L'AROME DES CEPAGES

Professeur Denis DUBOURDIEU
Faculté d'œnologie
Université Victor Segalen Bordeaux 2
351 cours de la Libération – 33405 Talence (France)

1- Les notions générales sur l'arôme variétal

L'arôme des vins est constitué par plusieurs centaines de composés volatils, dont les teneurs varient de plusieurs mg.L-1 à quelques ng.L-1, voire quelques fractions de ng.L-1. Les seuils de perception olfactive de ces composés volatils du vin est lié à la fois à leur concentration et à leur nature. Certains composés, présents à l'état de traces, de l'ordre du ng.L-1, peuvent jouer un rôle important dans l'arôme, alors que d'autres composés, beaucoup plus abondants, interviennent de façon mineure. En outre, la contribution de chaque constituant à l'agrément de l'arôme du vin dépend de ses caractéristiques.

La complexité de l'arôme du vin et la difficulté de son étude tiennent à la diversité des mécanismes intervenant dans sa génèse :
a : le métabolisme du raisin lui-même, influencé par le cépage, mais aussi par le sol, le climat, les pratiques viticoles ;
a : les phénomènes biochimiques préfermentaires (oxydations, hydrolyses), déclencés lors de l'extraction des jus et pendant la macération ;
b : les métabolismes fermentaires des micro-organismes, assurant les fermentations alcoolique et malolactique :
c : les réactions chimiques ou enzymatiques postfermentaires, intervenant au cours de la conservation du vin et de son vieillissement en bouteille.

Enfin, dans le cas particulier de l'élevage des vins en fût de chêne, de très nombreux composés odorants du bois sont cédés au vin et influencent son arôme.

Cependant, parmi tous les constituants de l'arôme , les composés odorants provenant du raisin, caractéristiques de la variété et de son expression selon les conditions pédoclimatiques, jouent un rôle déterminant dans la qualité et la typicité des vins. Ils constituent l'arôme variétal des vins. Paradoxalement, celui-ci peut différer de l'arôme existant à l'état libre dans le raisin. Les variétés dites aromatiques, comme les muscats, donnent des moûts odorants, dont l'arôme ressemble à celui de leurs vins. En revanche, les moûts de nombreux cépages, dits à saveur simple, sont pratiquement inodores : ils donnent cependant des vins dont l'arôme caractéristique est plus ou moins spécifique de la variété ; il en est ainsi de la plupart des grands cépages : merlot, cabernets, sauvignon, sémillon, pinots, gamay, chardonnay, chenin... La notion de précurseurs d'arôme variétél, formes inodores de l'arôme dans le raisin, générant l'arôme variétal des vins, revêt donc une grande importance en œnologie.

Le terme d'arôme variétal ne doit cependant pas laisser imaginer que chaque cépage possède des composés volatils spécifiques. En fait, les mêmes composés odorants e leurs précurseurs se rencontrent dans les moûts et les vins de plusieurs cépages d'une même famille, ainsi d'ailleurs que dans d'autres fruits ou plantes ; la personnalité aromatique, propre à chacun de ces cépages, tient aux infinies combinaisons des concentrations de ces différents composés dans les vins.

Les composés odorants des raisins de *Vitis vinifera* les mieux étudiés jusqu'ici appartiennent à la famille chimique des terpènes. Ils sont responsables de l'arôme caractéristique des raisins et des vins des cépages muscatés ; ils existent aussi, à faibles teneurs, dans des variétés à saveur simple. On les trouve, dans le vin et le raisin, à la fois sous forme libre et sous forme de précurseurs inodores, principalement glycosylés.

D'autres composés interviennent aussi dans l'arôme variétal. Les norisoprénoïdes, qui ne sont pas considérés au sens strict des terpènes, sont issus de la dégradation chimique ou enzymatiques des caroténoïdes du raisin. Ils existent aussi sous forme de précurseurs glycosylés.

Le rôle des méthoxypyrazines dans l'arôme herbacé de certains cépages, comme le cabernet-sauvignon, est aujourd'hui bien connu. Ces composés existent à l'état libre dans le raisin ; on ne leur connaît pas de formes précurseurs.

Enfin, plus récemment, la contribution à l'arôme de certains cépages, en particulier le sauvignon, de certains composés soufrés très odorants possédant une fonction thiol, a été démontrée. Ils se trouvent dans le raisin sous forme de S-conjugués à la cystéine.

2- Les composés terpéniques

Les différents terpènes odorants

Tableau 1 : Caractéristiques des principaux monoterpènes et exemples de teneurs dans les raisins de différents cépages

			Teneurs (mg.l-1) dans les vins de						
monoterpène	Descripteur olfactif	Seuil de perception Olfactive* (µg.l-1)	Muscat d'Alexandrie (a)	Muscat de Frontignan b)	Gewuztraminer (c)	Albarino (e)	Riesling (d)	Muscadelle (f)	Sauvignon (f)
Linalol	Rose	50 [a]	455	473	6	80	40	50	17
a-terpinéol	Muguet	400 [a]	78	87	3	37	25	12	9
Citronellol	Citronnelle	18 [a]	Nd	Nd	12	Nd	4	3	2
Nérol	Rose	400 [a]	94	135	43	97	23	4	5
Géraniol	Rose	130 [a]	506	327	218	58	35	16	5
Ho-triénol	Tilleul	110 [b]	nd	nd	nd	127	25	nd	nd

* Les seuils de perception olfactive ont été déterminés dans le vin
[a] Boidron (travaux non publiés). [b] simpson, 1978. [c]. Ribéreau-Gayon et al. ,1975.
[d.] Günata, 1984. [e] Flaqué-Lopez et al., 1994 ; [f] Darriet, 1993
nd : non détecté.

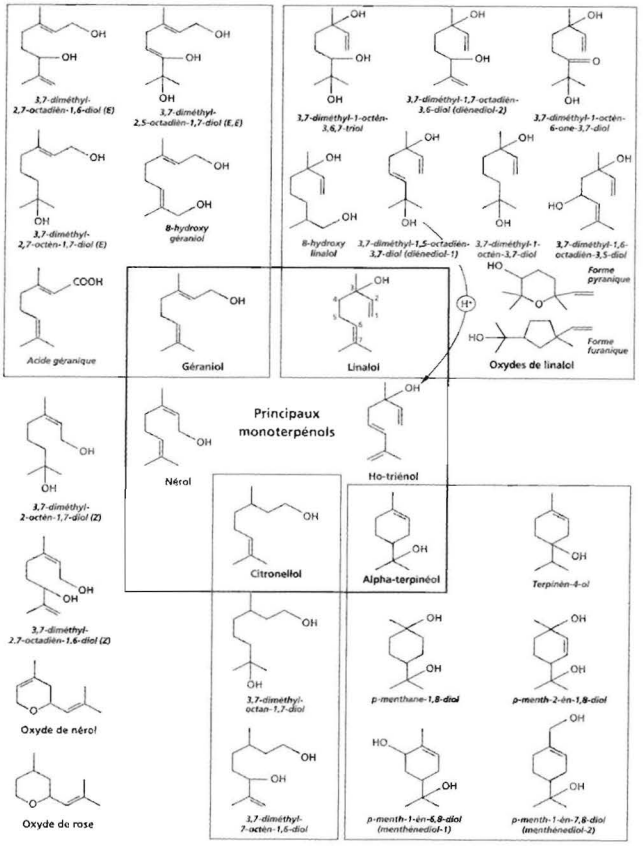
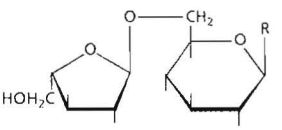
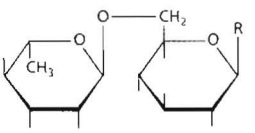


Figure 7.1 — Les principaux monoterpènes et dérivés identifiés dans les raisins ou dans les vins.

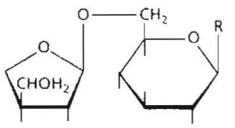
Les formes glycosylées des terpénols volatils



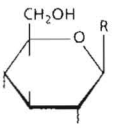
6-O-α-L-arabinofuranosyl-β-D-glucopyranoside



6-O-α-L-rhamnopyranosyl-β-D-glucopyranoside



6-O-β-D-apiofuranosyl-β-D-glucopyranoside



β-D-glucopyranoside

Figure 7.2 — Les différentes formes de glycosides terpéniques, (ou de norisoprénoïdes) mises en évidence dans le raisin.

R : terpénol ou C13-norisoprénoïde.

Tableau 2 : Exemple de répartition des formes libres et liées pour les principaux monoterpènols et quelques dérivés C13-norisoprénoïdes dans les raisins à maturité

Cépage	Terpénols libres ($\mu g.L^{-1}$)	Glycosides Terpéniques ($\mu g/L^{-1}$)	Glycosides C13-Norisoprénoïdes ($\mu g.L^{-1}$)	Référence
Muscats :				
Alexandrie	1 513	4 040	nd	a
Frontignan	1 640	1 398	nd	a
Hambourg	594	1 047	nd	a
Ottonel	1 679	2 873	nd	a
Gewürztraminer	282	4 325	nd	a
Riesling	73	262	182	b
Sauvignon	5	107	104	b
Sémillon	17	91	265	b
Syrah	13	65	84	b
Chardonnay	41	12	140	b
Cabernet-sauvignon	0	13	100	b

C13-norisoprénoïdes analyses : hydroxy-3-β-D-damascone, oxo-3-α-ionol, oxo-4-β-ionol, Hydroxy-3-β-ionol, hydroxy-3-dihydro-7,8-β-ionol

a : Günata, 1984 ; b : Razungles et al., 1993

Tableau 3 : localisation des terpénols libres et liés (Günata, 1984)

	Muscat de Frontignan (monoterpènes) ($\mu g.kg^{-1}$)		Muscat d'Alexandrie (monoterpènes ($\mu g.kg^{-1}$)	
	Forme libre	Forme liée	Forme libre	Forme liée
Pulpe	444	457	212	577
Jus	485	1 691	291	2 126
Pellicule	2 237	6 311	2 904	3 571

3 – Les dérivés C13-norisoprénoïdes

Les dérivés C13-norisoprénoïdes odorants

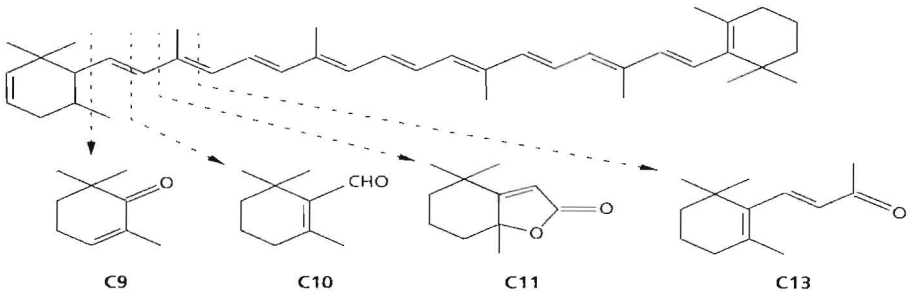
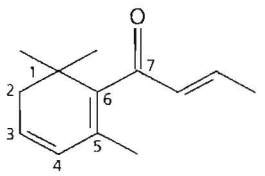
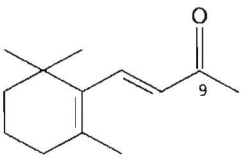


Figure 7.3 — Dégradation des caroténoïdes, conduisant à la formation des C9, C10, C11 et C13-norisoprénoïdes dans le raisin (Enzel, 1985).



Ex : β-damascénone

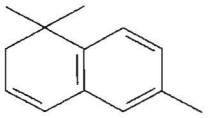
Série damascone



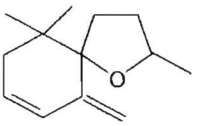
Ex : β-ionone

Série ionone

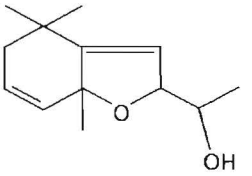
Formes mégastigmanes oxygénées



Ex : TDN
(triméthyldihydronaphtalène)



Vitispirane



Actinidol

Formes non mégastigmanes

Figure 7.4 — Principales familles de dérivés C13-norisoprénoïdes dans le raisin.

Tableau 4 : Concentration (ng.L^{-1}) en β-damascénone et β-ionone dans différents vins (Chatonnet et Dubourdieu, 1997)

	β-damascénone	β-ionone
Vins blancs secs (12 échantillon)		
Moyenne	709	13
Ecart Type	561	19
Ecart maximum	89-1 505	0-59
Vins rouges (64 échantillons)		
Moyenne	2 160	381
Ecart type	1 561	396
Ecart maximum	5-6 460	0-2 415
Muscat VDN 1 échantillon	11900	72
Seuil de perception dans l'eau	3 à 4	120
Seuil de perception en solution modèle	40 à 60	800

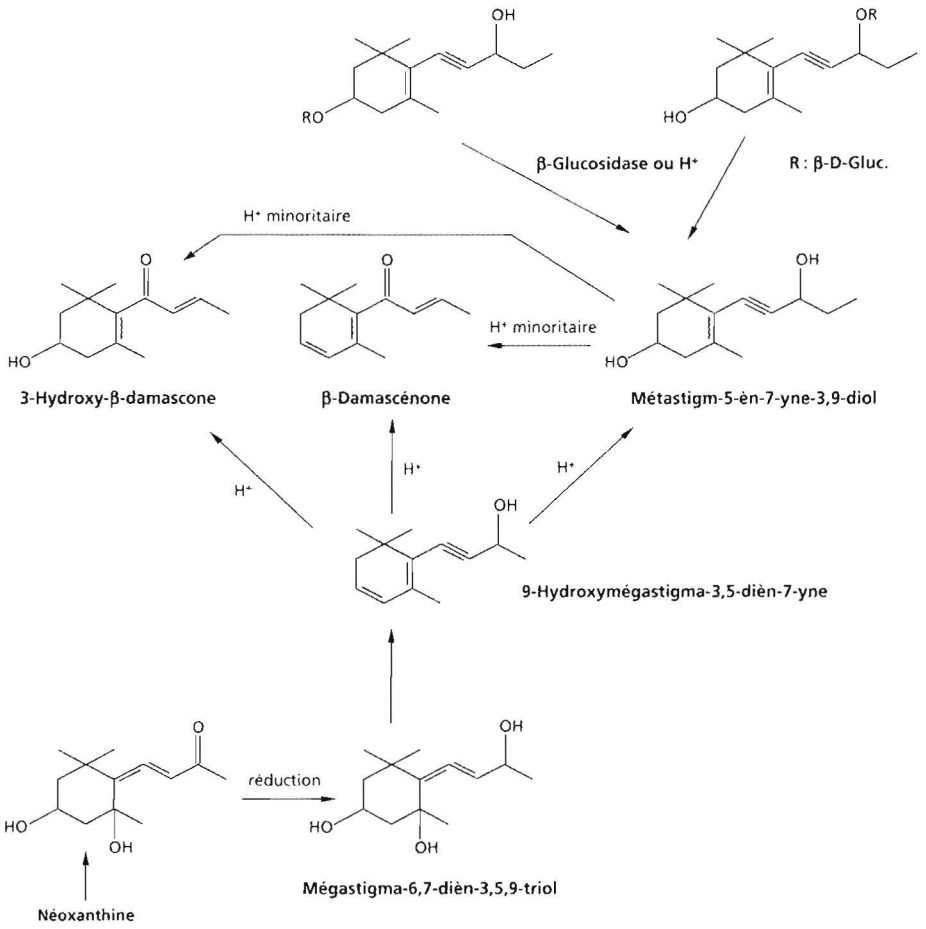


Figure 7.5 — Voies de formation de la β-damascénone dans le raisin et le vin (Skouroumounis *et al.*, 1992; Winterhalter, 1993; Puglisi *et al.*, 2001).

4- Les méthoxypyrazines

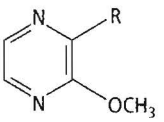


Figure 7.6 — Les principales méthoxypyrazines.

R : $CH_2CH(CH_3)_2$	2-méthoxy-3-isobutylpyrazine
R : $CH(CH_3)_2$	2-méthoxy-3-isopropylpyrazine
R : $CH(CH_3)CH_2CH_3$	2-méthoxy-3-secbutylpyrazine

Tableau 5 : Descripteurs et seuils de perception olfactive des principales méthoxypyrazines

Pyrazine	Seuil de perception olfactive dans l'eau ($ng.L^{-1}$)	Descripteur
2-méthoxy-3-isobutyl	2	poivron vert
2-méthoxy-3-isopropyl	2	poivron vert, terreux
2-méthoxy-3-secbutyl	1	poivron vert
2-méthoxy-3éthyl	400	poivron vert, terreux

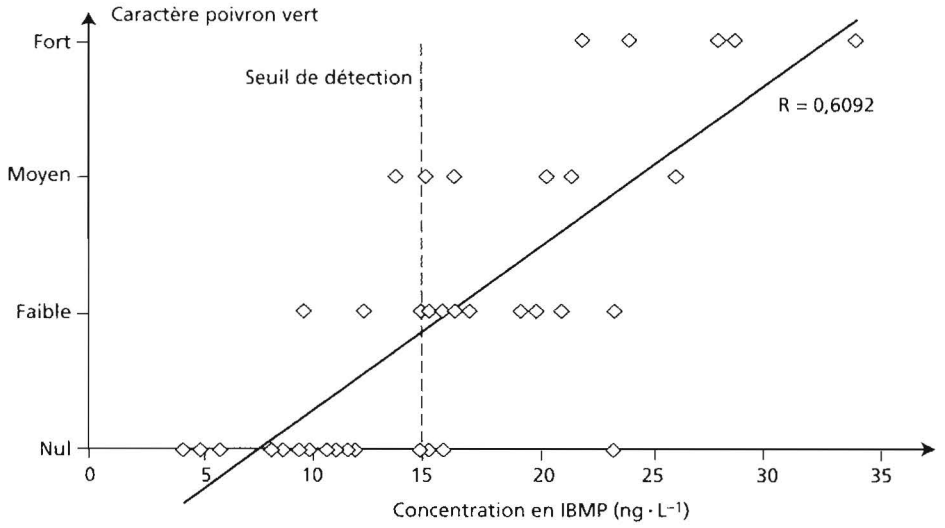


Figure 7.7 — Relation entre le caractère « poivron vert » perçu à la dégustation et la concentration en 2-méthoxy-3-isobutylpyrazine (IBMP) dans différents vins rouges de Bordeaux (Roujon de Boubée, 1996).

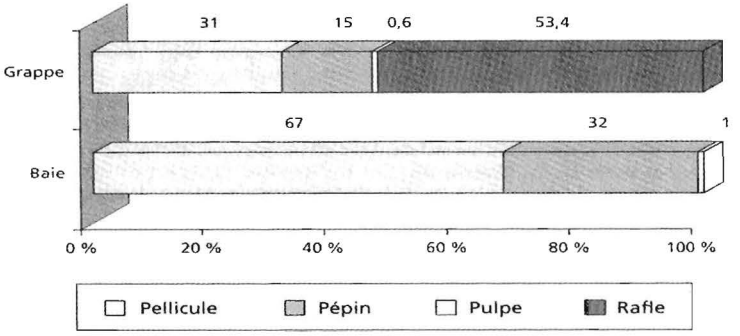


Figure 7.8 — Distribution (en %) de l'IBMP dans les différentes parties de la grappe et de la baie de cabernet sauvignon à la récolte (Roujou de Boubée *et al.*, 2002).

5 – Les composés soufrés possédant une fonction thiol

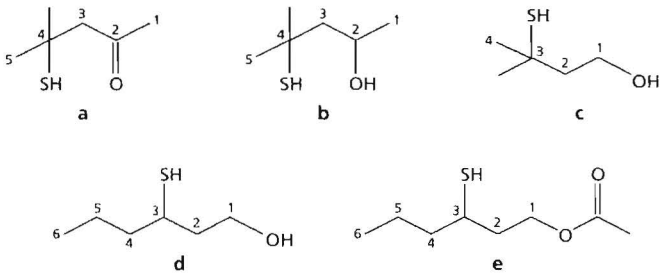


Figure 7.9 — Thiols volatils odorants identifiés dans les vins de sauvignon.
a : 4-mercapto-4-méthylpentan-2-one (4 MMP) ; **b** : 4-mercapto-4-méthylpentan-2-ol (4 MMPOH) ; **c** : 3-mercapto-3-méthylbutan-1-ol (3 MMB) ; **d** : 3-mercapto-hexan-1-ol (3 MH) ; **e** : acétate de 3-mercaptohexyle (A 3 MH).

Tableau 6 : Incidence organoleptique des thiols identifiés dans les vins de sauvignon (Bordeaux, Loire)

Composés identifiés	Descripteurs	Seuils de perception* ($ng.l^{-1}$)	Teneurs (ng.L-1)
4-mercapto-4-méthyl-pentan-2one	Buis, genêt	0,8	0-120
acétate de 3-mercaptohexyle	Buis, fruit de la passion	4	0-500
3-mercaptohexanol	Fruit de la passion, zeste de pamplemousse	60	150-3
4-mercapto-4-méthyl-pentan-2-ol	Zeste d'agrumes	55	500
3-mercapto-3-méthyl-butan-1-ol	Poireaux cuits	1 500	15 –150
benzèneméthanethiol	Pierre à fusil, fumée	0,3	5 – 20

*en solution modèle hydroalcoolique

Tableau 7 : Dosage des thiols volatils (ng.L-1) dans les vins blancs de sauvignon de plusieurs millésimes d'un même cru de Bordeaux (Tominaga et al., 1998 b)

Composés	Echantillons			
	1992	1993	1994	1995
4-mercapto-4-méthylpentan-2-one (4MMP)	7 (9)	40 (50)	10 (13)	44 (55)
acétate de 3-mercaptohexyle (A 3 MH)	0 (0)	0 (0)	0,4 (0,08)	2,8
3-mercaptohexan-1ol (3 MH)	871 (15)	1 178 (20)	600 (10)	1686 (28)
4-mercapto-4méthylpentan-2-ol (4 MMPOH)	46 (0,8)	111 (2)	25 (0,5)	33 (0,6)
3-mercapto-3-méthylbutan-1-ol (3 MMB)	128 (0,08)	89 (0,06)	97 (0,06)	104 (0,07)

Tableau 8 : Composition en thiols volatils (ng.L-1) de différents vins blancs de cépages alsaciens, colombard, manseng et sémillon de sauternes (Tominaga et al., 2000)

	4 MMP	4 MMPOH	3 MMB	A 3 MH	3 MH
Gewurztraminer	0,7 – 15	0-14	137-1322	0-6	40-3 300
Riesling	0-9	0-3	26-190	0-15	123- 1 234
Muscat d'Alsace	9-73	0-45	19-236	0-1	100-1 800
Pinot gris	0-3	0-0,5	21-170	0-51	312-1 042
Pinot blanc	0-1	0	2-83	0	88-248
Sylvaner	0-0,05	0	1-99	0	59-554
Colombard	0	0	0	20-60	400-1 000
Petit manseng (Jurançon)	0	0	40-140	0-100	800-4 500
Sémillon (sauternes)	0	0	100-500	0	1 000-6 000

Les précurseurs des thiols volatils dérivés de la cystéine

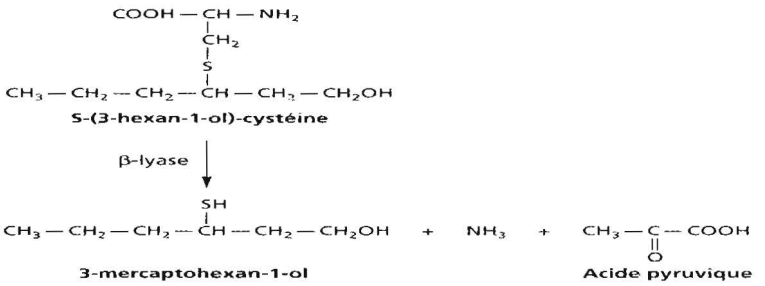
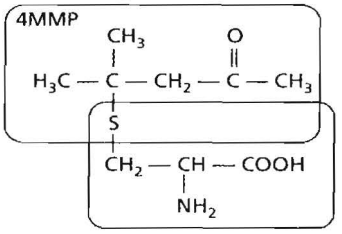
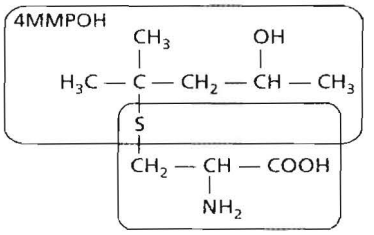


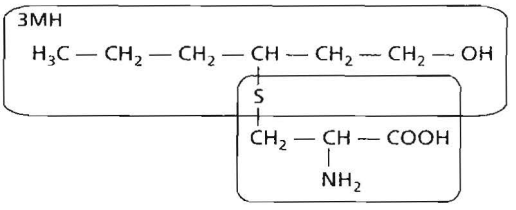
Figure 7.10 — Forme conjuguée à la cystéine du 3-mercaptohexanol et sa révélation sous l'action d'une β-lyase spécifique.



***S*-4-(4-méthylpentan-2-one)-L-cystéine**



***S*-4-(4-méthylpentan-2-ol)-L-cystéine**



***S*-3-(hexan-1-ol)-L-cystéine**

Figure 7.11 — S-conjugués à la cystéine, précurseurs des thiols volatils identifiés dans le moût de sauvignon.

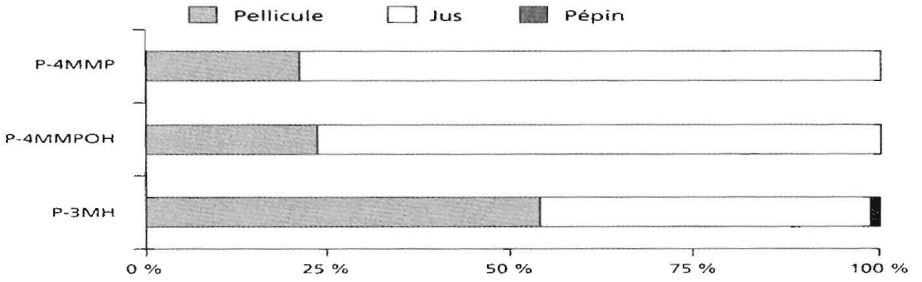


Figure 7.12 – Répartition des précurseurs cystéinylés de la 4 MMP, du 4 MMPOH et du 3 MH dans la baie de sauvignon.

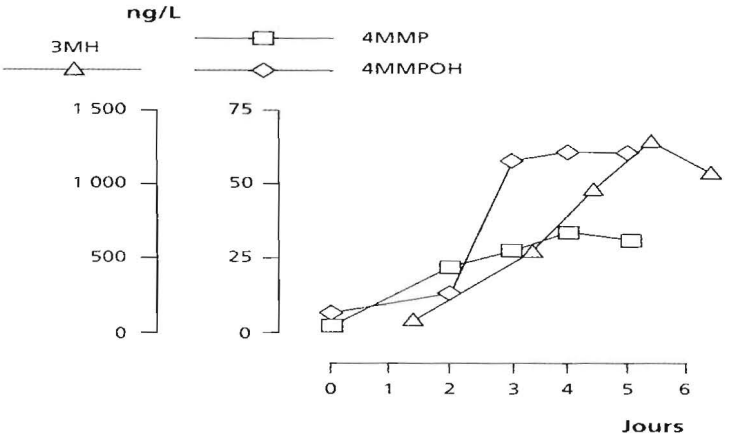


Figure 7.13 – Formation des thiols volatils à partir de leurs précurseurs cystéinylés au cours de la fermentation alcoolique d'un moût de sauvignon.

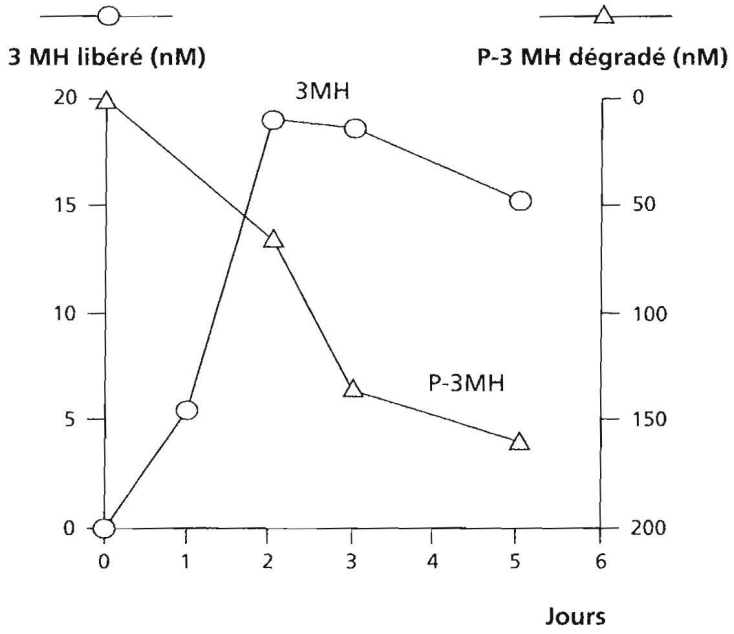


Figure 7.14 – Libération du 3 MH et dégradation de son précurseur (P-3 MH) pendant la fermentation alcoolique d'un moût de sauvignon.

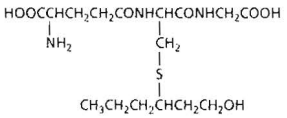


Figure 7.15 – S-3-(hexan-1-ol)-glutathion.

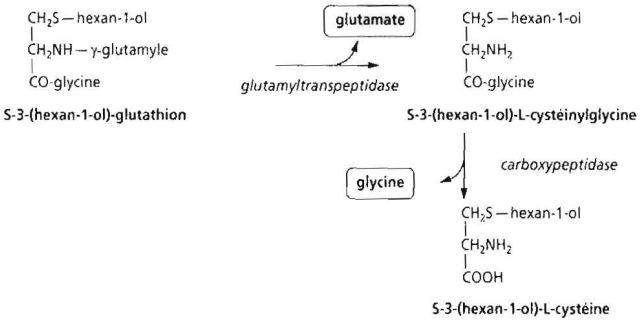


Figure 7.16 – Voie proposée de transformation du « proprécurseur » glutathionylé en précurseur cystéinylé du 3 MH.

6 – L'arôme des espèces américaines

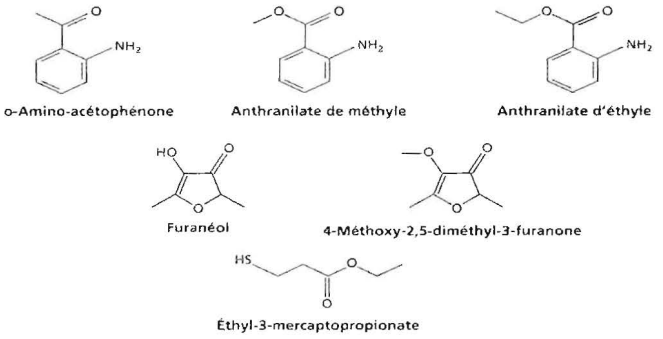


Figure 7.17 — Différents composés identifiés dans les raisins et les vins de *Vitis labrusa* et *Vitis rotundifolia*.

7 – L'évolution de l'arôme du raisin au cours de la maturation et l'incidence de quelques facteurs viticoles

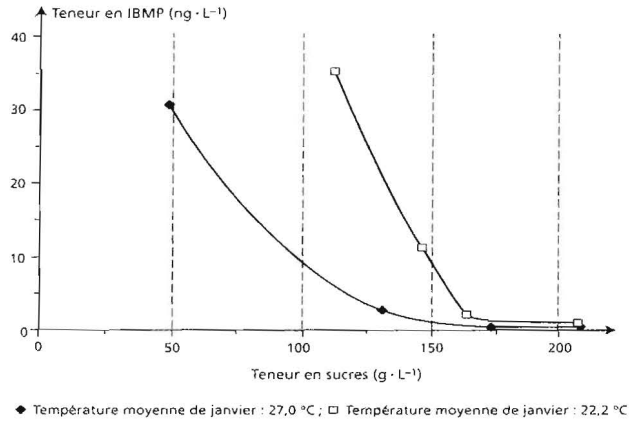


Figure 7.18 — Incidence de la température pendant la maturation sur la diminution des teneurs en isobutylméthoxypyrazine IBMP), dans les raisins de sauvignon en Australie (Lacey *et al.*, 1991).

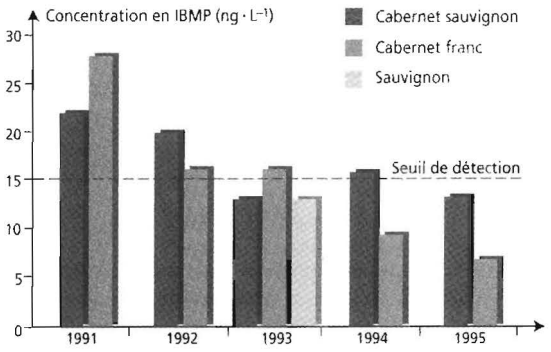


Figure 7.19 — Comparaison des teneurs en IBMP de trois vins de cépages différents, sur plusieurs millésimes, dans un même cru (Roujou de Boubée, 2000).

Tableau 9 : Incidence du calendrier des "travaux en vert (difference en % par rapport au témoin) sur certains constituents de la baie de cabernet sauvignon à la récolte, en 1998, à Bordeaux

	Vigne « échaudée » Et effeuillée à la nouaison	Vigne « échardée » à la nouaison et effeuillée après véraison	Vigne « échardée » et effeuillée après véraison
Poids des baies	- 7,4	- 4,4	+ 2
Acidité totale	0	0	0
Sucres réducteurs	+ 8,5	+ 6,7	+ 3
IBMP	- 68,4	- 10,5	0

Tableau 10 : Influence de l'alimentation en eau de la vigne sur la composition du sauvignon, à maturité

Alimentation hydrique	Non limitée (SP)	Limitée (SB)
ψ_T (Mpa) le 29 juillet 2000 (véraison)	- 0,18a	- 0,70b
ψ_T le 10 août 2000	- 0,22a	- 0,95b
ψ_1 le 28 août 2000 (8 jours avant la véraison)	- 0,30a	- 1,10b
Poids de la vendange/cep (kg)	3,6a	2,9b
Surface foliaire primaire (m^2)	3,257a	2,60b
Surface foliaire secondaire (m^2)	3,804a	1,62b
Poids moyen d'une baie (g)	2,03a	1,81b
Sucres réducteurs ($g.L^{-1}$)	178,4a	201b
Acidité totale ($g.L^{-1}$)	6,69a	4,21b
Acide malique ($g.L^{-1}$)	4,95a	2,44b
Azote assimilable ($mg.L^{-1}$)	172a	225a
P-4 MMP (ng éq. 4 MMP.L^{-1})	1 263a	2 548b
P-4 MMPOH (ng éq. 4 MMPOH.L^{-1})	2 226a	2 127a
P-3 MH (ng éq. 3 MH.L^{-1})	7 254a	24 288b
Composés phénoliques (IPT)	1,6a	2,31b

ψ_1 : potentiel de tige. SP : sol profound. SB ; sol bâché du 8 juin jusqu'à la vendange. Pour la même ligne, les modalités suivies d'une lettre différente ont des valeurs statistiquement identiques

Tableau 11 : Influence de l'alimentation en azote de la vigne sur la vigueur et la composition de la vendange

	Carencé	Fertilisé en azote (60 unités N)
Azote assimilable du moût ($mg.L^{-1}$)	29a	174b
Poids de la vendange/cep (kg)	1,43a	1,58a
Surface foliaire primaire (m^2)	2,13a	2,37a
Surface foliaire secondaire (m^2)	0,40a	1,44a
Poids d'une baie (g)	1,5a	1,9b
Sucres réducteurs ($g.L^{-1}$)	202a	199a
Acide malique ($g.L^{-1}$)	2,72a	4,22b
P-4 MMP (ng éq. 4 MMP.L^{-1})	405a	715b
P-4 MMPOH (ng éq. 4 MMPOH.L^{-1})	760a	2 059b
P-3 MH (ng éq. 3 MH.L^{-1})	3 358a	14 812b
Composés phénoliques (IPT)	0,28a	0,21b
Glutathion ($mg.L^{-1}$)	17,9a	120b

Pour la même ligne, les modalités suivies d'une lettre différente ont des valeurs statistiquement différentes.