

AROMES PRIMAIRES & SECONDAIRES

Vanille-Charlotte ACHAINTE

Campus Montagnac

5 rue Michel Dessalles
PAE le Pavillon
34530 Montagnac



INTRODUCTION

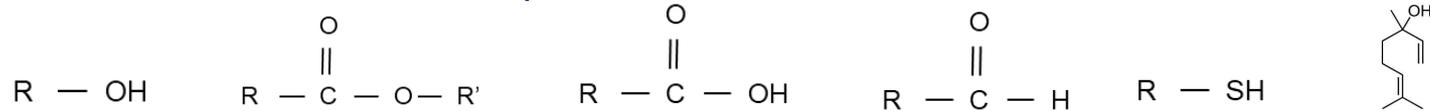




INTRODUCTION

Le vin : mélange complexe de composés volatils et non-volatils

Plus de 800 composés volatils de différentes familles



(Rapp et al., 1990, Ebeler et al., 2001, 2009)

10-20% d'entre eux ont un pouvoir odorant

Seuils de perception et niveaux de concentration très variables de plusieurs mg/L à moins de 1 ng/L

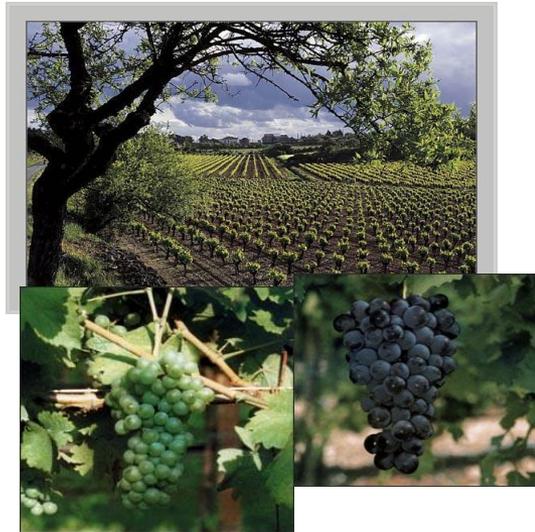
Notion de volatilité



ORIGINES

Introduction

Secondaires
OU
fermentaires



Primaires
OU
variétaux



Tertiaires
OU
d'élevages



Ils se différencient selon leur moment de « formation » dans le vin



DIVERSITÉ DES MÉCANISMES INTERVENANT DANS LA GENÈSE DES ARÔMES D'UN VIN

Introduction

Métabolisme du raisin :

influencé par cépage, conditions pédoclimatiques, pratiques viticoles

Phénomènes biochimiques pré-fermentaires :

oxydations, hydrolyses, déclenchés lors de l'extraction des jus et pendant la macération

Métabolismes fermentaires des micro-organismes :

FA & FML

Réactions post-fermentaires :

chimique principalement, parfois enzymatique

Facteurs externes :

composés issus du bois



LES ARÔMES VARIÉTAUX



CARACTÉRISTIQUES

- **Proviennent du raisin**
- **Caractéristiques de la variété**
- **Sous forme libre ou sous forme de précurseurs d'arômes
(forme liée)**
- **Si précurseur :**
 - **Obtention par réaction de clivage (1 ou 2)**
 - **Pas de fort changement de la molécule**



CARACTÉRISTIQUES



Précurseurs :

Terpènes, certains composés soufrés (thiols)



Forme libre :

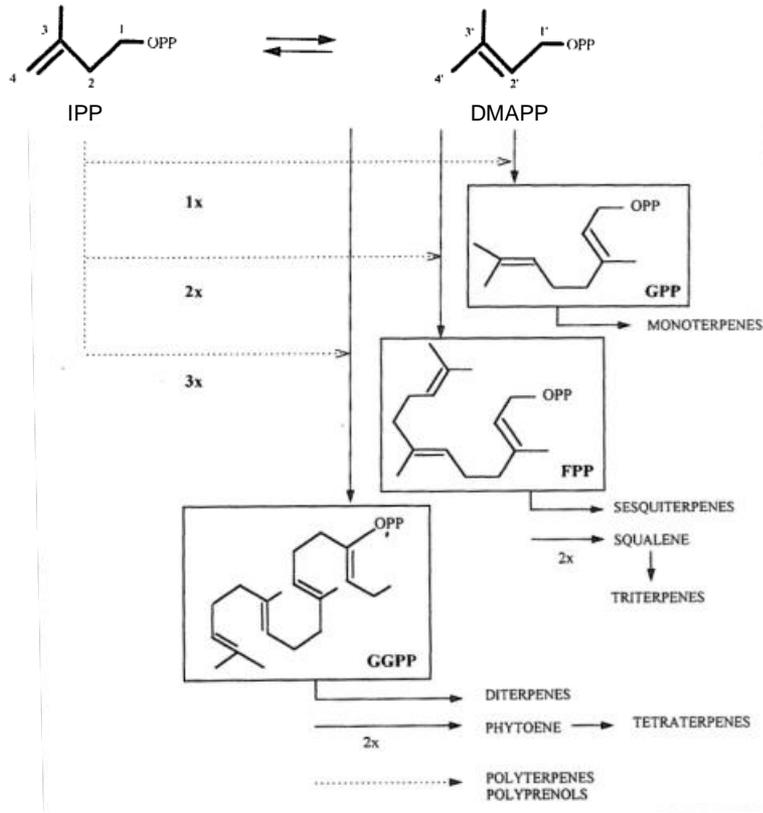
nor-isoprénoides, aliphatiques, pyrazines



TERPÈNES

Les
arômes
variétaux

Voies métaboliques menant de l'IPP aux différents prényls diphosphates.



Les plus courants :



Linalol



Nérol



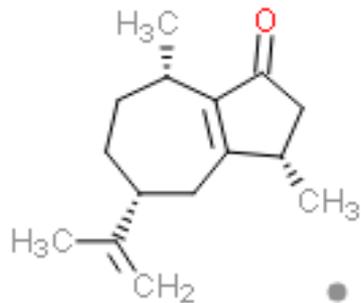
Géraniol





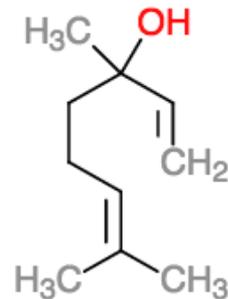
TERPÈNES

Les
arômes
variétaux



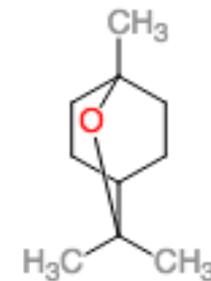
Rotundone
« poivre »

- Sesquiterpène
- Identifié dans les vins de Syrah Australiens
- Seuil de détection :
Eau : 8ng/L
Vin : 16ng/L
- Nombreuses anosmies



Linalol
« fleuri »

- Jusqu'à 170µg/L dans les vins rouges Néo-zélandais de Pinot Noir (Tomasino et al, 2015)
- Seuil de détection :
Eau : 5µg/L



1,8-cinéol - eucalyptol
« eucalyptus »

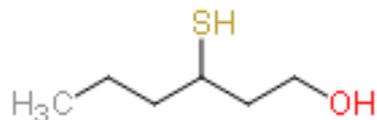
- Origines exogènes également (vins Californiens)
- Seuil de détection
Vin rouge Merlot
Californien : 1,1µg/L



THIOLS

Les
arômes
variétaux

- Seuils de perceptions particulièrement bas
- Sous forme de précurseurs conjugués de la cystéine ou du glutathion
- Libérés par clivage des levures lors de la fermentation alcoolique
- Capacité de clivage diffère selon les levures
- Odeurs à mi chemin entre nuances fruitées et vertes, végétales

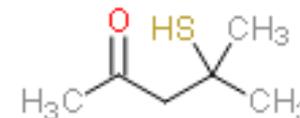


3-mercaptohexan-1-ol

« pampleousse, fruit de la passion »

Seuil de détection :

Vin : 60ng/L



4-mercapto-4-méthylpentan-2-one

« Buis, genêt, urine de chat »

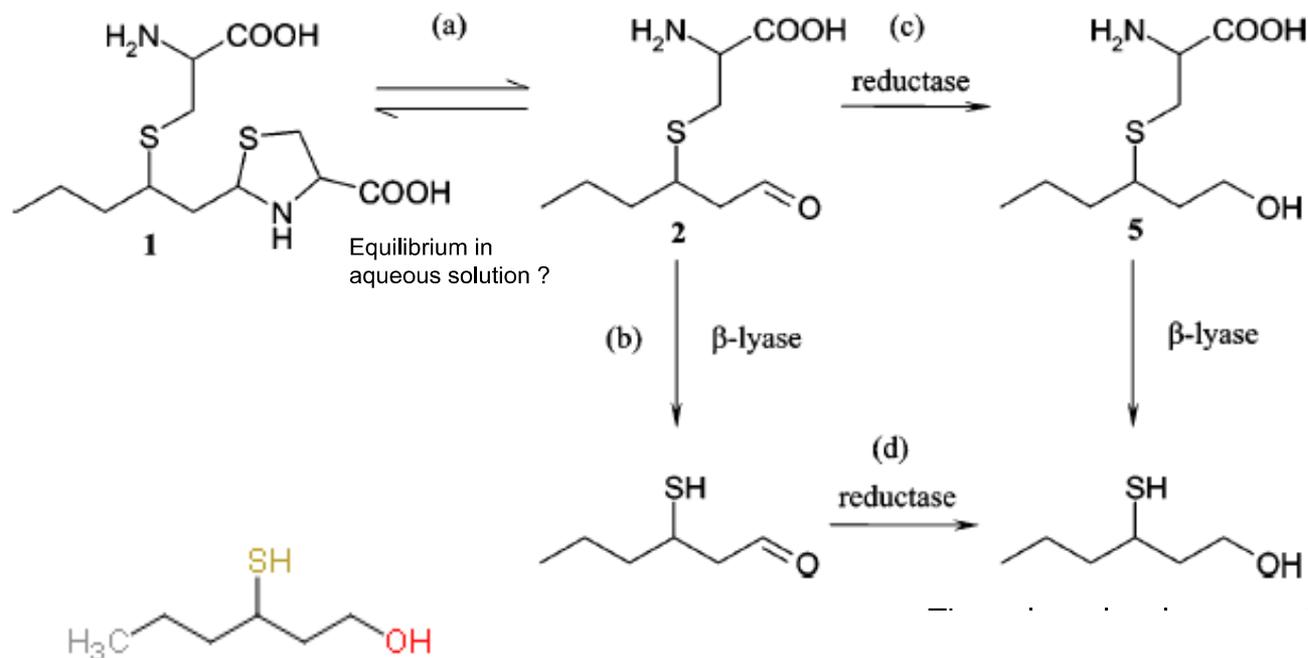
Seuil de détection :

Vin : 15ng/L



THIOLS

Les
arômes
variétaux



3-mercaptohexan-1-ol
« pamplemousse, fruit de la passion »

Seuil de détection :
Vin : 60ng/L



THIOLS



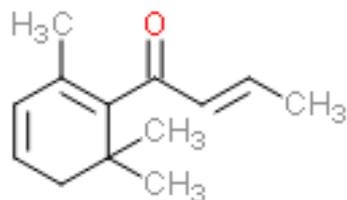
Les
arômes
variétaux

Molécule	Nom chimique	Descripteur arôme	Seuil (ng/L)	Concentration dans les vins (ng/L)
4MMP	4-methyl-4-mercaptopentan-2-one	<i>Feuille de tomate, bourgeon de cassis, pipi de chat</i>	0,8	4-44
A3MH	Acétate de 3-mercaptohexanol	<i>Fruit de la passion</i>	4	0-800
3MH	3-mercaptohexanol	<i>Pamplemousse, fruits exotiques</i>	60	600-1200
4MMPOH	4-methyl-4-mercaptopentan-2-ol	<i>Ecorces d'agrumes</i>	55	0-100
3MMB	3-methyl-3-mercaptobutanol	<i>Poireau cuit</i>	1500	80-130

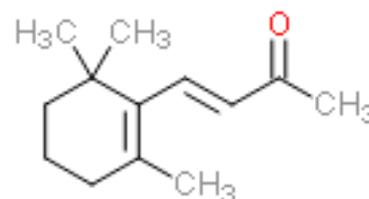


NOR-ISOPRENOIDS

- Composés en C13
- Dérivés de la biodégradation des caroténoïdes
(pigments naturels)
- Convertis en précurseurs d'arômes par les enzymes



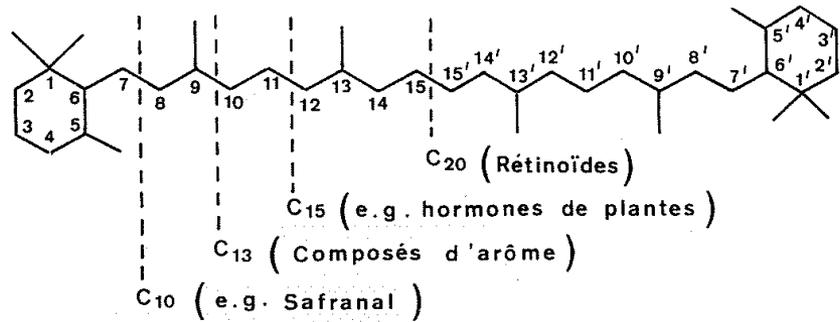
β -damascenone
« fleuri, miellé »
Seuil de détection :
Vin : 50ng/L



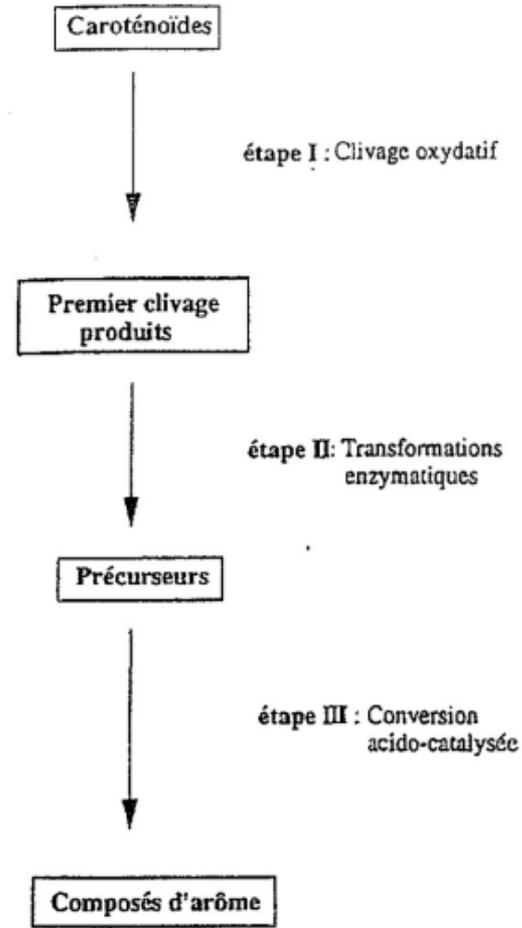
β -ionone
« violette »
Seuil de détection :
Eau : 0,5 μ g/L



NOR-ISOPRENOIDS



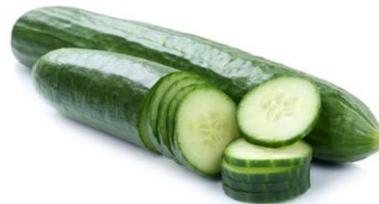
Fragments majeurs issus de la biodégradation de caroténoïdes par les dioxygénases (Winterhalter, 1997)





ALIPHATIQUES

- Alcools et aldéhydes en C6 connus pour leur notes vertes, herbacées
- Produits lors destruction des cellules de la baie
- Peuvent servir de substrat lors FA pour formation esters





ALIPHATIQUES

Les
arômes
variétaux

- Alcools, aldéhydes, cétones, acides, esters et lactones issus de la dégradation des acides gras sous l'action de la lipoxygénase en présence d'oxygène

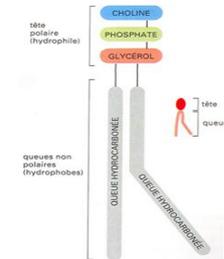
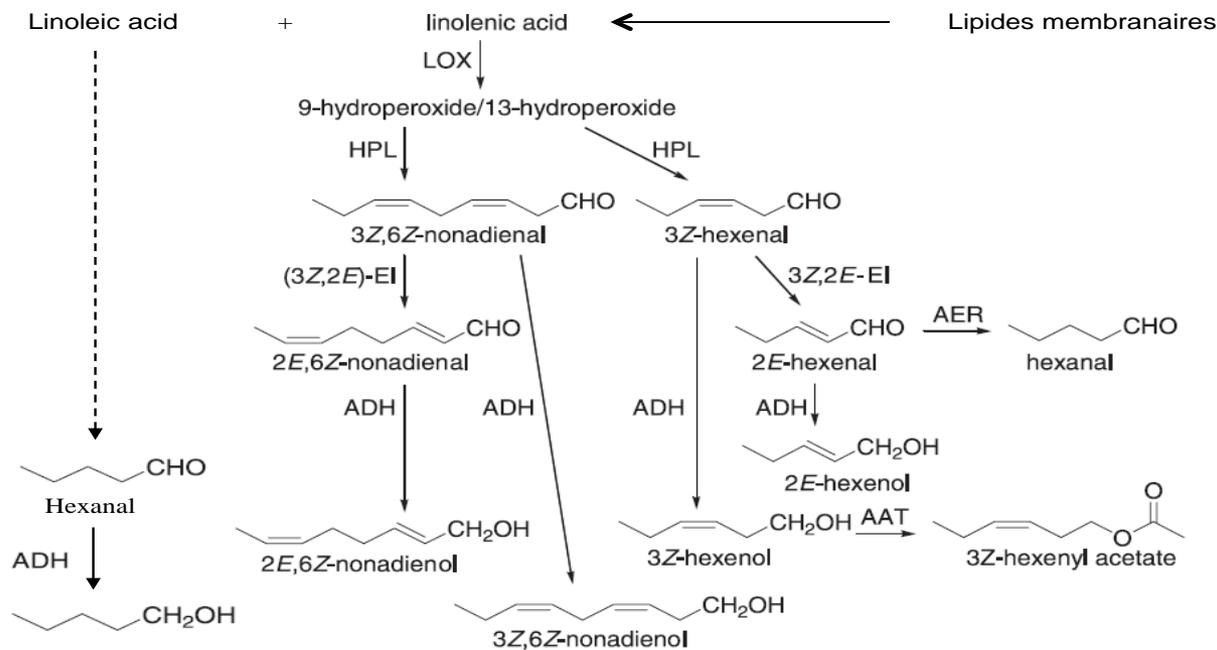


Schéma de la voie de dégradation des aldéhydes par les lipoxygénases (LOX) et les liases (HPL) à partir des lipides membranaires, menant à la formation des alcools par réduction sous l'action de l'alcool déshydrogénase (ADH)



ALIPHATIQUES

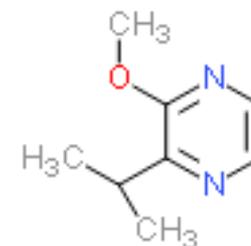
- Seuils de détection dans l'eau et caractéristiques organoleptiques des principaux composés en C6 et en C9 des moûts et des vins

Molécule	Caractéristiques organoleptiques	Seuil de détection dans l'eau ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Référence
(2E,6Z)-nonadienal	concombre	0,01	Buttery <i>et al.</i> , 1969b
(2E,6Z)-nonadienol	melon, concombre	0,2-1	Heiler & Schieberle, 1997 - Takahashi <i>et al.</i> , 2002
(E)-2-nonenal	terreux	0,1	Kossa <i>et al.</i> , 1979
Hexanal	herbacé, vert, végétal	5	Darriet <i>et al.</i> , 2002
(E)-3-hexenal	herbacé vert citronné	160	Tamura <i>et al.</i> , 2001
(E)-2-hexenal	vert, végétal	40	Darriet <i>et al.</i> , 2002
(Z)-3-hexenal	herbacé	0,03	Darriet <i>et al.</i> , 2002
Hexanol	vert, végétal	100-4865	Larsen & Poll (1992) - Eriksson <i>et al.</i> (1973)
(E)-3-hexenol	herbacé vert, végétal	111	Tamura <i>et al.</i> , 2001
(Z)-3-hexenol	herbacé fruité	200	Darriet <i>et al.</i> , 2002



PYRAZINES

- Hétérocycles azotés
- Issus métabolisme acides aminés
- Seuils de détection très bas
- Thermolabiles
- Photosensibles



3-isopropyl-2-methoxypyrazine
« asperge, petit pois »
Seuil de détection :
Eau : 150ng/L



3-isobutyl-2-methoxypyrazine
« poivron »
Seuil de détection :
Eau : 0,1µg/L



PYRAZINES

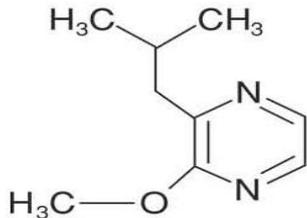


FACTEURS

- Macération
- Pressurage prolongé

MAITRISE

- Réduction des macérations
- Fermentations rapides, températures élevées
- Sélection souche de levure
 - Nutrition aa
- Tanins ellagiques et chips
- Microoxygénation





LES ARÔMES FERMENTAIRES

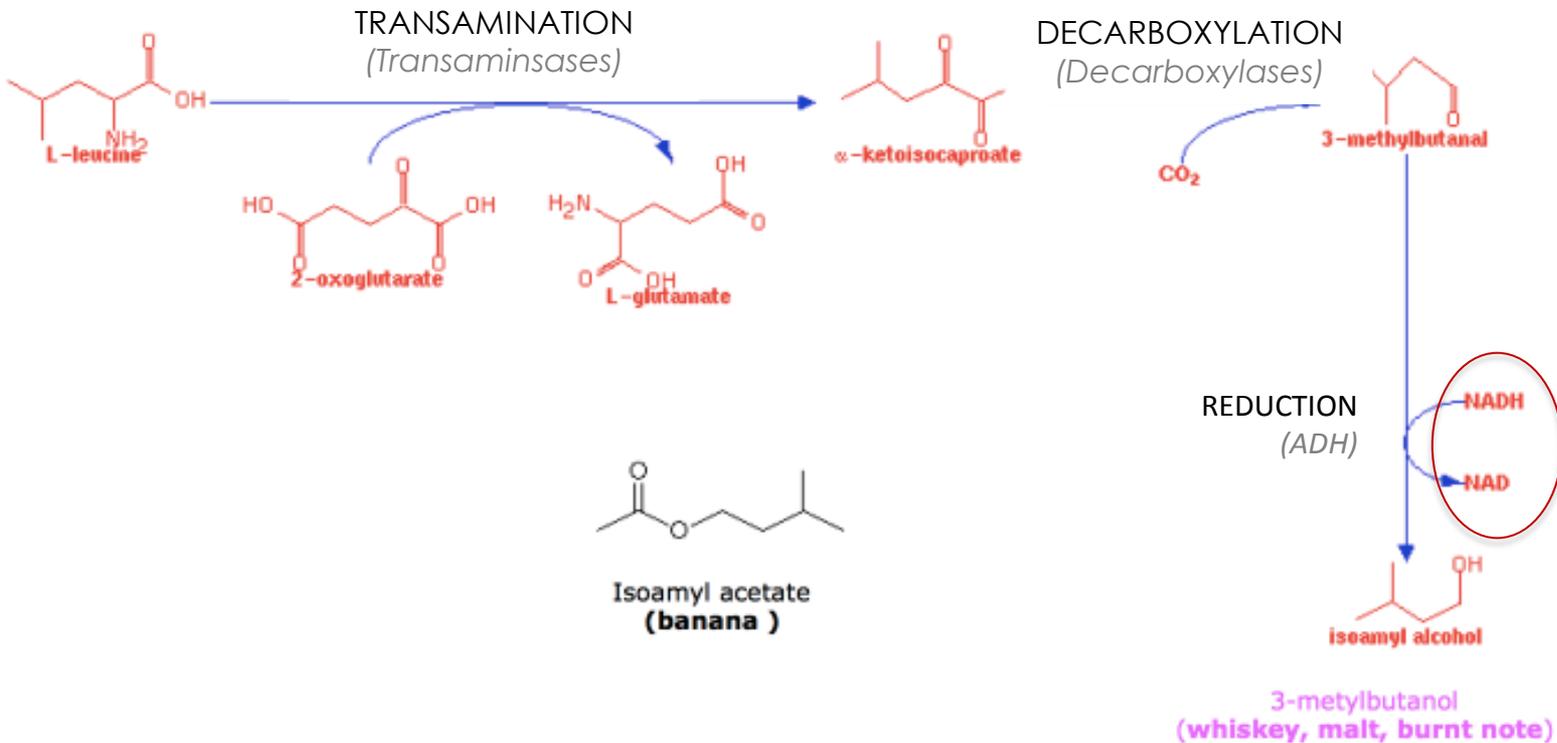


Libérés par l'action de microorganismes



ALCOOLS SUPERIEURS

Les arômes fermentaires

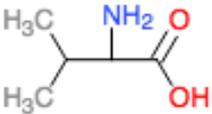
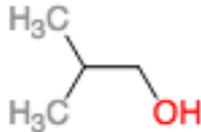
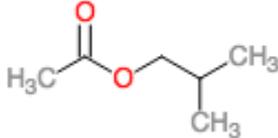
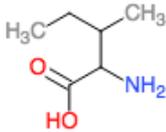
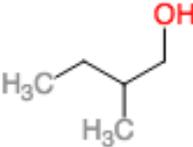
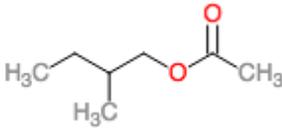


Pour la levure c'est avant tout
le moyen de régénérer son
NAD⁻ !!!!



ALCOOLS SUPERIEURS

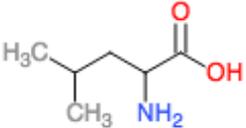
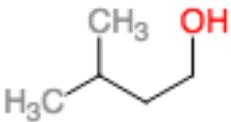
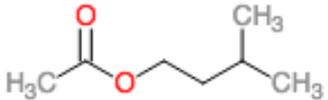
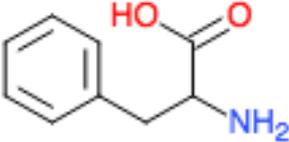
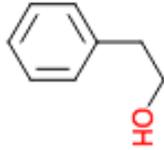
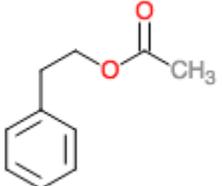
Les
arômes
fermentaires

Acide aminé	Alcool supérieur	Ester
 <p>L-valine</p>	 <p>Isobutanol <i>(solvant)</i></p>	 <p>Acétate d'isobutyl <i>(fruité, banane)</i></p>
 <p>L-isoleucine</p>	 <p>2-méthylbutanol <i>(whisky, malt)</i></p>	 <p>Acétate d'amyle <i>(fruité)</i></p>



ALCOOLS SUPERIEURS

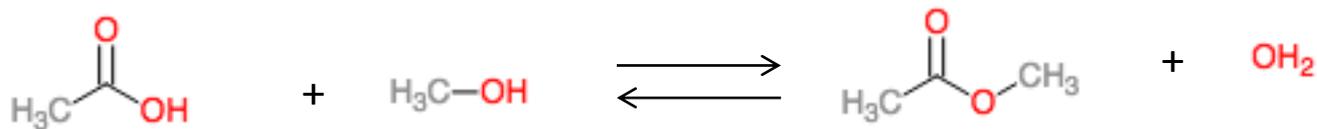
Les
arômes
fermentaires

Acide aminé	Alcool supérieur	Ester
 <p>L-leucine</p>	 <p>Alcool isoamylique (whisky, malt)</p>	 <p>Acétate d'isoamyl (banane, bonbon anglais) Seuil de détection : Eau : 0,03µg/L</p>
 <p>L-phénylalanine</p>	 <p>2-phényléthanol (floral, rose)</p>	 <p>Acétate de phényléthyle (fruité)</p>



ESTERS

- Majorité des composés volatils dans les boissons alcoolisées
- Contribuent au renforcement des arômes fruités des vins
- Formation chimique ou biologique





ESTERS

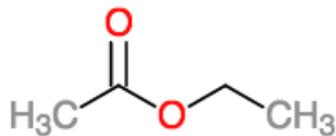
Les
arômes
fermentaires

Esters éthyliques:

- Réaction entre un acide et l'éthanol
- Catalysée par deux enzymes de *Saccharomyces cerevisiae*

Esters d'acétates :

- Réaction entre l'acide et l'alcool
- Esters les plus fréquents car acide acétique le plus disponible des acides dans le vin (même si on cherche à en diminuer la teneur)

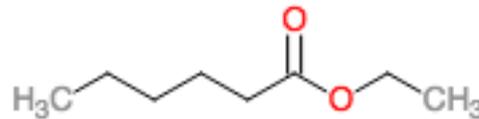


Acétate d'éthyle

« ascecence »

Seuil de détection :

Vin blanc : 150
mg/L

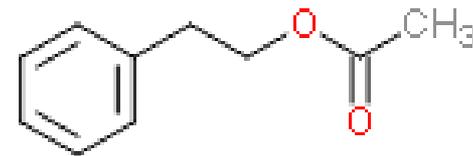


Hexanoate d'éthyle

« fruité banane,
ananas »

Seuil de détection :

Vin : 0,2µg/L



Acétate de
phényléthyle

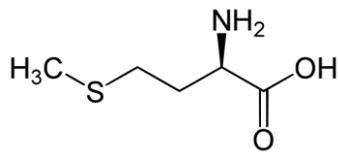
« rose »



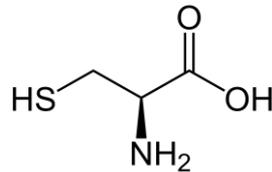
COMPOSES SOUFRES

Les
arômes
fermentaires

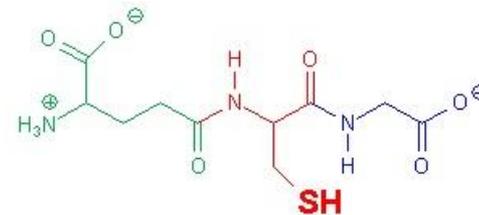
- Formés en FA ou FML à partir méthionine et cystéine
- Methionol : « chou fleur, patate bouillie »
- H₂S généré par dégradation de la cystéine ou du glutathion



Méthionine



Cystéine



γ -Glutamylcysteinylglycin

Glutathion

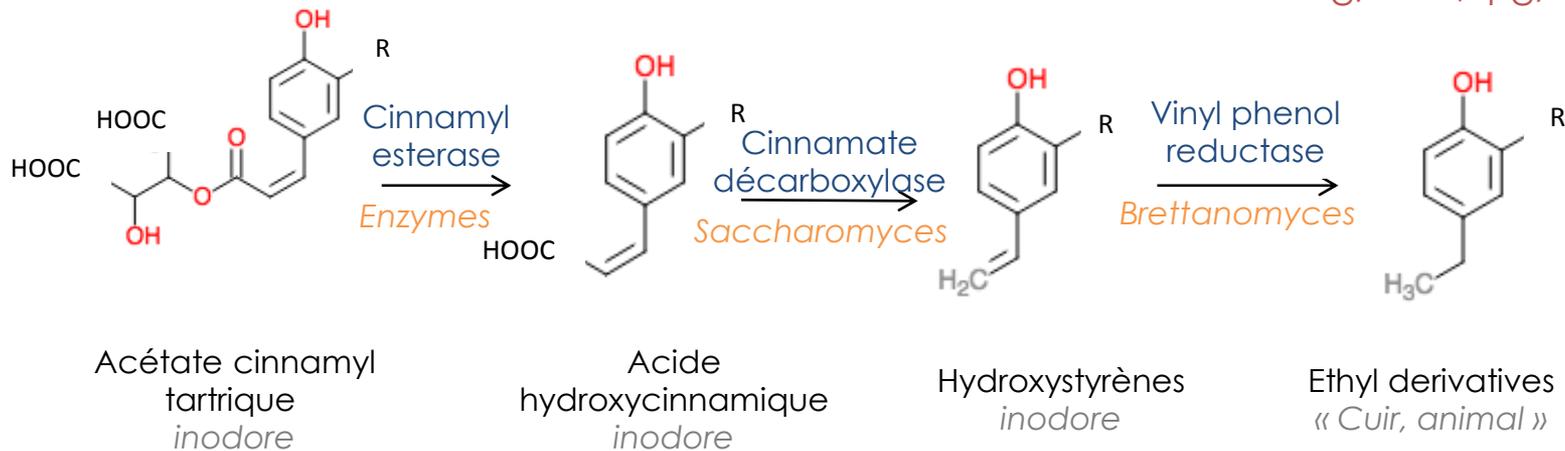


COMPOSES PHENOLIQUES

Les
arômes
fermentaires

- Formation par *Brettanomyces* et *Dekkera*
- « POF » : Phenolic Off Flavour
- Masquage du fruité

Seuil de détection :
Vin : 50ng/L à 1,5µg/L





PHENOMENES D'INTERACTIONS PERCEPTIVES



INTERACTIONS PERCEPTIVES

Interactions
perceptives

- Les composés en mélange peuvent produire au niveau de notre conscience des niveaux d'intensité et des odeurs différents de ceux des composés pris isolément
- 2 types de phénomènes d'interactions perceptives
 - Masquage**
 - Synergie**



INTERACTIONS PERCEPTIVES

Interactions
perceptives

 **Masquage** : La présence d'un composé aromatique en diminue la perception d'un autre

Exemple : La β -damascenone, à faible concentration a la capacité de masquer les arômes herbacés associés à l'IBMP, (Pineau et al., 2007) et renforcer les notes fruits rouges des vins rouges (Escudero et al., 2007)

 **Synergie** : La présence d'un composé aromatique augmente ou complexifie la perception d'un autre

Exemples :

- Coetzee et al., 2015 : la présence de l'IBMP augmente la perception du caractère « pomme de terre bouillie » du methional dans les vins rouges
- Escudero et al., 2007 : synergie entre les C6 et l'IBMP, qui renforcerait la perception globale de l'arôme végétal



INFLUENCER LES AROMES

A LA VIGNE

AU CHAI

PRODUITS
ŒNOLOGIQUES

ITINERAIRE
TECHNIQUE



INFLUENCER LES AROMES A LA VIGNE



INFLUENCE DE LA MATURITE

Influences à
la vigne

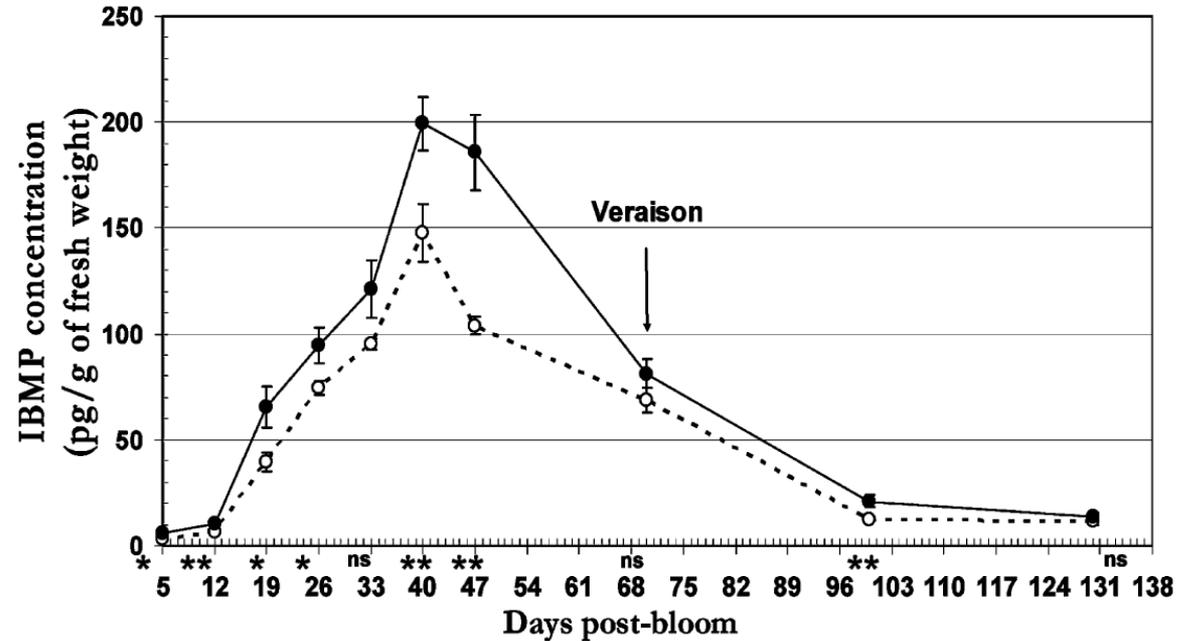
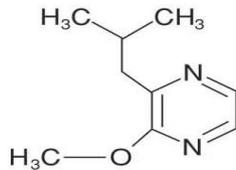


Figure 3. Évolution de la teneur en IBMP (exprimée pg/baie) des raisins de Cabernet franc (*Vitis vinifera* L. Cv. Cabernet franc) à l'ombre (●) ou exposés à la lumière (○) en fonction du nombre de jours après floraison. Différences significatives (test de Student) : ns, non significatif ; *, $p < 0,08$; ** $p < 0,05$ (Ryona *et al.*, 2008).

FACTEURS

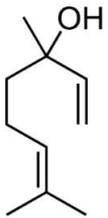
 Maturité insuffisante

 Blocage maturité

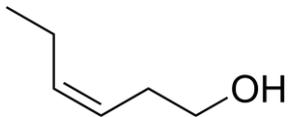


INFLUENCE DE LA MATURITE

Influences à
la vigne



D'une manière générale, la concentration des terpènes va dans le sens de la maturité du raisin avec une augmentation à partir de la véraison, particulièrement pour le linalol

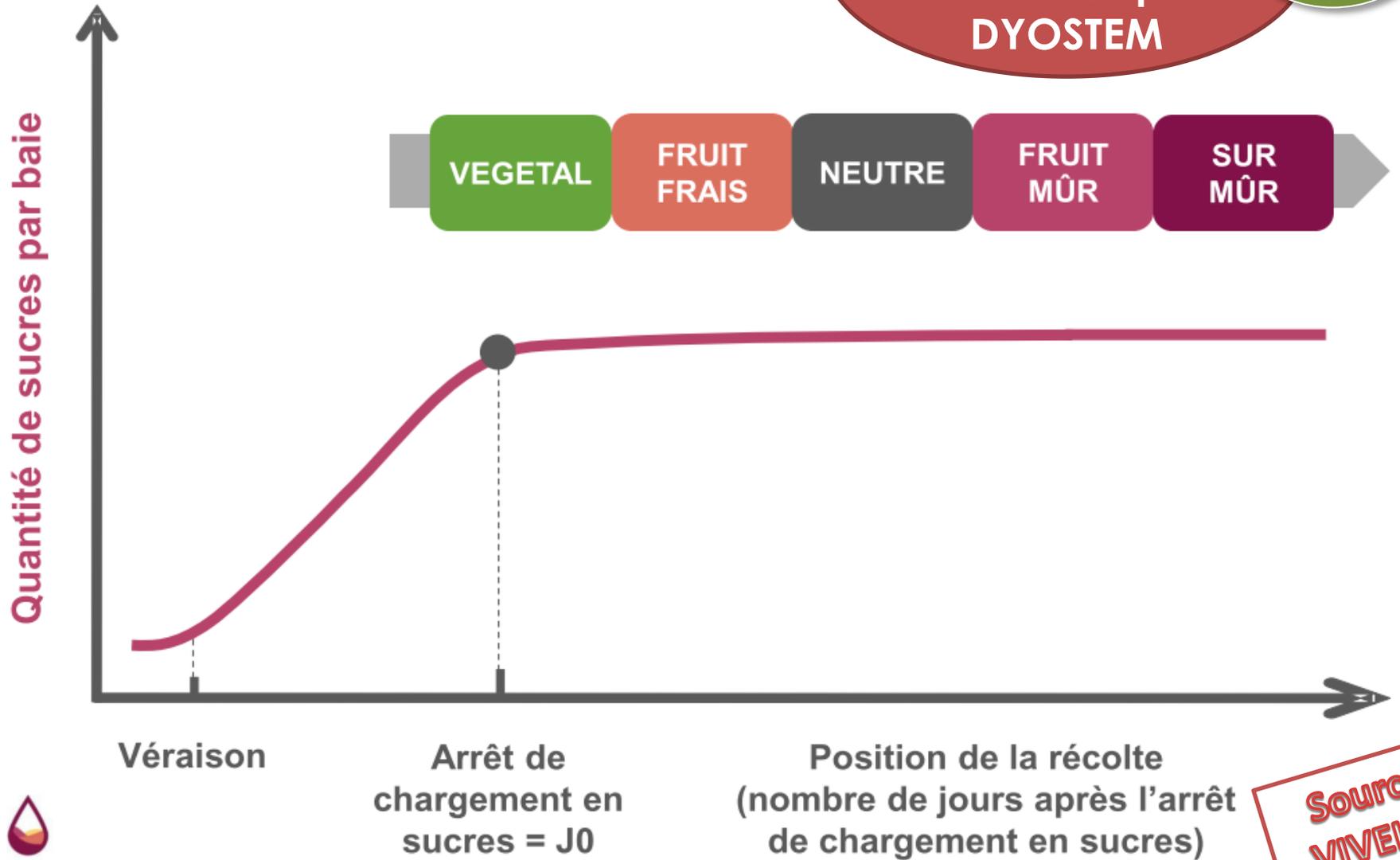


Pour les composés en C6-C9 (aliphatiques) il n'y a pas de lien clair établi entre leur concentration et la maturité de la vendange. Certaines études montrent un décroissance des alcools en C6 au cours de la maturation des raisins, d'autres révèlent des tendances moins linéaires.

LA SÉQUENCE AROMATIQUE DE LA BAIE

Suivi du
chargement
en sucres par
DYOSTEM

Focus ICO



Végétal
concentré

Fruit frais
concentré

Neutre

Fruit mûr
concentré

Sur-mûr
concentré

Position de la récolte (nb de jours après arrêt de chargement en sucres)

VEGETAL FRAIS

Pyrazine

Tanins verts
(réactifs O₂)

Acide

Gras &
sucrosité
faibles

FRUIT FRAIS

Thiols

Tanins verts
(réactifs O₂)

Acide

Gras &
sucrosité
faibles à
moyens

NEUTRE

Sans
aromatique
variétale

Tanins verts
à durs

Gras &
sucrosité
faibles à
moyens

FRUIT MÛR

Terpènes

Tanins durs
(peu réactifs
O₂)

Gras &
sucrosité
moyens à
élevés

SUR-MÛR

Fruit cuit
(4MND)
Végétal sec

Tanins secs
(sensibles O₂)

Sucrosité
élevée

Source VIVELYS



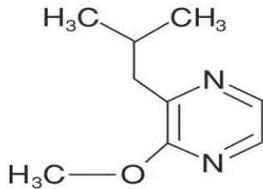


INFLUENCE DU CEPAGE

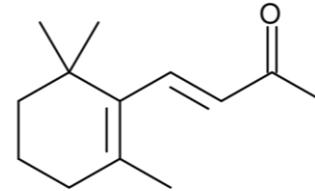
Influences à
la vigne



Cabernet Franc
Cabernet Sauvignon



Muscat

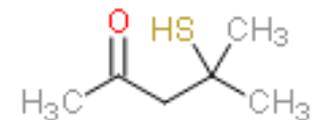
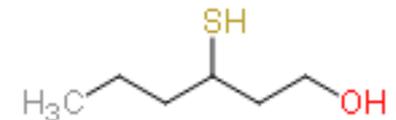


β -Ionone

Nor-isoprénoides



Sauvignon





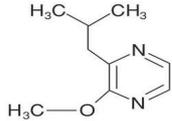
MAIS AUSSI

Influences à
la vigne



 Influence de l'ensoleillement

 Influence de la vigueur



 Influence des traitements en pulvérisations foliaires
(N sur thiols)

 Triturage de la vendange favorise composés en
C6



INFLUENCER LES AROMES AU CHAI



INFLUENCE DES TECHNIQUES DE MACERATION

Chauffage pré-fermentaire = **réduction** significative de la teneur des vins en plusieurs **composés aromatiques variétaux** (monoterpénols, C13-norisoprénoïdes et certains phénols)

MPC = des teneurs **supérieures** en **esters fermentaires**, en acides gras, associées à des concentrations **inférieures en alcools supérieurs, en méthionol et en sulfure d'hydrogène**.

➔ extraction supérieure d'acides aminés contenus dans la pellicule sous l'effet du chauffage et du pressurage à chaud.

Macération carbonique = des teneurs en cinnamate d'éthyle (cerise, figue, fruité), en dihydrocinnamate d'éthyle (fruité, ananas, amande) et en 3-mercaptophexanol (cassis...) sont significativement **supérieures**.



INFLUENCE DES TECHNIQUES DE MACERATION

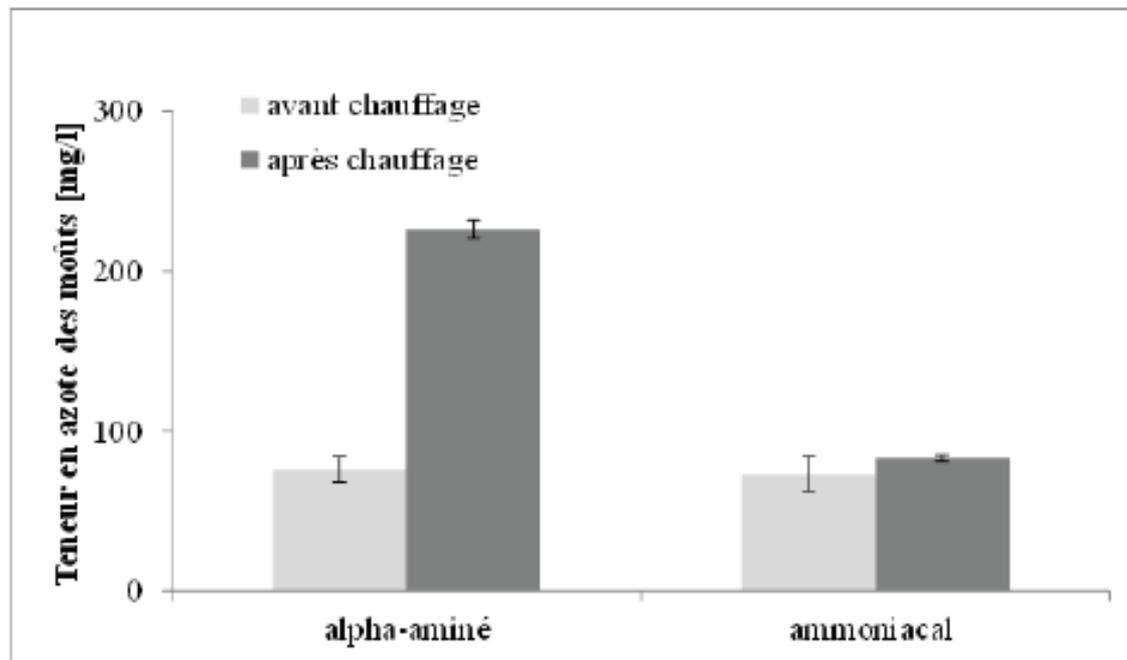


Figure 1 : Teneur en azote des moûts de Fer Servadou avant et après chauffage à 70°C de 2 heures ; (n=4) – millésime 2011. Intervalle de confiance au seuil de 5%



INFLUENCE DES TECHNIQUES DE MACERATION

- Indépendamment du cépage: uniformisation du profil aromatique des vins qui sont marqués par des teneurs supérieures en esters éthyliques, en acétates et en acides gras



INFLUENCE DES TECHNIQUES DE MACERATION

-  Macération pré-fermentaire à froid
-  Macération de bourbes
-  Macération sur bourbes



INFLUENCE DES TECHNIQUES DE MACERATION

MACERATION PRE-FERMENTAIRE

- Les vins élaborés à 15°C de macération ont montré une libération des terpénols après six mois de conservation en bouteille
- Les vins élaborés à 5°C possèdent les concentrations en esters les plus élevées, et qui demeurent stables au cours du temps

OPTIMISATION DES BOURBES PAR STABILATION

MACERATION SUR BOURBES

MACERATION DE BOURBES

?

Jus maintenu sur bourbes, pendant quelques jours, avant débourbage et mise en FA

Assemblage de bourbes, maintenu en macération plusieurs jours, avant filtration et mise en FA

PROCESS COMMUN

Très bon état sanitaire,
Maintien à basse température (< 5°C) pendant 5-15 jours, sulfité, à l'abri de l'O2.
Remise en suspension régulière

RISQUES CONTRAINTES

Départ en FA spontanée

Départ en FA spontanée,
remplissage de la cuve sur plusieurs jours, filtration, attention aux réductions

INTERET

Permet d'augmenter l'extraction aromatique des précurseurs existants dans les baies

Permet de concentrer les arômes



INFLUENCE DE LA TURBIDITE

- ☉ Basse turbidité < 100NTU + Température <18°C : favoriser les arômes de type fermentaire (encore faut il avoir la bonne levure) AMYLIQUE
- ☉ Haute turbidité > 200NTU + Température >18°C : favorise les arômes de type variétaux (encore faut il avoir un cépage variétal !) THIOLS
- ☉ Favorisé par macération bourbes ou pelliculaire



ACTION DES ENZYMES

Influences
au chai

- Les précurseurs diglucosides ou cystéinés (**arômes primaires**) se retrouvent essentiellement dans la pellicule des raisins
- Cépages rouges ou blancs, la pellicule contient la plus grande partie des précurseurs, entre 60 et 75% (Wilson *et al.*, 1984)



INFLUENCE DES ENZYMES

Influences
au chai

- Enzyme de macération pelliculaire ou pressurage :
- Optimise l'extraction des précurseurs d'aromes (Sauvignon, Syrah rosé, Muscat, Viognier).
- Intérêt d'une enzyme contenant des activités β -glycosidase.
- Intérêt uniquement sur cépage contenant des précurseurs glycosylé : Terpènes et Norisoprénoïdes (Muscat, Viognier, cépages alsaciens, manseng).



Terpènes liés (sans arôme)



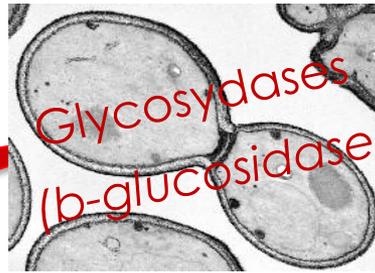
Norisoprénoïdes liés à sucres en C5 (sans arôme)



INFLUENCE DES LEVURES

Influences
au chai

- Intérêt des levures avec des activités enzymatiques β -glycosidase et/ou β -lyase.



Terpénols , béta-
ionone et
norisoprénoïdes

Arômes primaires



Terpénols et
norisoprénoïdes libres
odorants

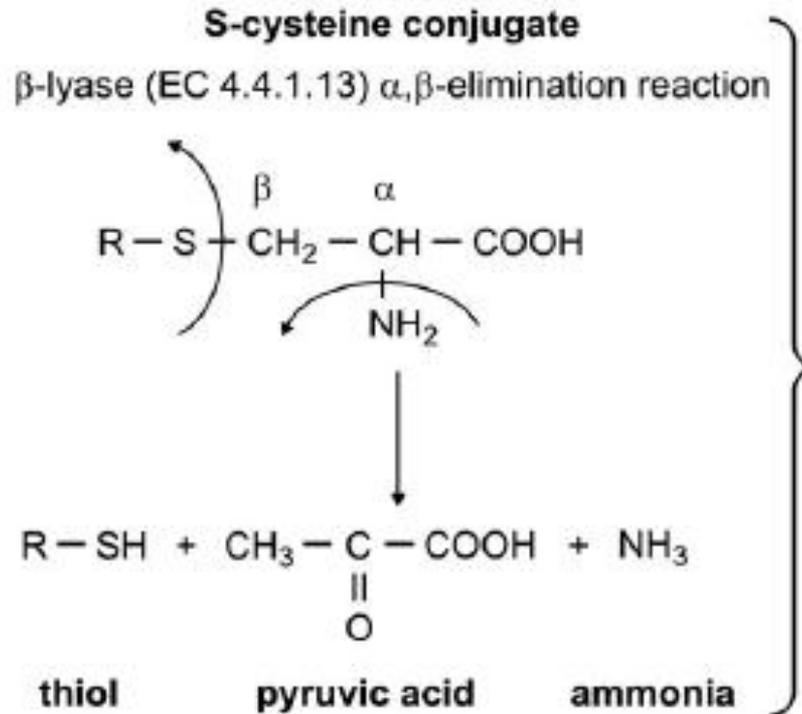




INFLUENCE DES LEVURES

Influences
au chai

- Intérêt des levures avec des activités enzymatiques β -glycosidase et/ou β -lyase.



Ex. libération de 4MMP à partir de Cys-4MMP

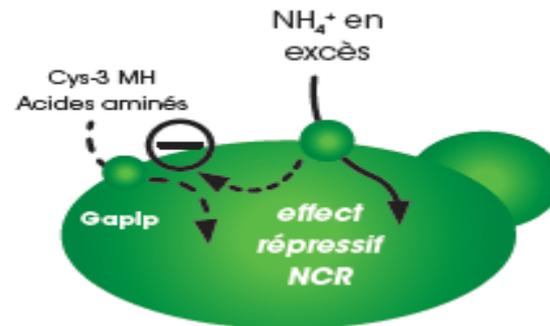


INFLUENCE DE LA NUTRITION

Influences
au chai

- Intérêt de la nutrition organique en début de fermentation : attention pas de nutrition minérale (DAP et/ou SA)
- +++ d'acides aminés > activation de la FA, sans bloquer la révélation des thiols, sans changer le profil aromatique de la levure

Effet d'un excès
d'ammonium en
début de fermentation
sur la révélation du
3-mercaptohexanol





MAIS AUSSI



Influences
au chai



Le bio-contrôle



Impact sur la nutrition



Influence des métaux lourds

