

COMMENT LE CHANGEMENT CLIMATIQUE PEUT-IL MODIFIER LA SAVEUR DES VINS ROUGES DE BORDEAUX DES VARIÉTÉS MERLOT ET CABERNET SAUVIGNON

Lucile ALLAMY^{1,2}, Philippe DARRIET² et Alexandre PONS^{2,3}

¹Château Latour, Saint-Lambert, 33250 Pauillac, France. ² Université de Bordeaux, ISVV, EA4577, Unité de recherche OENOLOGIE, F-33882 Villenave d'Ornon, France. ³Seguin Moreau, Z.I. Merpins, B.P. 94, 16103 Cognac, France
Adresse électronique de l'auteur principal : alexandre.pons@u-bordeaux.fr

Rapport présenté à la XIème édition de l'International Terroir Congress, juillet 2016, McMinnville, Oregon (États-Unis).

Introduction

Les grands vins rouges de Bordeaux se caractérisent par leur complexité aromatique aux notes multiples : herbacées à fruitées, rappelant le poivron vert, le cassis, la mûre, le pruneau et les figues. L'expression aromatique de ces vins est étroitement liée à la maturité du raisin, mais aussi au cépage, au sol, aux conditions climatiques, à la vinification et aux processus de vieillissement.

Cependant, depuis l'an 2000, les arômes dominants de fruits séchés ou cuits, que l'on retrouve généralement dans les vieux vins oxydés comme le porto et le VDN (Banyuls, Maury) et qui rappellent le pruneau, la figue ou la pêche cuite, sont de plus en plus présents dans les vins rouges jeunes de Bordeaux. C'est particulièrement vrai dans le cas des millésimes des « extrêmes » marqués par des températures très élevées comme en 2003, lorsque les raisins ont été récoltés trop mûrs, et la plupart du temps du fait d'un retard de récolte dû à une fin de saison chaude et sèche. Plus généralement, les températures plus chaudes provoquées par le changement climatique entraînent une maturité précoce et ont un impact sur la qualité des fruits et le style de vin. En conséquence, les niveaux élevés de sucre et les taux d'acidité atteints avant le développement optimal de la couleur affectent souvent la composition aromatique du vin, ce qui conduit à un « fruit déséquilibré » ([Mira de Orduña 2010](#), [Sadras and Moran 2012](#)).

Matériels et méthodes

Échantillons de vin. Le moût et les vins rouges utilisés dans cette étude provenaient des crus bordelais 2011 à 2014 obtenus selon des procédés de vinification classiques (les raisins ont été égrappés et foulés avant leur mise en cuves, la fermentation alcoolique a été amenée au terme souhaité et suivie de la fermentation malolactique), sans contact avec le bois.

Extraction du moût et du vin. *Extraction par solvant organique.* Les moûts et les vins rouges (100 ml) ont été extraits trois fois avec du dichlorométhane (1/1, v/v; 3 x 10 ml). La couche organique a été séchée sur du Na₂SO₄, puis concentrée à 0,5 ml sous un flux d'azote (environ 100 ml/min).

Extraction SPME. La méthodologie a été adaptée à partir de différents travaux rapportant le dosage de lactones dans différentes matrices ([Langen, et al. 2013](#), [Mallia, et al. 2009](#)). 1 ml de vin et 9 ml d'eau MQ ont été placés dans des flacons de 20 ml contenant 5 g de sulfate d'ammonium et 10 µL d'étalon interne (3-octanol, 100 mg/l, EtOH). Le flacon a été scellé avec un bouchon revêtu de PTFE (Chromoptic, France). La fibre utilisée était un polydiméthylsiloxane-divinylbenzène de 65 µm (PDMS / DVB, Supelco, Lyon, France). La fibre a été conditionnée comme recommandé par le fabricant avant d'être utilisée. Les paramètres espace de tête-SPME ont été réglés comme suit :

température d'extraction 50° C, temps d'incubation 5 min, temps d'extraction 25 min, vitesse d'agitation 700 tr/min. La désorption des composés volatils a été effectuée à 240° C.

Chromatographie en phase gazeuse-olfactométrie (GC-O-MS). Le Trace GC Ultra (Thermo Fisher, Waltham, MA, USA) a été couplé avec un spectromètre de masse DSQII (Thermo Fisher, Waltham, MA, USA) et un port de reniflage. À la sortie de la colonne chromatographique, le flux gazeux était partagé entre le port olfactométrique (ODP) et le spectromètre de masse (MS). Des colonnes de silice désactivée reliées au tube capillaire de la colonne via un verre de borosilicate Y ont été utilisées pour l'ODP et le MS. Deux colonnes capillaires identiques à celles utilisées pour l'analyse GC-O-MS ont été utilisées : une colonne BP20 polaire (50 m - 0,22 mm - 0,25 µm) et une colonne BPX5 apolaire (50 m - 0,22 mm - 0,25 µm).

Les ions étaient détectés dans une plage de m/z 40-250. Les résultats ont été obtenus avec le logiciel Xcalibur (Thermo Scientific, Illkirch, France) associé à la bibliothèque spectrale de masse NIST (National Institute of Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, MD, USA) et la base de données des saveurs et senteurs des composés naturels et synthétiques (2ème édition, Wiley). Les composés volatils ont été identifiés par comparaison des spectres de masse et des IRL obtenus sur deux colonnes chromatographiques à ceux énumérés dans les bases de données.

Influence de la date de récolte sur le moût et la saveur du vin : expérience sur le terrain. Une parcelle de Cabernet Sauvignon (cuvée 2012, appellation Pauillac) a été récoltée à trois dates différentes à 4 jours d'intervalle. Une partie de la parcelle a été récoltée 4 jours avant la date de récolte optimale déterminée par le Directeur Technique (J-4j), une deuxième partie a été récoltée le jour correspondant à la date optimale (J) et une troisième partie a été récoltée 4 jours après la date optimale (J + 4j). Ces trois lots ont été vinifiés de la même manière selon le processus de vinification classique du chai afin d'étudier l'influence de la date de récolte sur l'arôme et la concentration des composés volatils d'intérêt dosés dans les moûts et les vins.

Résultats et discussion

Dans cette première étape, on a comparé les arômes d'un extrait organique préparé à partir de moûts et de vins rouges marqués par des arômes de pruneaux à ceux détectés par GC-O. Après concentration, les extraits de moût et les vins rouges marqués ou pas par des arômes de pruneau et de figue ont été injectés par GC-O. Le vin est une boisson très complexe avec plus de 60 composés aromatiquement actifs détectés par GC-O, alors qu'il n'en a été rapporté que 30 dans l'extrait de moût.

Deux zones odoriférantes (ZO) perçues par GC-O comme rappelant fortement le pruneau et les figues étaient : ZO 2, ZO 3. ZO 1 avait une forte odeur de géranium, mais étonnamment, cette odeur a été détectée spécifiquement dans les moûts marqués par ces arômes de fruits séchés. ZO 2 et ZO 3 semblaient être spécifiques au moût et aux vins marqués par ces arômes. En effet, ZO 2 n'a été détecté que dans le moût présentant des arômes de fruits séchés. En conséquence, ces résultats ont montré un bon accord entre la saveur des vins rouges vieilliss prématurément et des fruits ayant la même odeur. Nous pouvons donc supposer que les mêmes composés associés à l'arôme de pruneau des vins rouges vieilliss prématurément sont responsables de la saveur des pruneaux.

L'utilisation de GC-MS avec des étalons chimiques a permis d'identifier les molécules correspondant aux indices de rétention suivants : ZO 1, 1,5-octadiène-3-one (IRL_{polaire} : 1376), ZO 2, γ -nonalactone, (IRL_{polaire} : 2041, IRL_{non polaire} : 1363) et ZO 3, furanéol (IRL_{polaire} : 2050, IRL_{non polaire} : 1079).

Tableau 1 : Distribution et identification des zones odoriférantes (ZO) dans les moûts et les vins marqués (DF) ou pas (témoin) par les arômes de fruits séchés - (nd : non détecté ; * : faible intensité ; ** : forte intensité)

ZO N°	IRL ^a	IRL ^b	Descripteurs	Composés	Moûts		Vins	
					Témoin	DF	Témoin	DF
1	1376	/	Géranium	1,5-octadiène-3-one	nd	**	nd	*
2	2050	1079	Caramel, fraise	furanéol	nd	**	*	**
3	2041	1363	Pêche cuite	γ -nonalactone	nd	**	nd	**

^a : colonne polaire BP20 - ^b : colonne non polaire BPX5

γ -nonalactone ([Cutzach, et al. 1998](#),[Fang and Qian 2005](#),[Sarrazin, et al. 2007](#)) et le furanéol ([Genovese, et al. 2005](#),[Kotseridis, et al. 2000](#)) ont été identifiés dans de nombreux vins différents, mais à notre connaissance rarement dans les raisins. Concernant (Z)-1,5-octadiène-3-one, cette cétone a déjà été décrite dans des raisins moisis (*Uncinula necator*) ([Darriet, et al. 2002](#)) mais elle est signalée pour la première fois dans ce travail dans des raisins sains. Nous avons déterminé que leurs seuils de perception dans la solution de vin modèle sont de 28 $\mu\text{g/l}$, de 49 $\mu\text{g/l}$ et de 1,2 ng/l , respectivement.

La quantification de la lactone et du furanéol a déjà été signalée dans certains ouvrages, mais aucune donnée quantitative n'est disponible pour la quantification de la 1,5-octadiène-3-one dans le moût et les vins. Nous avons donc développé une approche basée sur l'extraction de ce composé volatil grâce à la SPME et la séparation et la quantification au moyen de GC-MS en mode d'ionisation chimique avec du méthanol en tant que gaz réactif. On a obtenu de bons résultats en termes de sensibilité, de répétabilité et de linéarité dans le moût mais, malheureusement, davantage d'optimisation est nécessaire pour sa détection dans les vins. De nombreux échantillons de moût et de vins rouges ont été analysés en employant ces techniques. Avant l'extraction (liquide/liquide et SPME), l'intensité de la saveur de pruneau du moût et des vins a été évaluée par un panel expert du laboratoire. Les résultats sont présentés dans les figures 1 et 2.

Le moût marqué par le pruneau contenait des teneurs fortement élevées (supérieures à leurs seuils de perception respectifs) de furanéol et de 1,5-octadiène-3-one, alors que les vins rouges contenaient des teneurs plus élevées en γ -nonalactone et furanéol.

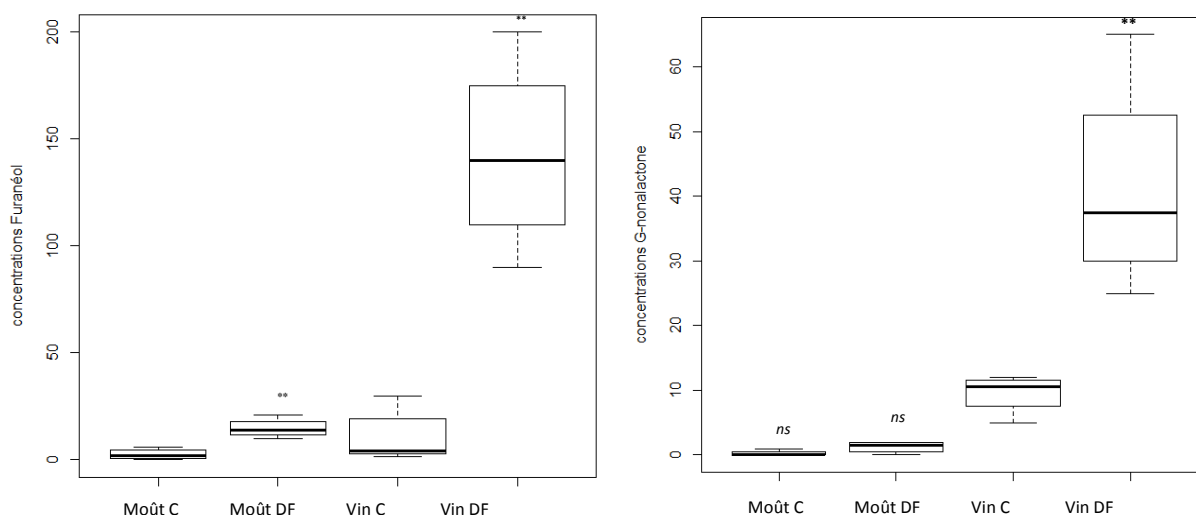


Figure 1 : Diagrammes en boîte de Tukey des concentrations de furanéol (A) et de γ -nonalactone (B) dans les moûts et les vins marqués (DF) ou pas (C) avec des arômes de fruits séchés (DF) (N = 8). ** Anova : $p \leq 0,01$

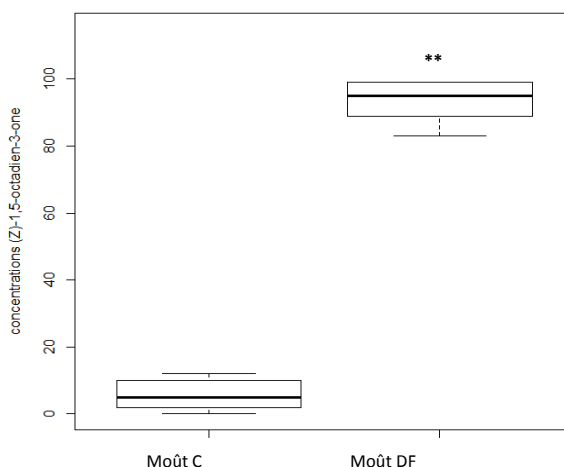


Figure 2 : Diagrammes en boîte de Tukey de la concentration de (Z)-1,5-octadiène-3-one dans le moût témoin et les moûts ayant des arômes de fruits séchés (DF) (N = 8). ** Anova : $p \leq 0,01$

Influence de la date de récolte sur l'arôme des moûts et du vin : approches analytiques et sensorielle

Au vu de ces premiers résultats, nous avons étudié l'effet de la maturité des raisins sur la formation de ces notes et composés volatils dans les moûts et les vins rouges. L'expérience suivante a été réalisée au cours de la cuvée 2012 dans un vignoble situé dans l'appellation Pauillac (cépages Cabernet Sauvignon). Le vin a subi une analyse sensorielle après la fermentation malolactique, alors que le furanéol et la γ -nonalactone ont été quantifiés dans le moût et les vins.

Comme le montre la figure 2, les concentrations de furanéol et de γ -nonalactone sont restées les mêmes entre la première date et la dernière date à 8 jours d'intervalle dans nos conditions expérimentales. Toutefois, ces composés ont été produits pendant la fermentation alcoolique par des précurseurs non identifiés trouvés dans les raisins. Dans le vin, un délai de 4 jours a été suffisant pour modifier considérablement les concentrations de furanéol et de γ -nonalactone.

Enfin, nous avons demandé à un panel de 20 dégustateurs d'évaluer l'intensité des saveurs de fruits séchés, des arômes herbacés et de fruits frais des trois vins sur une échelle de 0 à 10. Pour déterminer si des différences importantes pourraient se dégager de cette expérience, on a appliqué l'analyse de la variance (ANOVA) sur les résultats (figure 3). Alors que l'intensité de l'arôme herbacé n'a pas été modifiée durant l'expérience, seul un intervalle de 4 jours entre deux dates de récolte a modifié la perception de l'intensité des notes de fruits frais et un intervalle de 8 jours a suffi à augmenter de manière importante les notes de fruits séchés dans les vins.

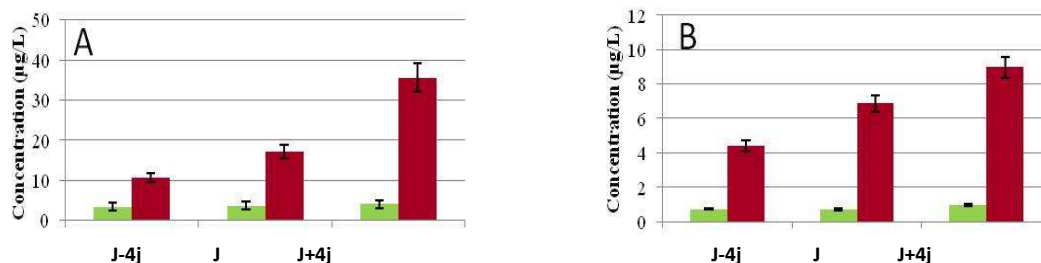


Figure 2 : Influence de la date de récolte sur la concentration de furanéol (A) et de γ -nonalactone (B) dans les moûts (verts) et les vins (rouges) des raisins récoltés 4 jours avant la date optimale (J-4j), à la date optimale (J) et 4 jours après (J+ 4j)

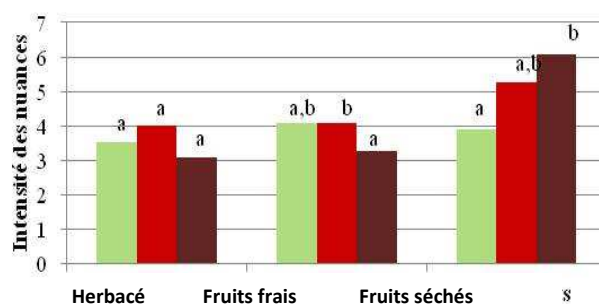


Figure 3 : Influence de la date de récolte sur l'analyse sensorielle des vins des raisins récoltés 4 jours avant la date optimale (J-4j, vert), à la date optimale (J, rouge) et 4 jours après (J+ 4j, marron). Les lettres correspondent aux tests ANOVA ($\alpha=0,05$).

Conclusions

Dans le moût et le vin issus de raisins trop mûrs, trois zones odorantes ont été détectées et identifiées grâce au GC-O-MS : furanéol, γ -nonalactone et (Z)-1,5-octadiène-3-one. Ces composés sont signalés pour la première fois dans les moûts. Nous montrons que dans des conditions contrôlées en laboratoire, ces composés sont produits dans les raisins pendant la perte d'eau et le flétrissement. La contribution de la γ -nonalactone et du furanéol qui rappellent l'arôme du vin rouge semble claire. Toutefois, la contribution de (Z)-1,5-octadiène-3-one avec un arôme de géranium n'est toujours pas claire. D'autres expériences sont nécessaires pour établir sa contribution aux arômes de fruits séchés des vins rouges.

Sur la base de ces résultats, nous avons effectué une expérience sur le terrain. Celle-ci a montré que dans le moût et le vin, un intervalle de 4 jours entre deux dates de récolte est suffisant pour augmenter l'intensité de la saveur de fruits séchés des vins. Cela concorde avec l'augmentation du furanéol et de la γ -nonalactone dans les vins au cours de l'expérience.

La traduction en français du texte anglais original a été faite par Infowine

Ouvrages cités

Cutzach, I., P. Chatonnet, and D. Dubourdiu 1998 Etude sur l'arôme des vins doux naturels non muscatés. J. Int. Sci. Vigne Vin 32, 99-110.

Darriet, P., M. Pons, R. Henry, O. Dumont, V. Findeling, P. Cartolaro, A. Calonnec, and D. Dubourdiu 2002 Impact odorants contributing to the fungus type aroma from grape berries contaminated by powdery mildew (*Uncinula necator*); incidence of enzymatic activities of the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. J Agric Food Chem 50, 3277-3282.

Fang, Y. and M. Qian 2005 Aroma compounds in Oregon Pinot Noir wine determined by aroma extract analysis (AEDA). Flav. Frag. J. 20, 22-29.

Genovese, A., P. Piombino, M.T. Lisanti, and L. Moio 2005 Determination of furaneol (4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone) in some wines from italian native grapes by gas-chromatography-sim/mass spectrometry. Annali Di Chimica 95, 415-419.

Kotseridis, Y., A. Razungles, A. Bertrand, and R. Baumes 2000 Differentiation of the aromas of merlot and Cabernet-Sauvignon wines using sensory and instrumental analysis, Journal of agricultural and food chemistry. J. Agric. Food Chem. 48, 5583-5388.

Langen, J., C.Y. Wang, P. Slabizki, K. Wall, and H.G. Schmarr 2013 Quantitative analysis of γ - And δ -lactones in wines using gas chromatography with selective tandem mass spectrometric detection. Rapid Commun. Mass Spectrom. 27, 2751-2759

Mallia, S., F. Escher, S. Dubois, P. Schieberle, and H. Schlichtherle-Cerny 2009 Characterization and Quantification of Odor-Active Compounds in Unsaturated Fatty Acid/Conjugated Linoleic Acid (UFA/CLA)-Enriched Butter and in Conventional Butter during Storage and Induced Oxidation. J Agric Food Chem. 57, 7464-7472

Mira de Orduña, R. 2010 Climate change associated effects on grape and wine quality and production. Food Res. Internat. 43, 1844-1855

Sadras, V.O. and M.A. Moran 2012 Elevated temperature decouples anthocyanins and sugars in berries of Shiraz and Cabernet Franc. Australian Journal of Grape and Wine Research 18, 115-122: doi: 10.1111/j.1755-0238.2012.00180.x.

Sarrazin, E., D. Dubourdiu, and P. Darriet 2007 Characterization of key-aroma compounds of botrytized wines, influence of grape botrytization. Food Chem. 103, 536-545.

RESUME

Cette recherche vise à identifier les composés aromatiques clés liés à la maturité des raisins (mûrs et trop mûrs) et impliqués dans les raisins et les vins ayant un arôme intense de fruits séchés. Des zones odoriférantes rappelant ces arômes ont été détectées par chromatographie en phase gazeuse couplée à l'olfactométrie (GC-O). Ainsi, trois zones odoriférantes ont été identifiées (ZO 1, ZO 2, ZO 3). En utilisant la GC-MS avec des étalons chimiques, celles-ci ont été identifiées comme (Z)-1,5-octadiène-3-one (géranium), furanéol (caramel) et γ -nonalactone (noix de coco, pêche cuite), respectivement. On a étudié leurs propriétés sensorielles et les dosages quantitatifs par GC-MS (EI/CI) dans les moûts et les vins. Le furanéol et la γ -nonalactone sont des composés bien connus dans les vins mais n'ont été que rarement rapportés dans les moûts. Au contraire, l'influence de (Z)-1,5-octadiène-3-one sur l'arôme du moût est signalée pour la première fois. Le seuil de perception de cette cétone dans le moût est de 1,2 ng/l et sa concentration peut dépasser 200 ng/l dans les raisins de merlot trop mûrs. Des concentrations élevées de furanéol et de γ -nonalactone ont été détectées dans les moûts et les jeunes vins rouges marqués par des arômes de fruits séchés. Nous signalons également les premiers résultats concernant l'influence de la date de récolte des raisins de Cabernet-Sauvignon sur les arômes et la composition des moûts et des vins.