

PRODUIRE DES VINS BLANCS AROMATIQUES: LES DERNIERES AVANCEES EN ŒNOLOGIE

R. SCHNEIDER

UMT Qualinnov, (INRA UEPR- INRA-UMR-SPO- IFV Rhône Méditerranée)

S'il est une qualité au travers de la quelle un vin blanc ne peut passer, c'est bien la qualité aromatique. Si, par le passé, les consommateurs se contentaient de vins blancs à l'arôme peu marqué, qui jouaient plus sur les registres de la finesse et de la fraîcheur, les marchés, et notamment à l'export, recherchent désormais de plus en plus des vins à l'expression aromatique accentuée. Cependant, malgré une prédominance des vins de type Sauvignon sur les marchés internationaux, cette expression aromatique recherchée peut recouvrir de nombreuses typicités. Il est coutume d'en distinguer au moins trois : des vins blancs de type muscaté, qu'ils soient secs ou doux, des vins blancs de type fermentaire, et des vins blancs de type thiols, à l'image du Sauvignon.

L'obtention d'arômes de type terpénique, qui confèrent aux vins les caractères muscatés, est bien documentée. La maîtrise de ce type de production, vu le choix limité de cépages qu'elle implique (Muscat, Gewürztraminer, Albariño, Loureiro,...), passe essentiellement par le choix optimum de la date de récolte, l'emploi judicieux de la macération pré-fermentaire à froid et éventuellement des stratégies d'enzymage adaptées (choix de la préparation, température et temps de contact) pour valoriser le potentiel aromatique de la vendange.

Pour les esters, c'est essentiellement au niveau de la technologie fermentaire que tout se joue : choix de la souche de levure, nutrition azotée adaptée et températures de fermentation basses sont les gages de la réussite.

En ce qui concernent les vins de type thiols, de nombreuses zones d'ombre subsistent si bien que, ces dernières années, les équipes de recherches se sont plus particulièrement consacrées à la compréhension des mécanismes de genèse des thiols dans les vins, permettant d'envisager une maîtrise viticole et œnologique de la production de ce type de vins.

Les thiols variétaux dans les vins : nature, origine et contribution aromatique

Quatre thiols variétaux sont actuellement connus dans le vin, la 4-méthyl-4-mercaptopentan-2-one (4MMP), le 4-méthyl-4-sulfanylpentan-2-ol (4MMPOH), le 3-mercaptohexanol (3MH) et le 3-mercaptohexyl acétate (Ac3MH). Malgré leurs teneurs infimes dans les vins, la 4MMP (<0,1 µg/L), le 3MH et son acétate (<quelques µg/L) confèrent aux vins de Sauvignon leurs notes caractéristiques de buis, pamplemousse et fruit de la passion, car leurs seuils de perception sont très bas (respectivement 3 ng/L, 60 ng/L et 4 ng/L dans le vin).

Le 3-mercaptohexanol et son acétate ont été observés dans un très grand nombre de cépages, contrairement à la 4-méthyl-4-mercaptopentan-2-one qui semble plus spécifique du Sauvignon et quelques autres cépages (Bacchus, Scheurebe). Ils participent ainsi à l'arôme des vins de nombreux cépages blancs tels que Gewürztraminer, Scheurebe, Colombard, Petit et Gros Manseng, Melon Blanc mais également rouge, tels que Grenache, Merlot, Cabernet franc, Cabernet Sauvignon, Syrah, Mourvèdre, Cinsault.

Les composés soufrés variétaux sont formés au cours de la fermentation à partir des S-conjugués à la cystéine du raisin (figure 1). La levure *Saccharomyces cerevisiae* dégrade ces précurseurs par son activité S-lyase, donnant naissance aux thiols variétaux (Tominaga *et al.*, 1995; Tominaga *et al.*, 1998). De plus, un conjugué du 3-mercaptohexanol au glutathion, identifié dans un moût de Sauvignon Blanc, serait un précurseur biogénétique du conjugué à la cystéine correspondant, par hydrolyse des 2 acides aminés liés à la cystéine du glutathion (Peyrot des Gachons *et al.*, 2002).

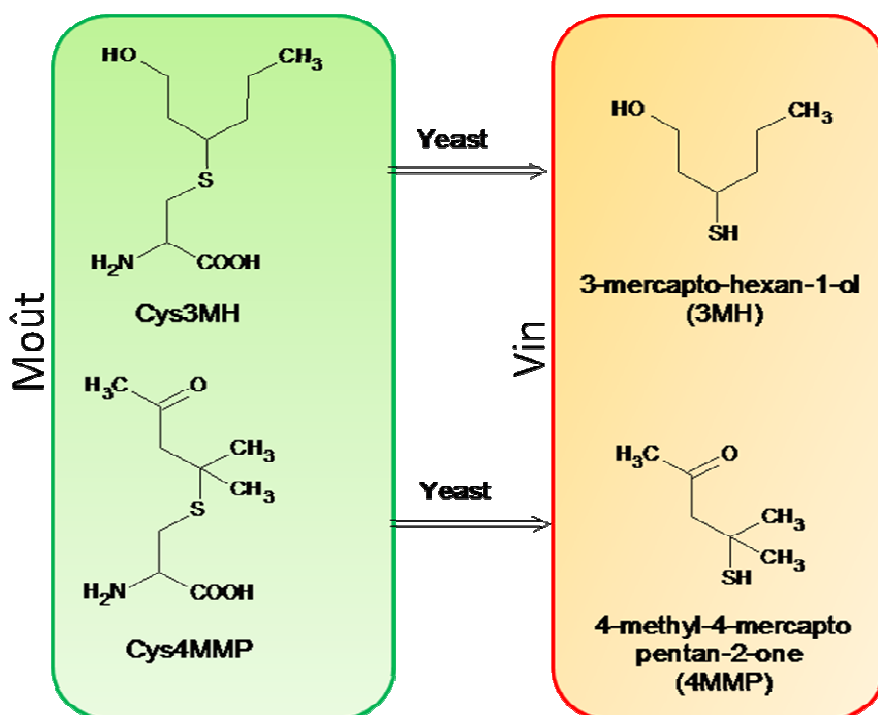


Figure 1 : Voie de biogénese des thiols variétaux au cours de la fermentation alcoolique à partir de leur précurseurs cystéinylés

L'ubiquité du 3MH est en partie due à une seconde voie de formation de ce thiol volatil au cours de la fermentation, ne provenant pas de S-conjugués à la cystéine du raisin, mais de l'addition de sources de soufre au (E)-2-hexénal dans un moût en fermentation (Schneider *et al.*, 2006). Cette voie de formation a d'ailleurs été démontrée dans les mêmes conditions pour la 4-méthyl-4-sulfanyl-pentan-2-one via l'oxyde de mésityle, mais ce dernier ou son hydrate n'ont jamais été identifiés dans le raisin. Des voies analogues ont été mises en évidence pour le 2-furanmethanethiol (seuil de perception olfactive de 5ng/L dans le vin rouge), responsable des notes de café grillé des vins élaborés en fûts de chêne (Blanchard *et al.*, 2001), et pourraient expliquer la formation d'autres thiols odorants du vin, comme le 3-mercapto-3-méthylbutan-1-ol.

Première étape : réussir les opérations pré-fermentaires

Parmi les opérations unitaires qui semblent conditionner la réussite dans ce type de production, l'élaboration des moûts et leur protection vis-à-vis de l'oxydation durant cette étape semble primordiale. De très nombreuses observations technologiques semblent démontrer que c'est dans des conditions de protection strictes que l'on obtient des vins riches en thiols. Ces observations sont étayées par le dosage de vins obtenus après différents niveaux de protection comme rapporté par Murat *et al.*, 2001 (figure 2)

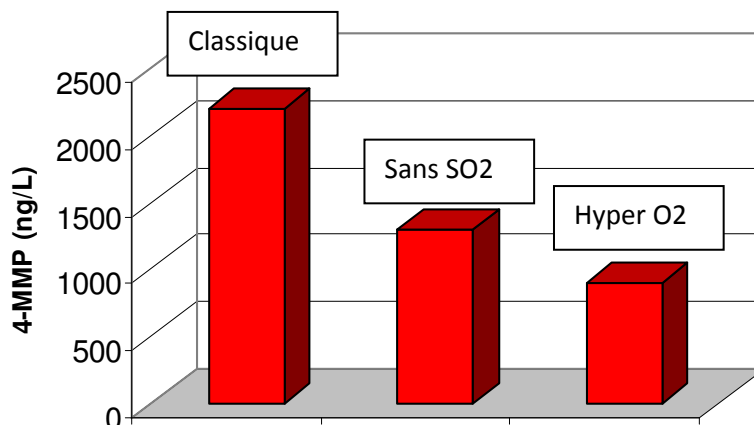


Figure 2 : Teneurs en thiols des vins selon le degré de protection du moût vis-à-vis de l'oxydation, d'après Murat *et al.*, 2001.

Cependant les mécanismes qui sous-tendent ces observations technologiques ne sont pas élucidés, si bien qu'un pilotage raisonné est difficile. En effet, si l'on regarde la structure des précurseurs cystéinylés (comme les précurseurs glutathionylés), la fonction thiol, facilement oxydable, est engagée dans une liaison covalente avec la partie acide aminée. De ce fait, les précurseurs présents au stade moût ne sont pas directement oxydables. Des travaux en cours (thèse Aurélie Roland) confirment, qu'au cours de l'oxydation d'un moût en conditions contrôlées, il n'y a pas dégradation des précurseurs cystéinylés comme souvent avancé (figure 3). En revanche, les expérimentations mises-en-œuvre ont permis de mettre en évidence une augmentation de la teneur en précurseur glutathioné du 3-mercaptophexanol.

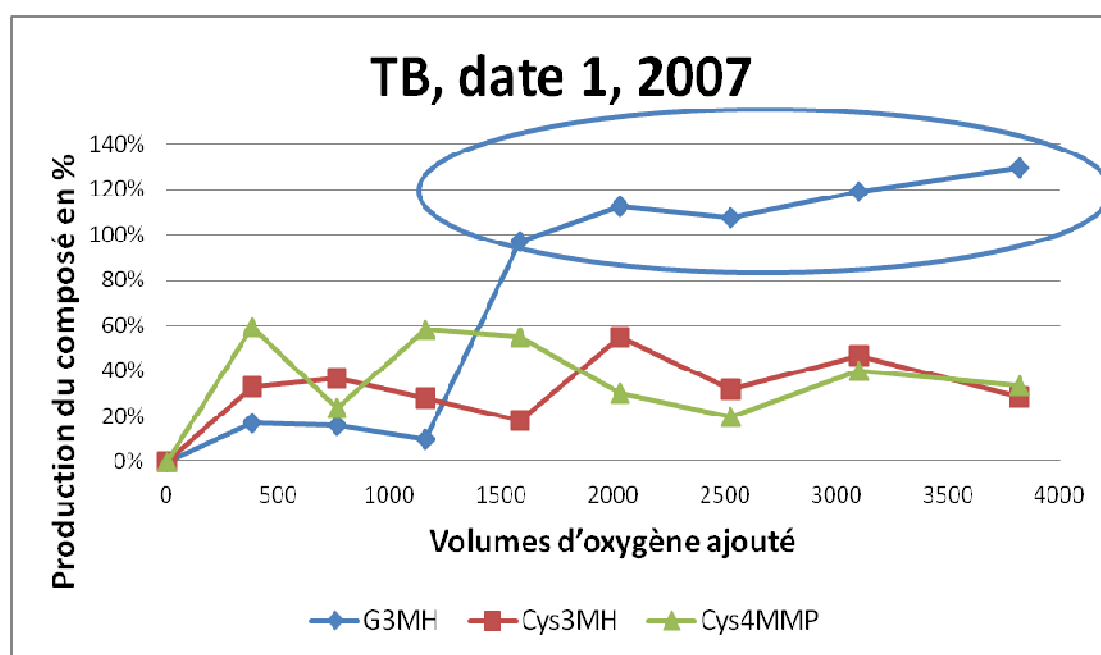


Figure 3 : Exemple d'évolution de la teneur en précurseurs de thiols d'un moût de Sauvignon au cours de l'oxydation.

Cette production pourrait être le résultat de l'addition d'héxénal produit au cours de l'oxydation des moûts (Cordonnier et Bayonove, 1981) sur du glutathion résiduel, comme avancé par Schneider et al., 2006. Elle n'est pas forcément en contradiction avec les observations technologiques, mais souligne simplement que la dégradation observée du potentiel aromatique de type thiol du fait de l'oxydation des moûts, n'a pas lieu au moment de l'élaboration des moûts, mais vraisemblablement au moment de la libération des thiols, en début de fermentation alcoolique. Le mécanisme reste donc à établir, mais il apparaît d'ores-et-déjà que le glutathion joue un rôle primordial, à la fois comme antioxydant naturel, mais aussi comme donneur de soufre dans la production de 3-mercaptophexanol à partir de l'héxénal.

La fermentation alcoolique : une étape clef à maîtriser

La révélation des thiols a lieu au moment de la fermentation alcoolique, par l'activité C-S lyase de la levure. Les divers travaux réalisés ont montré que cette conversion à partir des précurseurs cystéinylés était très faible, de l'ordre de quelques pourcents au maximum. En terme de cinétique, elle a lieu en début de fermentation alcoolique comme le montre la figure 4 suivante.

Cependant au cours de certaines fermentations, avec certaines souches, il a pu être constaté une forte diminution des teneurs dont l'explication reste à trouver. Cette différence de comportement pourrait être au moins en partie l'explication de l'aptitude différente des souches de levures à biosynthétiser les thiols variétaux en fermentation.

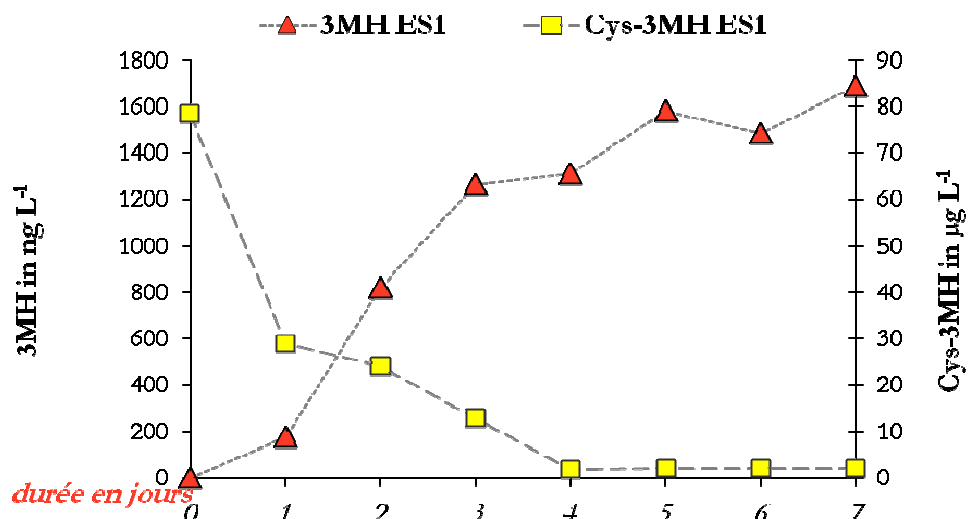


Fig. 4 : Cinétique de révélation des thiols par l'activité C-S lyase durant la fermentation alcoolique

Cet effet souche est bien documenté, et de nombreuses références bibliographiques sont disponibles pour étayer les aptitudes plus ou moins fortes des souches de levures à révéler les thiols. A titre d'exemple l'IFV en Midi-Pyrénées a testé une série de levures sur des moûts de Colombard. La figure 5 suivant résume les principaux résultats

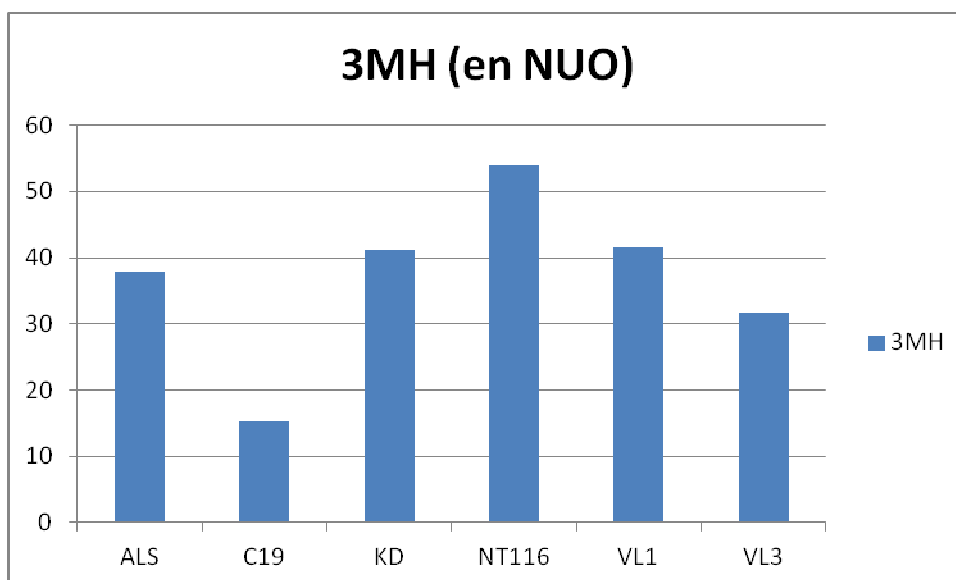


Figure 5 : Aptitude de différentes souches de levures à révéler le 3-mercaptohexanol dans un moût de Colombard.

Cependant, il n'existe pas de données montrant sur une diversité de moûts, la variabilité de réponse des souches, ce qui permettrait un choix plus optimal. C'est dans cette optique que le Groupe National de Travail Sauvignon coordonné par FranceAgriMer a financé un certain nombre d'expérimentations.

Outre la souche de levure, dont le choix reste primordial, les conditions de fermentation ont également un rôle essentiel. En premier lieu, il convient de bien maîtriser la température de fermentation. Les travaux de Masneuf-Pomarède et al. ont ainsi montré que des températures de fermentation régulées autour de 18-20°C étaient plus favorables à la révélation des thiols. A l'inverse des températures faibles, telles que celles utilisées pour obtenir des arômes fermentaires ne permettent pas de valoriser au mieux le potentiel aromatique des moûts.

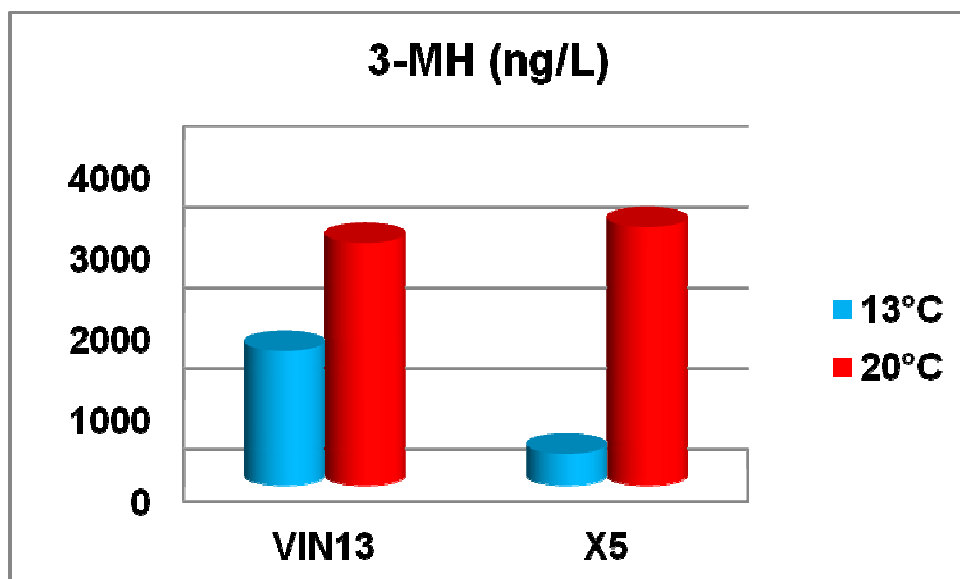


Figure 6 : Influence de la température de fermentation sur la révélation du 3-MH (en ng/L), d'après Masneuf-Pomarède et al., 2006

Dernier facteur important à prendre en compte, la composition azotée des moûts. Les précurseurs étant des dérivés d'acides aminés ou de peptides, il est logique de constater une interaction entre la nutrition azotée de la levure et le rendement de conversion des précurseurs en thiols. De manière générale, les différents travaux menés en la matière semblent dessiner une tendance : plus les moûts sont riches en azote assimilable, plus le rendement de conversion est important. Cependant les derniers travaux menés à l'INRA de Montpellier (Subileau, 2008), montrent que dans certains cas, la répression catabolique de l'ammonium sur les transporteurs des acides aminés, limite le transport des précurseurs dans la levure, et par conséquent leur conversion (figure 7).

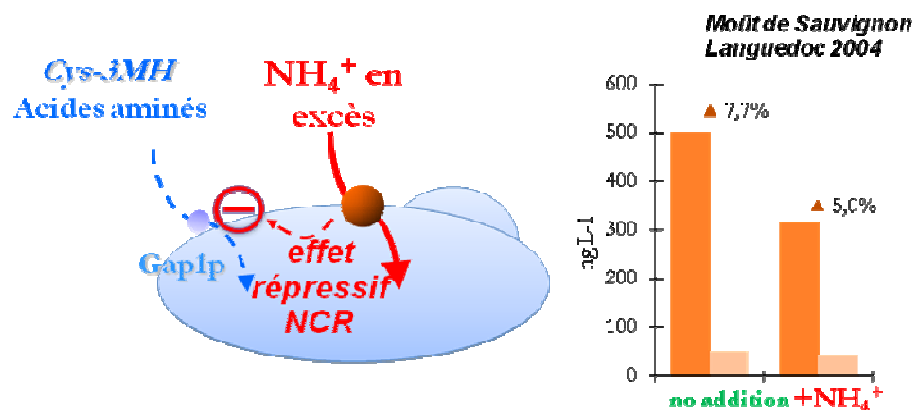


Figure 7 : Effet de la répression catabolique de l'ammonium sur la révélation du 3-MH en fermentation alcoolique

La correction de la teneur en azote assimilable des moûts par addition d'ammonium ne semble pas donc forcément le meilleur moyen pour augmenter la teneur en thiols des vins. Des travaux expérimentaux de l'IFV comparant pulvérisation foliaire d'urée et correction de la teneur en azote des moûts par ajout de sulfate d'ammonium, arrivent sensiblement à la même conclusion (Charrier et al, 2007). Testé sur des vignes de Melon B. en Muscadet, produisant habituellement des raisins carencés en azote assimilable, l'apport fractionné (deux apports) de 15 unités d'azote par pulvérisation foliaire au moment de la véraison s'est avéré être une technique particulièrement efficace pour produire, sans modification de la constitution élémentaire des raisins, ni de leur cinétique de maturation, des moûts fermentescibles, des vins plus riches en acétates d'alcools supérieurs et en 3-mercaptohexanol. Les vins correspondants sont mieux appréciés par le dégustateur. Par contre, l'ajout au moût au cours de la fermentation alcoolique de sulfate d'ammonium dans des proportions équivalentes est apparu moins efficace sur les mêmes critères. De la même manière, la recherche de quantités élevées d'azote assimilable dans le moût (au-delà 250 mg/l) n'a pas systématiquement été avantageuse.

La conservation des vins thiolés : lutter contre la fatalité

Une fois les thiols formés dans le vin, il s'agit bien évidemment de les conserver jusqu'au consommateur final. De nombreux paramètres peuvent constituer des leviers technologiques pour préserver la qualité aromatique de ce type de produits. Il semble y avoir un point commun à tous ces modes d'actions : éviter l'oxydation de ces composés, ce qui, au vu de leur structure chimique, n'est pas chose aisée.

En terme réactionnel, les thiols sont des composés qui peuvent facilement s'oxyder pour donner des disulfures (Mestres *et al.*, 1999). Ainsi, la présence dans le milieu d'un oxydant comme l'oxygène, conduit à la formation de disulfures dont la liaison S-S (65 kcal.mol⁻¹) est très stable. L'oxygène peut agir directement, et l'on observe la formation de disulfure, dont le seuil de détection est généralement plus fort, ce qui entraîne une perte d'intensité aromatique. La dégradation des thiols, peut également être le résultat d'une addition électrophile de quinones, issues de l'oxydation de polyphénols sous l'action de l'oxygène ou de cation métalliques comme le Fe³⁺.

Ainsi le schéma réactionnel proposé (Nikolantonaki et al, 2009) est le suivant (figure 8).

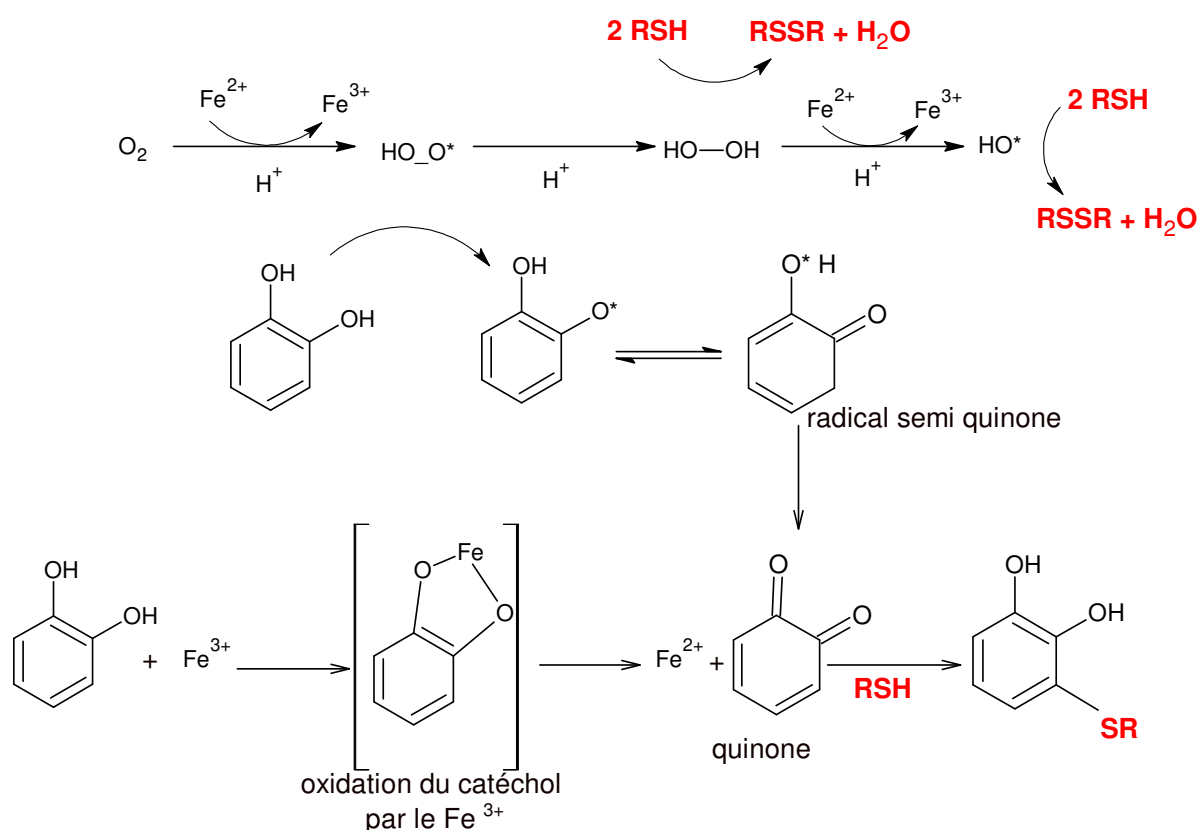


Figure 8 : Dégradation des thiols au cours du stockage des vins, réactions chimiques mises en jeu

De ce schéma, vérifié expérimentalement en solution modèle, il ressort plusieurs modes d'action pour préserver les thiols variétaux dans les vins :

- limiter la dissolution d'oxygène
- limiter la teneur en ions fer (et cuivre)
- limiter la teneur des quinones dans les vins.

En terme technologique, cela se traduit par une protection maximale vis-à-vis de l'oxygène au cours de l'élevage et en bouteille. Outre la gestion du SO_2 , plusieurs leviers sont disponibles : élevage sur lies, inertage des cuves, chaîne d'embouteillage limitant la dissolution d' O_2 , et finalement bouchage adapté, limitant l'OTR.

La limitation des teneurs en ions fer et cuivre nécessite une vaisselle vinique adaptée (inox) ainsi que la limitation des traitements au cuivre à la vigne (Hadzidimitriou et al. 1996). Une autre technique a été proposée également au niveau de l'OIV, à savoir l'emploi d'un mélange de PVP (polyvinylpyrrolidone) et PVI (polyvinylimidazole) qui permet à la fois un piégeage de polyphénols et de métaux lourds.

La limitation des teneurs en quinones, outre les paramètres oxygène et métaux lourds, passe par celle du substrat (polyphénols), soit par des actions viticoles (date de récolte, azote) soit par la gestion fine du pressurage (élimination des fins de presses), ou bien par le piégeage par le glutathion des quinones formées, mécanisme qui permet vraisemblablement d'expliquer l'effet de cet ajout (non autorisé encore) sur la tenue aromatique des vins au cours du stockage (Lavigne et Dubourdieu, 2002).

Conclusion

Les avancées récentes de la recherche et de l'expérimentation permettent aujourd'hui de proposer des éléments technologiques pour piloter et maîtriser le caractère aromatique des vins. Il semble cependant primordial de bien connaître sa matière première pour ne mettre en place les technologies parfois lourdes qu'à bon escient. Il reste ici une voie de progrès importante, même si certaines technologies analytiques deviennent un peu plus abordables.

Vouloir maîtriser la vinification dans un objectif produit bien défini, ne doit pas faire cependant oublier que l'arôme d'un vin est un ensemble complexe, et qu'à trop exacerber l'une ou l'autre de ces composantes, on risque de déséquilibrer le profil aromatique et de n'offrir qu'une caricature.