

Potentiel aromatique des raisins de *Vitis vinifera* L. cv. Petit Manseng et Gros Manseng. Contribution à l'arôme des vins de pays Côtes de Gascogne

*L. Dagan*¹, *R. Schneider*^{1*}, *T. Dufourcq*², *R. Baumes*³, *A. Razungles*³

¹ ITV France / INRA-UMR-SPO, 2 place Viala, 34060 Montpellier cedex 1(France)

² ITV France Midi-Pyrénées, Château de Mons, 32300 Caussens (France)

³ INRA UMR-SPO, 2 place Viala, 34060 Montpellier cedex 1(France)*

Mots clefs : potentiel aromatique, raisin, vin, composés d'arômes, maturité

Résumé : La maîtrise de leur typicité aromatique nécessite la connaissance et l'étude des précurseurs d'arôme du raisin, qui en sont en grande partie le support. Dans ce but, nous avons orienté nos travaux concernant les Petit et Gros Manseng, vers certains précurseurs d'arômes dont l'importance pour l'arôme de vins d'autres cépages a été démontrée : les précurseurs glycosidiques, les précurseurs cystéinylés et le potentiel en sulfure de diméthyle. Par ailleurs, excepté pour les glycosides à l'origine d'un nombre important de composés volatils, les marqueurs d'arômes spécifiques de ces précurseurs, thiols variétaux et sulfure de diméthyle (DMS), ont été étudiés dans différents vins.

Le travail s'est attaché au développement quand cela été nécessaire de méthodologies d'analyses de composés d'arômes qui ont par la suite été utilisées pour étudier l'effet de facteurs viticoles sur le potentiel aromatique et l'arôme des vins de Manseng. Ainsi, les variations dans le raisin, des précurseurs glycosidiques, des précurseurs cystéinylés et des précurseurs du sulfure de diméthyle (PDMS) ont été étudiées en fonction du cépage, du millésime, du site et de la maturité. Les teneurs en glycosides varient selon le millésime et les conditions pédo-climatiques, alors que la maturité est le facteur prédominant expliquant l'augmentation du PDMS. Enfin, les variations des teneurs en précurseurs cystéinylés ne sont pas liées de façon simple aux paramètres étudiés.

Par ailleurs, les dosages du DMS, du 3-mercaptohexanol et de son acétate, réalisés sur des vins secs et moelleux de Petit et Gros Manseng, montrent que ces composés odorants sont des marqueurs de l'arôme de ces vins. Toutefois, l'absence de relation entre le potentiel soufré (DMS et thiols) du raisin et les composés odorants correspondants du vin montre l'importance des conditions de vinification sur l'extraction du potentiel et sa transformation.

I. Introduction

Le vignoble de Gascogne a d'abord été reconnu pour les eaux de vie d'Armagnac. Mais suite à la reconversion du vignoble, de nos jours, 13 000 ha, sont consacrés à la production de Vin de Pays des Côtes de Gascogne. Les Petit et Gros Manseng font partie, avec le Colombard et l'Ugni blanc, des principaux cépages des Côtes de Gascogne blancs. La maîtrise de leur typicité aromatique nécessite la connaissance et l'étude des précurseurs d'arôme du raisin, qui en sont en grande partie le support. Dans ce but, nous avons orienté nos travaux sur ces deux cépages, vers certains précurseurs d'arômes dont l'importance pour l'arôme de vins d'autres cépages a été démontrée : les précurseurs glycosidiques, les précurseurs cystéinylés et le potentiel en sulfure de diméthyle.

L'objectif final de cette étude est de comprendre dans quelle mesure ce potentiel global peut être géré par le choix d'itinéraires viticoles et technologiques.

II. Matériel et méthodes

II.1. Dispositif expérimental

Afin de disposer d'un échantillonnage varié, l'expérimentation est constituée d'une parcelle de Gros Manseng et une de Petit Manseng, sur 3 terroirs différents et 3 dates de récolte. Ce dispositif est conduit trois années consécutives (2002, 2003, et 2004).

A chaque récolte (40 Kg environ), un prélèvement est réalisé (5 Kg) et est congelé à -20°C pour réaliser ultérieurement les analyses de précurseurs d'arôme sur raisin.. Le reste est vinifié selon un protocole standardisé, pour obtenir environ 20 L de vin au final.

II.2. Analyse des précurseurs glycosidiques sur raisin

L'extraction des glycosides est réalisée sur cartouches de RP-C₁₈ à partir de 100 ml de jus issus du broyage de raisins décongelés, selon le protocole proposé par Schneider *et al.* [11].

Une hydrolyse enzymatique de la fraction glycosidique est ensuite menée selon le protocole proposé par Günata *et al.*[8], en utilisant un mélange commercial d'enzymes glycosidasiques (AR 2000, DSM, France) et l'analyse des aglycones ainsi libérés est réalisée par CPG-SM.

II.3. Analyse des thiols et de leur précurseurs, sur raisin et sur vin

L'analyse des précurseurs de thiols sur raisin est réalisée, à partir de 25 ml de jus obtenus comme précédemment, selon la méthode proposée par Dagan *et al.* , [2]. Elle consiste à un dosage par CPG-SM et SM/SM et par dilution isotopique du S-3-(hexan-1-ol)-L-cystéine (P3MH) et S-4-(4-méthylpentan-2-ol)-L-cystéine (P4MMP), après extraction sur résine cationique et dérivatisation à l'éthylchloroformate.

L'analyse des thiols sur vin est réalisée selon la méthode proposée par Schneider *et al.*, [13]

II.4. Analyse du diméthyl sulfure libre (DMS) et potentiel (PDMS)

Les analyses du DMS et du PDMS sont réalisées selon la méthode mise au point par Ségurel [16], par SPME, CPG-SM et dilution isotopique. Pour le PDMS, un traitement thermique en milieu alcalin des échantillons, permet de libérer préalablement à l'analyse le DMS. Il s'agit donc d'une méthode indirecte, qui a prouvé sa fiabilité (Ségurel, [16])

III. Résultats et discussion

III.1. Variation des teneurs en précurseurs glycosidiques

Les précurseurs glycosidiques constituent un ensemble très varié de composés inodores. La majeure partie de ces précurseurs est retrouvée dans le vin et c'est essentiellement au cours du vieillissement du vin, selon un processus chimique parfois lent, qu'ils vont générer plusieurs dizaines de composés volatils susceptibles de contribuer à l'arôme du vin (Francis *et al.*, [5]; Francis *et al.*, [6]; Kotseridis, [10]; Schneider, [12]; Ségurel, [16]).

Dans le cas des Petit et Gros Manseng, comme pour la plupart des cépages neutres, les deux classes chimiques les plus abondantes sont les C13-norisoprénoïdes et les monoterpénols, représentant plus de 80 % de ce potentiel.

Si le potentiel total est quantitativement équivalent pour le Petit et le Gros Manseng, la répartition de ces deux classes permet de les différencier.

Le millésime est la principale source de variation suivie du site de plantation. Enfin, même si la maturation n'entraîne pas de grandes variations, à l'échelle de la parcelle le choix de la date de récolte permet d'optimiser ce potentiel (Figure 3).

III.2. Variation des teneurs en précurseur du 3-mercaptohexanol

L'intérêt des thiols variétaux n'est plus à démontrer tant ils contribuent qualitativement à l'arôme des vins de nombreux cépages (Tominaga *et al.*, [18]; Güth, [9]; Tominaga *et al.* [19]; Tominaga *et al.*, [17]; Schneider *et al.*, [11]; Fretz *et al.*, [7]). Les premiers travaux ont montré qu'ils existent dans la baie de raisin sous la forme de S-conjugués à la cystéine transformés en thiols par la levure au cours de la fermentation (Tominaga *et al.*, [19]).

La mesure du précurseur cystéinylé du 3-mercaptohexan-1-ol (P3MH) dans les jus de raisins montrent que ces teneurs varient considérablement et de façon aléatoire au cours de la maturation du raisin. Hormis les différences variétales entre les 2 cépages en faveur du Petit Manseng, aucun des paramètres étudiés (millésimes, maturité et site) n'apporte une variabilité significative sur ce potentiel. Il n'a pas pu être détecté de P4MMP dans les jus de ces deux variétés

Dans les vins de Manseng, les teneurs en thiols toujours supérieures aux seuils de perception montrent leur intérêt pour ces vins. Cependant nos résultats ne permettent pas d'établir de relation entre le P3MH du raisin et les teneurs en thiols correspondants (3MH et ac3MH) dans les vins (Figure 1).

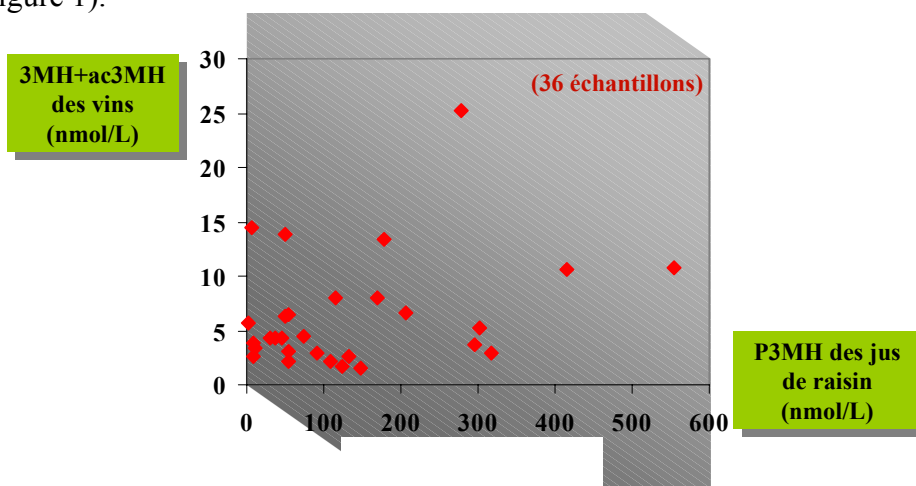


Figure 1 : Relation entre les teneurs en ac3MH et 3MH des vins en fonction des teneurs en P3MH des raisins correspondant.

III.3. Le sulfure de diméthyle libre (DMS) et potentiel (PDMS)

Avec un seuil de perception compris entre de 25 µg/L et 160 µg/L dans les vins, le DMS peut pleinement participer à l'arôme des vins, puisque les teneurs varient autour de quelques dizaines de µg/L à plus de 900 µg/L (De Mora *et al.*, [4] ; Anocibar Belouqui *et al.*, [1] ; Ségurel *et al.*, [15]). Toutefois, sa contribution sensorielle apparaît très complexe car elle dépend de sa concentration et de la matrice. Généralement perçu positivement avec des odeurs de truffe, de foin, d'olive verte, de fruits rouges..., il peut être dans certains cas être considéré comme un défaut.

Le DMS se forme au cours de différentes étapes du procédé de vinification et de conservation des vins. Au cours de la fermentation, le DMS est libéré sous l'action des levures à partir d'acides aminés ou de dérivés d'acides aminés (Schreier *et al.*, [14]; De Mora *et al.*, [3]), mais

il est éliminé du fait de sa très grande volatilité. Ce n'est que récemment qu'une nouvelle voie de formation du DMS au cours du vieillissement du vin a été démontrée. Bien qu'encore non identifiée dans le vin, la S-Méthyl-Méthionine présente dans le raisin serait le précurseur le plus probable du DMS, généré par dégradation chimique lente pendant la conservation en bouteille (Ségurel *et al.*, [16]). L'intérêt du DMS ne se limite pas cependant aux vins de garde. En effet des concentrations en DMS dépassant les seuils de perceptions ont peut être déterminées dans des vins après 2 à 3 années de conservation seulement. La contribution du DMS est donc envisageable pour différents types de vins.

Les variations du potentiel en sulfure de diméthyle sont considérables. La maturité apparaît comme le paramètre essentiel puisque entre la 1^{ère} et la 3^{ème} date de récolte (3 semaines séparent 2 dates de récolte), le PDMS est multiplié d'un facteur 3 à 15 (Figure 2). Cette augmentation est systématique sur toutes les parcelles étudiées pour les millésimes 2003 et 2004. Cependant, l'origine de l'accumulation de ce potentiel reste inconnue. Sur un même site, le PDMS du Petit Manseng est toujours plus élevé que celui du Gros Manseng, ce qui renforce la différence variétale. Enfin la variabilité apportée par les paramètres site et millésime est moindre mais toujours significative.

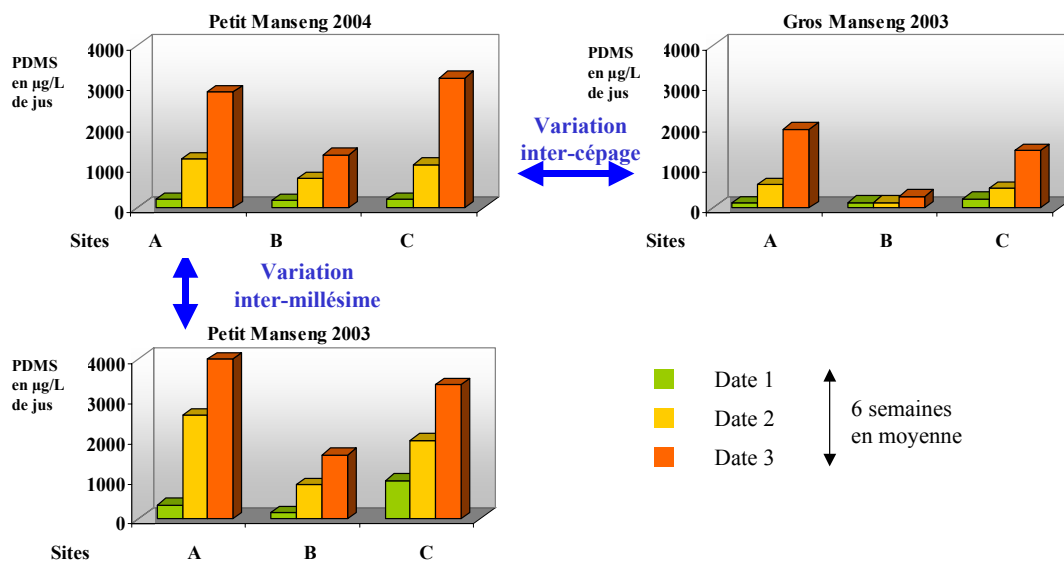


Figure 2 : Variation du PDMS des raisins en fonction du cépage, de la maturité, du site et du millésime.

IV. Conclusion

L'influence variable du millésime, de la maturité et du site de plantation sur ces trois potentiels montre une certaine indépendance de ces variables entre elles. Cette observation est confirmée lorsque l'on représente pour une même parcelle l'évolution des 3 potentiels au cours de la maturité, Comme dans l'exemple présenté (Figure 3) ; Cela permet d'apprécier également les différences d'amplitudes de variation de chacun d'eux. Ainsi, bien qu'elle soit le plus souvent significative, la variation des glycosides au cours de la maturation du raisin est beaucoup moins importante que celle du P3MH et du PDMS. De plus, cet exemple montre que les paramètres classiques de suivi de la maturité sont peu adaptés à la détermination d'une date de récolte optimale pour chacun des trois potentiels aromatiques.

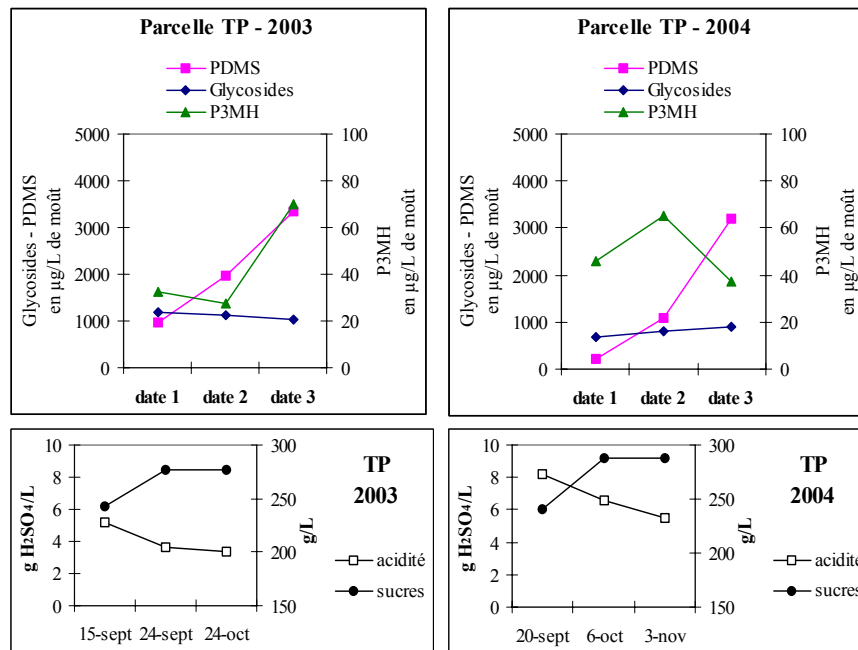


Figure 3 : Evolution des trois potentiels au cours de la maturation du raisin de la parcelle TP de Petit Manseng (Millésimes 2003 et 2004).

Ainsi, dans un optique de gestion du potentiel aromatique, il apparaît judicieux de travailler ce potentiel en fonction de la segmentation produit en adaptant les opérations culturales et technologiques en fonction du type de vin et du profil aromatique que l'on souhaite obtenir.

Bibliographie

- [1] **Anocibar Beloqui A., Kotseridis Y. et Bertrand A. (1996).** Détermination de la teneur en soufre de diméthyle dans quelques vins rouges. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*. **30**, 167-170.
- [2] **Dagan L., Schneider R., Razungles A., Baumes R. (2005).** New method for the direct quantitative determination of S-cystein conjugates of 3-sulfanylhexanol and 4-methyl-4-sulfanylpentanone in grape using a stable isotope dilution assay. *In Vino Analytica Scientia 2005 – Montpellier- 7-9 Juillet 2005*.
- [3] **De Mora S. J., Eschenbruch R., Knowles S. J. et Spedding D. J. (1986).** The formation of dimethyl sulphide during fermentation using a wine yeast. *Food Microbiology*. **3**, 27-32.
- [4] **De Mora S. J., Knowles S. J., Eschenbruch R. et Torrey W. J. (1987).** Dimethyl sulphide in some Australian red wines. *Vitis*. **26**, 79-84.
- [5] **Francis I. L., Sefton M. A. et Williams P. J. (1992).** Sensory descriptive analysis of the aroma of hydrolysed precursor fractions from Semillon, Chardonnay and Sauvignon blanc grape juices. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. **59**, 511-520.
- [6] **Francis I. L., Tate M. E. et Williams P. J. (1996).** The effect of hydrolysis conditions on the aroma released from Semillon grape glycosides. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. **2**, 70-76.
- [7] **Fretz C., Känel S., Luisier J. L. et Amado R. (2005).** Analysis of volatile components of Petite Arvine wine. *European Food Research and Technology*. **221**, 3-4.

- [8] **Günata Y., Bayonove C., Baumes R., Cordonnier R. (1985).** The aroma of Grapes. I. Extraction and determination of free and glycosidally bound fractions of some grape aroma components, *J. Chromatogr.*, 331, 83-90.
- [9] **Güth H. (1997a).** Identification of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **45**, 3022-3026.
- [10] **Kotseridis Y. (1999).** Etude de l'arôme des vins de Merlot et Cabernet Sauvignon de la région bordelaise. *Thèse de Doctorat, Université Victor Segalen Bordeaux II*. 268 pages.
- [11] **Schneider R., Razungles A., Augier C., Baumes R. (2001).** Monoterpenic and c13-norisoprenoidic glyconjugates of *Vitis vinifera* L. cv. Melon B. as precursors of odorants, *J. Chromatogr.*, accepté pour publication.
- [12] **Schneider R. (2001).** Contribution à la connaissance du l'arôme et du potentiel aromatique du Melon B. (*Vitis vinifera* L.) et des vins de Muscadet. *Thèse de doctorat, Université de Montpellier II*. 222 pages.
- [13] **Schneider R., Kotseridis Y., Ray J. L., Augier C. et Baumes R. (2003).** Quantitative determination of sulfur-containing wine odorants at sub parts per billion levels. 2. Development and application of a stable isotope dilution assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **51**, 3243-3248.
- [14] **Schreier P., Drawert F. et Junker A. (1974).** Gaschromatographischmassenspektrometrische untersuchung flüchtiger inhaltsstoffe des weines. II. Thioätherverbindungen des weinaromas. *Zeitschrift für Lebensmittel - Untersuchung und Forschung*. **154**, 279-284.
- [15] **Ségurel M., Razungles A., Riou C., Trigueiro M. G. L. et Baumes R. (2005).** Ability of possible precursors to release DMS during wine aging and in the conditions of heat alkaline treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **53**, 2637-2645.
- [16] **Ségurel M. (2005).** Contribution des précurseurs glycosidiques et du sulfure de diméthyle des baies de *Vitis vinifera* L. cv. Grenache noir et Syrah à l'arôme des vins de la vallée du Rhône. *Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure D'Agronomie de Montpellier*.
- [17] **Tominaga T., Baltenweck-Guyot R., Peyrot des Gachons C. et Dubourdieu D. (2000).** Contribution of volatile thiols to the aromas of white wines made from several *Vitis vinifera* Grape Varieties. *American Journal of Enology and Viticulture*. **51**, 178-181.
- [18] **Tominaga T., Darriet P. et Dubourdieu D. (1996).** Identification de l'acétate de 3-mercaptophexanol, composé à forte odeur de buis, intervenant, dans l'arôme des vins de Sauvignon. *Vitis*. **35**, 207-210.
- [19] **Tominaga T., Furrer A., Henry R. et Dubourdieu D. (1998).** Identification of new volatile thiols in the aroma of *Vitis vinifera* L. var. Sauvignon blanc wines. *Flavour and Fragrance Journal*. **13**, 159-152.