

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).

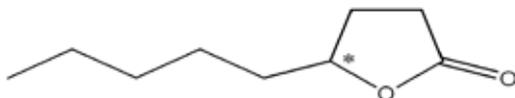


Figure 1 : Structure de la γ -nonalactone

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.

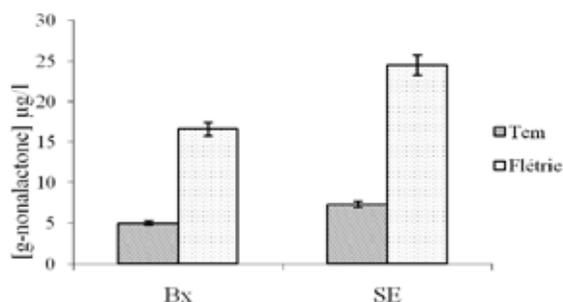


Figure 2: Teneurs en γ -nonalactone de vins issus de raisins flétris ou non

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.

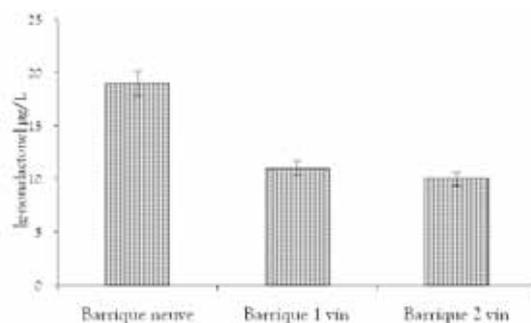


Figure 2: Teneurs en γ -nonalactone d'un même vin rouge après 6 mois d'élevage en barriques neuves ou usagées

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).

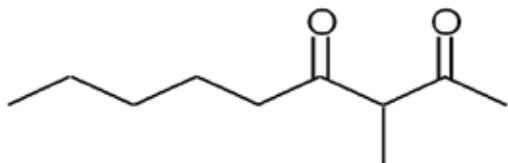


Figure 4 : Structure de la 3-méthyl-2,4-nonanedione

Guth (1991), a identifié certains acides gras furaniques (10,13-époxy-11,12-diméthyl-octadéca-10,12-dienoïque acid; 12,15-époxy-13,14-diméthyl-eicosa-12,14-dienoïque 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 de 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.

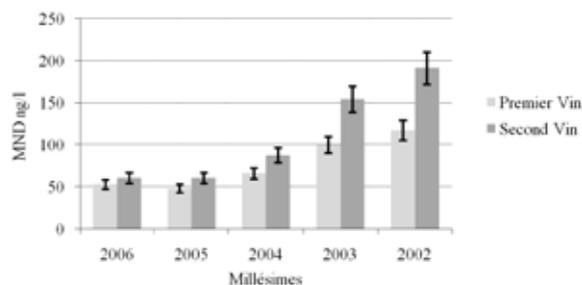


Figure 5 : Aptitude au vieillissement des vins et dosage de la MND

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.

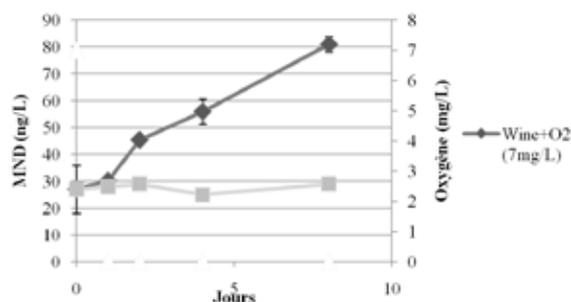


Figure 6 : Incidence de l'oxygène sur la formation de MND dans les vins

Conclusion

En conclusion, nous identifions dans ce travail deux bons marqueurs du vieillissement prématuré de l'arôme des vins rouges : le 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., Dubourdieu 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., Dubourdieu 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., Dubourdieu, 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

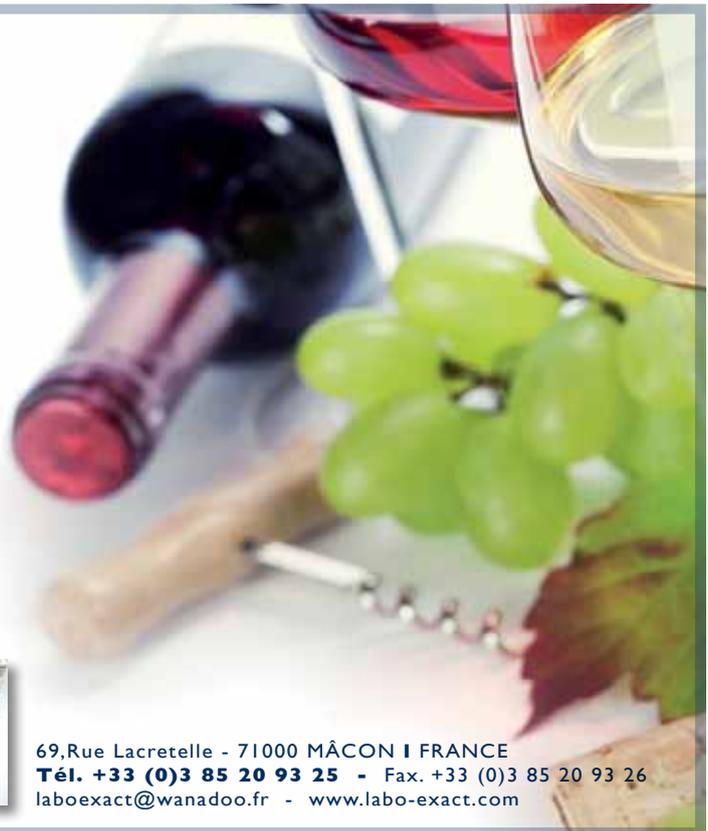
EXACT

LABORATOIRE

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



cofrac
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