présence du champignon *Botrytis cinerea* sur la vendange peut augmenter jusqu'à 100 fois la concentration en précurseurs de 3SH dans les raisins (Thibon *et al.*, 2009).

## Process de vinification

- Extraction des précurseurs

Dans le raisin, les précurseurs de thiols sont répartis dans deux fractions (Peyrot des Gachons *et al.*, 2002a; Roland *et al.*, 2011) : dans la pulpe qui est directement extraite lors du pressurage et la pellicule qui nécessite différentes techniques pour l'extraire. Ainsi, dans le Sauvignon blanc, 78 % du Cys3SH et 57 % du G3SH sont présents dans la pellicule.

A cette étape de la vinification (moût), les précurseurs cystéinylés et glutathionylés de 3SH et 4MSP ne sont pas oxydables en raison de la stabilité chimique de la liaison thioéther dans des conditions oxydantes. Roland et ses collaborateurs a ainsi rapporté que, lors de l'oxydation contrôlée des moûts de melon B. et Sauvignon Blanc, il n'y a pas de dégradation des précurseurs cystéinylés et de 4MSP, alors que les niveaux de G3SH augmentent. Ils ont émis l'hypothèse que la réaction entre le glutathion et le (E)-2-hexenal pourrait expliquer la production de G3SH au cours des opérations de préfermentation.

Afin de favoriser l'extraction des précurseurs majoritairement localisés dans la pellicule, des opérations de macération pelliculaire peuvent être mises en oeuvre. Les travaux de Maggu *et al.*, démontrent une augmentation d'un facteur entre 2 et 3 du Cys3SH (Maggu *et al.*, 2007) pour une macération d'au moins 32 h. Par contre, lors d'une macération plus courte (24 h), aucun effet significatif de cette pratique sur l'extraction des précurseurs de thiols n'est observé (Bonnafox *et al.*, 2017).

Le pressurage impacte également l'extraction des précurseurs de thiols. En effet, il a été montré qu'une augmentation de la pression de 0,4 bar à 2 bars permet de multiplier par 2 la concentration en Cys3SH pour des raisins de Sauvignon blanc (Maggu *et al.*, 2007). De la même manière, les jus obtenus à la fin du pressurage sont plus concentrés en précurseurs (+40 % pour le G3SH) que ce soit pour le Sauvignon blanc ou le Melon blanc (Roland *et al.*, 2011). Néanmoins, l'utilisation d'une telle pratique doit être modérée car elle implique une plus forte extraction des composés polyphénoliques, qui peut être préjudiciable à la qualité globale du vin blanc.

L'impact de la stabulation sur bourbes sur les précurseurs de thiols et la concentration des thiols dans les vins semble plus

dépendante du terroir et du millésime. Lors de la stabulation sur bourbes, la hausse de la teneur en thiols dans les vins pourrait être liée à une hausse de la concentration en lipides. En effet, une quantité plus élevée de lipides a été corrélée à une augmentation des thiols variétaux dans les vins (Deroite *et al.*, 2018) probablement par la voie des C6 (Harsch *et al.*, 2013). Ainsi, si la concentration en lipides dans les bourbes est faible, en fonction des millésimes et terroirs, l'utilisation de la stabulation aurait un effet limité sur la libération des thiols.

- Richesse en azote

La teneur en azote des moûts et son réajustement avant le début de la fermentation alcoolique sont deux éléments qui conditionnent la production de thiols dans les vins. L'azote assimilable est également très important pour la levure, son métabolisme de croissance et de fermentation. Les principales sources d'azote assimilable de raisin sont des ions ammonium et des acides aminés (Henschke & Jiranek, 1993). Il a été démontré que l'ammonium en excès en début de fermentation limitait la libération des thiols variétaux par la levure (Subileau *et al.*, 2008). L'explication de ce phénomène appelé répression catabolique de l'azote (NCR) consiste à la limitation de l'assimilation des acides aminés par la levure due à la présence d'ammonium dans le milieu. Ce phénomène limite également l'assimilation des précurseurs de thiols, et par conséquent leur conversion intracellulaire en thiols volatils. Cette observation a débouché sur la mise en place des stratégies de nutrition azotée en fermentation privilégiant des ajouts d'azote aminé en début de fermentation et d'ammonium plus tardifs.

-Souche de levure et conditions de fermentation

Les thiols variétaux sont libérés au cours de la fermentation alcoolique par la levure *Saccharomyces cerevisiae* grâce à l'activité  $\beta$ -lyase. La conversion des précurseurs de thiols dépend de la souche utilisée et de sa capacité à assimiler ces précurseurs ainsi que les autres composés azotés du moût. Ainsi, la sélection de la souche de levure comme modulateur de thiols variétaux représente une étape cruciale en vinification.

Certaines souches de levure commerciales ont démontré leur capacité à libérer des thiols dans des conditions œnologiques. La combinaison de différentes souches de levure en fermentation peut permettre de bénéficier des atouts de chacune d'elles dans l'assimilation et la conversion des précurseurs en thiols ou l'acétylation à l'origine de la formation de A3SH. L'utilisation de souches non-*Saccharomyces* ou d'hybrides interspécifiques ont pu également montrer de bons résultats.

La température de fermentation influe sur la libération des thiols, mais les données rapportées semblent être assez variables. Globalement, ce ne sont pas les températures de fermentation basses qui sont les plus favorables à la production des thiols. Les travaux de l'IFV montrent que les températures de 18-20°C sont plus favorables aux thiols par rapport à des températures de 14-16°C.

*Note pour le lecteur :*

*Il est important dans cette revue de distinguer les effets des pratiques au vignoble sur la présence de précurseurs de thiols dans les raisins et la présence au final des composés odorants dans les vins. En effet, il y a une chaîne d'interactions qui agit soit en positif soit en négatif tout au long du processus de transformation du raisin au vin. Ainsi on peut envisager d'avoir une forte quantité de précurseurs dans les raisins sans jamais arriver à les valoriser en arômes dans les vins ou l'inverse. Peu de travaux scientifiques combinent les analyses de précurseurs et le dosage de thiols dans les vins. Également il y a beaucoup moins de références sur la 4MSP, présente en plus faible quantité dans les vins et dans beaucoup moins de cépages. Les travaux de l'IFV Sud-ouest se sont toujours concentrés sur les effets des pratiques avec pour facteur à expliquer la présence dans les vins des molécules aromatiques.*

## BIBLIOGRAPHIE

Alegre, Y., Culleré, L., Ferreira, V. & Hernández-Orte, P. Study of the influence of varietal amino acid profiles on the polyfunctional mercaptans released from their precursors (2017).

Anfang N., Brajkovich M. & Goddard M.R. Co-fermentation with *Pichia kluyveri* increases varietal thiol concentrations in Sauvignon Blanc, Aust J. Grape Wine R2009, 15, 1. Bertrand, C., Valérie, L. & Jordi, B. Proceed of Wine Active Compounds. 205-207 (2014).

Bonnaffoux, H. et al. First identification and quantification of S-3-(hexan1-ol)- $\gamma$ -glutamyl-cysteine in grape must as a potential thiol precursor, using UPLC-MS/MS analysis and stable isotope dilution assay. Food Chemistry 237, 877-886 (2017).

Capone, D. L., Sefton, M. A., & Jeffery, D. W. (2011b). Application of a modified method for 3-mercaptohexan-1-ol determination to investigate the relationship between free thiol and related conjugates in grape juice and wine. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59(9), 4649-4658.

Chen, L., Capone, D. L., & Jeffery, D. W. (2018). Identification and Quantitative Analysis of 2-Methyl-4-propyl-1,3-oxathiane in Wine. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 66(41), 10808-10815

Chone, X., Lavigne-Cruege, V., Tominaga, T., Van Leeuwen, C., Castagnede, C., Saucier, C. & Dubourdieu, D. 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. 40:1-6 (2006).

Cordente, A. G., Curtin, C. D., Varela, C. & Pretorius, I. S. Flavour-active wine yeasts. Applied Microbiology and Biotechnology 96, 601-618 (2012).

- Darriet, P., Tominaga, T., Lavigne, V., Boidron, J. & Dubourdieu, D. Identification of a powerful aromatic compound of *Vitis vinifera* L. var. Sauvignon wines: 4-mercapto-4-methylpentan-2-one. *Flavour Fragrance J.* 10, 385 (1995).
- Darriet, P., Bouchilloux, P., Poupot, C., Bugaret, Y., Clerjeau, M., Sauris, P., Medina, B., & Dubourdieu, D. (2001). Effects of copper fungicide spraying on volatile thiols of the varietal aroma of Sauvignon blanc, Cabernet Sauvignon and Merlot wines. *Vitis: Journal of Grapevine Research*, 40(2), 93-99
- Darriet, P., Pons, A., Thibon, C., Drappier, J., Andrée, M., Cholet, C., Redon P., Wu, J., Pieri, P. & Geny-Denis L. (2019). Climate change and varietal aromatic component : between expected impact and experimental observations. 8th OENOVITI International meeting, 13 May 2019, Athens, Greece
- Dixon, D. P., Skipsey, M. & Edwards, R. Roles for glutathione transferases in plant secondary metabolism. *Phytochemistry* 71, 338-350 (2010).
- Dournes G., Incidence de la viticulture biologique sur la genèse des thiols variétaux dans les vins de Côtes de Gascogne. Thèse de doctorat. 178p (2022).
- Dubourdieu, D. Effects of copper fungicide spraying on volatile thiols of the varietal aroma of Sauvignon blanc, Cabernet Sauvignon and Merlot wines. *Vitis Vol* 40 (2001).
- Dufourcq, Th. et al. Foliar spraying of nitrogen and sulfur at veraison : a viticultural technique to improve aromatic composition of white and roses wines. 16th International GIESCO Symposium, Davis (USA) p379-383 (2009)
- Dufourcq, T., Schneider, R., Renard R. & Serrano E. Incidences of the climate, the soil and the harvest date on Colombard aromatic potential in Gascony. 11ème International Terroir Congress. Bordeaux, France : 391-395 (2006).
- Dufourcq T., Charrier F., Schneider R., Serrano E. Effets de l'exposition des grappes sur le potentiel aromatique des raisins et des vins de Colombard B et Melon B. 8 Internationales ATW-Symposium, Technik im Weinbau, Stuttgart (Allemagne), KTBL ed. p221-228 (2007)
- Dufourcq, T. & Geffroy, O. Conditions de fermentation et expression des thiols volatils dans les vins. Rencontre technique micro-organismes et gestion thermique. Toulouse, France, IFV Sud-ouest: 46-48 (2008).
- Dufourcq T., Bonneau F., Desprats A., Serrano E. Contribution des facteurs viticoles et œnologiques au potentiel aromatique des vins blancs de Colombard en Gascogne. Ville Congrès International des terroirs viticoles, Changins (Suisse) p530-535 (2008).
- Dufourcq, T. et al, Irriguer pour améliorer la teneur en thiols variétaux des vins blancs de Colombard et Gros Manseng en Côtes de Gascogne, vignobles sous influence climatique océanique. 19th International Meeting of Viticulture GIESCO (2015).
- Dufourcq, T., Lopez, F., Mille, B., Schneider R. & Delpuech X. Should Water Supply by Irrigation be soon a Technique to Manage Aromatic Potential of Colombard in South-Western France Gascony Vineyard? Bordeaux, oral communication, Climwine Symposium (2016).
- Fedrizzi, B., Pardon, K. H., Sefton, M. A., Elsey, G. M. & Jeffery, D. W. First Identification of 4-S-Glutathionyl-4-methylpentan-2-one, a Potential Precursor of 4-Mercapto-4-methylpentan-2-one, in Sauvignon Blanc Juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57, 991-995 (2009).
- Geffroy, O., Fauveau, C., Dufourcq, T., Coarer M. & Poulard A. «Expression optimale du potentiel aromatique des vins de Sauvignon blanc par les souches de levures Fermicru 4F9 et Collection Cépage Sauvignon – intérêt des mélanges.» *Revue Française d'Œnologie* 245 : 2-9 (2011).
- Georgia Lytra et al, How dimethyl sulfide would effect red wines black-berry fruit aroma ? 14th Weurman Flavour Research Symposium 15-19 september 2014.
- Harsch, M. J., Benkwitz, F., Frost, A., Colonna-Ceccaldi, B., Gardner, R. C., & Salmon, J. M. (2013). New precursor of 3-mercaptohexan-1-ol in grape juice: thiol-forming potential and kinetics during early stages of must fermentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(15), 3703-3713.
- Hatzidimitriou, E., Bouchilloux, P., Darriet, P., Bugaret, Y., Clerjeau, M., Poupot, C., Médina, B., & Dubourdieu, D. (1996). Incidence of a vine protection using a commercial formula of Bordeaux mixture on the Sauvignon grapes maturity and the wines varietal aroma (results of a 3-year study). *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 30(3), 133-150.
- Hernández-Orte, P., Cacho, J.-F. & Ferreira, V. Relationship between varietal amino acid profile of grapes and wine aromatic composition. Experiments with model solutions and chemometric study (2002).
- Howell, K. S., Swiegers, J. H., Elsey, G. M., Siebert, T. E., Bartowsky, E. J., Fleet, G. H., Pretorius, I. S. & de Barros Lopes, M.A. Variation in 4-mercapto-4-methyl-pentan-2-one release by *Saccharomyces cerevisiae* commercial wine strains. *FEMS Microbiology Letters* (2004).
- Kobayashi, H., Takase, H., Suzuki, Y., Tanzawa, F., Takata, R., Fujita, K., Kohno, M., Mochizuki, M., Suzuki, S. & Konno, T. (2011). Environmental stress enhances biosynthesis of flavor precursors, S-3-(hexan-1-ol)-glutathione and S-3-(hexan-1-ol)-L-cysteine, in grapevine through glutathione S-transferase activation. *Journal of Experimental Botany*, 62(3), 1325-1336. <https://doi.org/10.1093/jxb/erq376>.
- Kritzinger, E. C., Bauer, F. F. & du Toit, W. J. Role of Glutathione in Winemaking: A Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61, 269-277 (2013).
- Lacroux, F., Tregoeat, O., Van Leeuwen, C., Pons, A., Tominaga, T., Lavigne-Cruège, V. & Dubourdieu D. Effect of foliar nitrogen and sulphur application on aromatic expression of *vitis vinifera* L cv Sauvignon blanc. *J Int des Sci la Vigne du Vin*. 42 :125-32 (2008).
- Masneuf-Pomarède, I., Mansour, C., Murat, M.-L., Tominaga, T. & Dubourdieu, D. Influence of fermentation temperature on volatile thiols concentrations in Sauvignon blanc wines. *International Journal of Food Microbiology* 108, 385-390, <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2006.01.001> (2006)
- Masneuf, I., Murat, M.-L., Naumov, G.I., Tominaga, T. & Dubourdieu, D. Hybrids *Saccharomyces cerevisiae* x *Saccharomyces bayanus* var. *Uvarum* having a high liberating ability of some sulfur varietal aromas of *vitis vinifera* Sauvignon blanc wines, D. J. *Int. Sci. Vigne Vin*. 36, 205 (2002).

- Miotto, A., Ceretta, C. A., Brunetto, G., Nicoloso, F. T., Giroto, E., Farias, J. G., Tiecher, T. L., De Conti, L., & Trentin, G. (2013). Copper uptake, accumulation and physiological changes in adult grapevines in response to excess copper in soil. *Plant and Soil*, 374(1-2), 593-610.
- Nikolantonaki, M., Jourdes, M., Shinoda, K., Teissedre, P.-L., Quideau, S., & Darriet, P. (2012). Identification of Adducts between an Odoriferous Volatile Thiol and Oxidized Grape Phenolic Compounds: Kinetic Study of Adduct Formation under Chemical and Enzymatic Oxidation Conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(10), 2647-2656.
- Peña-Gallego, A., Hernandez-Orte, P., Cacho, J., & Ferreira, V. (2012). S-Cysteinylation and S-glutathionylation thiol precursors in grapes. A review. *Food Chemistry*, 131(1), 1-13
- Peyrot des Gachons, C., Tominaga, T. & Dubourdieu, D. 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. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 3387-3391, doi:10.1021/jf990979b (2000).
- 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. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(14), 4076-4079.
- Peyrot des Gachons, C. P. et al. Influence of water and nitrogen deficit on fruit ripening and aroma potential of *Vitis vinifera* L cv Sauvignon blanc in field conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 85, 73-85, doi:10.1002/jsfa.1919 (2005).
- Pineau, B., Barbe, J. C., Van Leeuwen, C. & Dubourdieu, D. Examples of perceptive interactions involved in specific "red-and-black-berry" aromas in red wines. *J. Agric. Food Chem.* 57, 3702 (2009).
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., & Dubourdieu, D. (2006). *Handbook of Enology Volume 2 The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments (Vol. 2)*.
- Rigou, P., Triay, A. & Razungles, A. Influence of volatile thiols in the development of blackcurrant aroma in red wine. *Food Chemistry* 142, 242-248, doi:https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.024 (2014).
- Roland, A., Schneider, R., Razungles, A., Le Guerneve, C., & Cavalier, F. (2010b). Straightforward synthesis of deuterated precursors to demonstrate the biogenesis of aromatic thiols in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(19), 10684-10689
- Roland, A., Schneider, R., Razungles, A. & Cavalier, F. Varietal thiols in wine: discovery, analysis and applications. *Chem. Rev.* 111, 7355 (2011).
- Roland, A. et al. Distribution of varietal thiol precursors in the skin and the pulp of Melon B. and Sauvignon Blanc grapes. *Food Chem.* 125, 139 (2011).
- Roland, A., Delpech, S., Dagan, L., Ducasse, M. A., Cavalier, F., & Schneider, R. (2016). Innovative analysis of 3-mercaptohexan-1-ol, 3-mercaptohexylacetate and their corresponding disulfides in wine by stable isotope dilution assay and nano-liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1468, 154-163.
- Schneider, R., Charrier, F., Razungles, A. & Baumes, R. Evidence for an alternative biogenetic pathway leading to 3-mercaptohexanol and 4-mercapto-4-methylpentan-2-one in wines. *Analytica Chimica Acta* 563, 58-64, doi:https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.01.057 (2006).
- 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 Research*, 8(5), 771-780.
- Šuklje, K., Antalick, G., Coetzee, Z., Schmidtke, L.M., Baša Česnik, H., Brandt, J., du Toit W.J., Lisjak, K. & Deloire, A. (2014). Effect of leaf removal and ultraviolet radiation on the composition and sensory perception of *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 20(2), 223-233. https://doi.org/10.1111/ajgw.12083
- Swiegers, J. H., Willmott, R., Hill-Ling, A., Capone, D. L., Pardon, K. H., Elsey, G. M., Howell, K. S., de Barros Lopes, M. A., Sefton, M. A., Lilly, M., & Pretorius, I. S. (2006). Modulation of volatile thiol and ester aromas by modified wine yeast. In W. L. P. Bredie & M. A. Petersen (Eds.), *Flavour science - recent advances and trends*, vol. 43 (pp. 113-116). Amsterdam, Netherlands: Elsevier.
- Swiegers, J. H. et al. The influence of yeast on the aroma of Sauvignon Blanc wine. *Food Microbiology* 26, 204-211, doi:https://doi.org/10.1016/j.fm.2008.08.004 (2009).
- Thibon, C. et al. Nitrogen catabolic repression controls the release of volatile thiols by *Saccharomyces cerevisiae* during wine fermentation. *FEMS Yeast Research* 8, 1076-1086, doi:10.1111/j.1567-1364.2008.00381.x (2008).
- Tominaga, T., Darriet, P., & Dubordieu, D. (1996). Identification de l'acétate de 3-mercaptohexanol, composé à forte odeur de buis, intervenant dans l'arôme des vins de Sauvignon. *Vitis: Journal of Grapevine Research*, 35(4), 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 and Fragrance Journal*, 13(3), 159-162
- 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. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(12), 5215-5219.