

Recherches sur la typicité des vins de Chardonnay de Bourgogne : identification et quantification de nouveaux marqueurs de l'arôme de noisette

Marine Gammacurta,¹ Jacques Gros,¹ Valérie Lavigne,^{1,2} Bastien Nazaris,³ Virginie Moine,³
Philippe Darriet,¹ Axel Marchal ¹

¹ Univ. Bordeaux, Unité de recherche Œnologie, EA 4577, USC 1366 INRA, ISVV, 33882
Villenave d'Ornon cedex, France

² Seguin Moreau France, Z. I. Merpins, B.P. 94, F-16103 Cognac, France

³ Biolaffort, 126 quai de la Souys, F-33100 Bordeaux, France

Introduction

L'image sensorielle d'un vin est la résultante d'interactions complexes produites par de nombreux composés volatils présents dans l'espace de tête d'un verre de vin. Cette image sensorielle, construite dans la conscience du dégustateur, contribue à la reconnaissance d'un cépage, d'un type de vin, ou encore d'un mode d'élaboration. La caractérisation des composés clés de l'arôme est par conséquent un sujet qui revêt une grande importance en œnologie, en lien avec les attentes des producteurs pour optimiser et préserver la qualité organoleptique.

Le Chardonnay est le deuxième cépage blanc le plus cultivé au monde (Anderson & Aryal, 2015). Selon le terroir et le mode de vinification, il donne des vins aux expressions contrastées, allant de notes simples (fruité, beurré, boisé) (Saliba, et al., 2013) jusqu'à des nuances aromatiques complexes (fruits à coque, verveine, fleurs blanches, pierre à fusil), rencontrées notamment dans les grands vins blancs de Bourgogne. La renommée internationale du Chardonnay a donné lieu à de nombreux travaux afin de déterminer ses caractéristiques sensorielles et chimiques. Au cours de sa thèse, Ballester a démontré qu'il existe un espace sensoriel propre à ces vins, c'est-à-dire que les experts reconnaissent distinctement leur signature parmi des vins issus d'autres cépages (Ballester et al., 2005). Cette étude a cependant été réalisée à partir de vins non boisés présentant les notes les plus communes des vins de Chardonnay. D'un point de vue chimique, plus de 240 composés aromatiques ont été identifiés à ce jour dans les vins de Chardonnay. Parmi ceux-ci, on trouve notamment des composés carbonylés, comme le diacétyl (Flamini et al., 2002), des acétates d'alcools supérieurs (Ballester et al., 2005; Moio et al., 1994), des esters éthyliques d'acides gras (Jaffré et al., 2011; Moio et al., 1994), des alcools supérieurs (Jaffré et al., 2011), des

phénols volatils (Lee & Noble, 2003; Lorrain et al., 2006) ou bien encore des lactones (Jaffré et al., 2011; Lee & Noble, 2003). Il est intéressant cependant de noter qu'aucun n'apparaît spécifique du cépage, ni ne possède d'impact majeur sur l'arôme du vin (Gambetta et al., 2014; Welke et al., 2014). Plusieurs molécules d'origine variétale ont également été identifiées dans des vins de Chardonnay, comme des monoterpènes (Siebert et al., 2018) ou des thiols polyfonctionnels (Capone et al., 2018). Les teneurs mesurées suggèrent leur contribution sensorielle mais elles sont similaires ou inférieures aux valeurs observées dans d'autres cépages. A eux seuls, ces composés n'expliquent donc pas la typicité aromatique des vins de Chardonnay de Bourgogne. Enfin, le benzylméthanethiol est une molécule possédant un arôme fumé et un seuil de détection extrêmement bas (0,3 ng/L). Il a été quantifié à des teneurs significativement supérieures à son seuil dans des vins blancs de Chardonnay de Bourgogne auxquels il pourrait conférer des notes caractéristiques de pierre-à-fusil (Tominaga et al., 2003).

L'étude de la bibliographie relative à l'arôme des vins de Chardonnay montre ainsi qu'une grande partie des nuances subtiles couramment décrites dans les grands vins de Bourgogne ne peuvent être facilement expliquées au niveau moléculaire. Dans ce contexte, une étude des vins de Chardonnay mettant en œuvre conjointement des méthodes chimiques des composés volatils et d'analyse sensorielle a été entreprise.

Étude sensorielle et analytique du profil aromatique des grands vins de Chardonnay de Bourgogne

Dans un premier temps, trente-et-un vins blancs de Bourgogne ont été dégustés par cinq experts de la dégustation des vins de Chardonnay. Quatre vins, perçus comme de bons modèles de la catégorie, ont été retenus : deux Chassagne-Montrachet des millésimes 2008 et 2011 (vin 1 et vin 2), un Saint-Aubin 1er cru 2011 (vin 3) et un Pernand-Vergelesses 1er cru 2011 (vin 4). Ces vins ont ensuite été présentés à un panel de 24 dégustateurs formés à la dégustation mais non spécialistes des vins de Chardonnay et non entraînés préalablement pour cette thématique. Pour chacun des vins, il leur a été demandé d'évaluer l'arôme par voie orthonasale et de le décrire avec autant de mots qu'ils le souhaitent. Les fréquences de citation des principaux descripteurs sont présentées dans la Figure 1. L'évaluation sensorielle de ces quatre vins de Chardonnay typés a révélé l'occurrence des descripteurs « pierre à fusil », « beurré », floraux (« fleurs blanches »), fruits à coque (« noisette », « amande ») et fruités (« agrumes », « citron », « fruits jaunes »).

Le caractère beurré peut être relié à la production de diacétyl au cours de la fermentation malo-lactique, que tous ces vins ont subie (Revel & Bertrand, 1994).

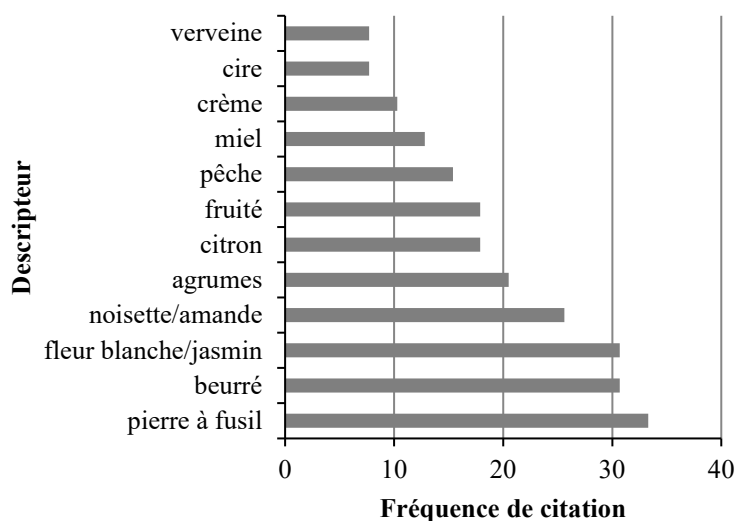
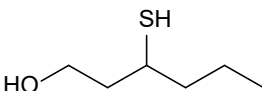
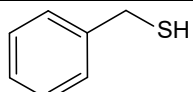
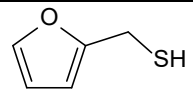
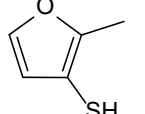


Figure 1. Fréquences de citation pour les descripteurs les plus cités par les dégustateurs lors de l'analyse sensorielle des quatre vins typés de Chardonnay.

Tableau 1. Concentration (ng/L) en thiols polyfonctionnels dans les quatre vins étudiés.

Composé	Descripteurs	Seuil de détection [†]	Vin 1	Vin 2	Vin 3	Vin 4
 3SH	agrumes	60 ^a	251,6	380,5	100,7	160,4
 BM	pierre à fusil	0,3 ^b	17,2	38,2	42,9	12,8
 2FM	pain grillé	0,4 ^c	17,1	18,3	64,3	4,1
 2M3F	jus de viande	2 ^d	31,4	17,7	3,2	41,5

[†] ng/L, mesuré en solution hydro-alcoolique (12% alc v/v, 5 g/L acide tartrique, pH 3,5) ; ^a Tominaga et al, 1998 ; ^b Tominaga et al, 2003 ; ^c Tominaga et al, 2000 ; ^d Bouchilloux et al, 1988.

Une étude récente a montré que des thiols polyfonctionnels présents dans les vins de Chardonnay pouvaient concourir à leur arôme fruité (Capone et al., 2018). Le 3-sulfanylhéxanol (3SH), développant des notes fruitées, a donc été dosé dans ces vins (Tableau 1). Les teneurs mesurées sont supérieures au seuil de détection pour les quatre vins étudiés, et

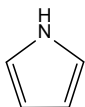
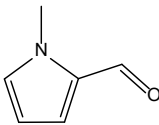
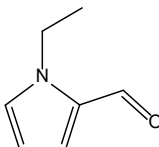
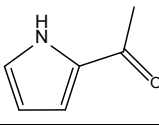
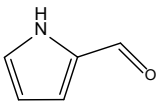
peuvent être reliés à l'occurrence des descripteurs fruités et en particulier « agrumes » ou « citron ». Un autre thiol, le benzylméthanethiol (BM), est connu pour développer des arômes de pierre-à-fusil (Takatoshi Tominaga et al., 2003). Le 2-furylméthanthiol (2FM) et le 2-méthyl-3-furanthiol (2M3F), développant respectivement des notes fumées et de jus de viande, peuvent également contribuer aux nuances empyreumatiques associées au caractère « pierre à fusil » largement cité par le panel. Ces trois autres thiols ont également été dosés dans les vins étudiés à des concentrations nettement supérieures à leur seuil de détection (Tableau 1). Ils contribuent donc à l'arôme de ces vins. En revanche, les descripteurs « fleurs blanches » et « noisette », bien que fréquemment cités, ne peuvent être facilement reliés à des composés odorants connus dans les vins.

Recherche de composés associés à l'arôme de noisette des vins de Chardonnay de Bourgogne

L'extraction est une étape clé car elle doit permettre d'isoler les composés odorants recherchés tout en étant la plus sélective possible, afin de faciliter la séparation chromatographique ultérieure. Pour cette étude, les quatre vins modèles ont été soumis à un protocole de distillation sous vide séquentielle à l'évaporateur rotatif. Trois fractions ont ainsi été obtenues. La fraction 1 présentait des notes de noisette, d'amande douce, de verveine, et d'esters, la fraction 2 était intensément beurrée tandis que la fraction 3 présentait des notes d'abricot sec, de brioche, et de boisé. La première fraction a été extraite au dichlorométhane et analysée par chromatographie gazeuse couplée à l'olfactométrie et à la spectrométrie de masse (GC-O-MS). Plusieurs zones odorantes associées à l'arôme de noisette ou d'amande ont été mises en évidence. L'identification des composés responsables des zones odorantes est souvent rendue complexe en raison de co-élutions. La chromatographie bidimensionnelle couplée à l'olfactométrie et à la spectrométrie de masse (MDGC-O-MS) est une technique de choix, permettant une première séparation des composés aromatiques grâce à une colonne polaire puis une seconde séparation, différente de la première, sur une colonne apolaire. Certaines de ces zones odorantes ont ainsi pu être caractérisées d'un point de vue chimique. Au total, cinq pyrroles, dont 4 carbonylés, ont été identifiés : le 1*H*-pyrrole (P), le 1-méthylpyrrole-2-carboxaldéhyde (MPC), le 1-éthylpyrrole-2-carboxaldéhyde (EPC), le 2-acétyl-1*H*-pyrrole (AP) et le 1*H*-pyrrole-2-carboxaldéhyde (PC). Ces composés présentent tous des odeurs évoquant la noisette, avec des nuances variées (Tableau 2). Quatre d'entre eux (MPC, PC, AP P) ont d'ailleurs été identifiés dans des extraits de noisette. Leur présence dans

des vins avait déjà été évoquée, mais leurs propriétés sensorielles et leur influence olfactive potentielle n'avaient pour l'heure jamais été étudiées.

Tableau 2. Seuils de détection et concentration \pm écart type en pyrroles mesurées dans 28 vins blancs (14 issus de Chardonnay, 14 issus d'autres cépages blancs).

Composé	Descripteur	Seuil de détection ($\mu\text{g/L}$)		Concentration ($\mu\text{g/L}$)		
		Solution modèle ^a	Vin blanc	Chardonnay	Non Chardonnay	
	P	noisette grillée	21300	26100	$1,6 \pm 0,7$	$0,95 \pm 0,2$
	MPC	noisette, sésame	13600	19600	$2,7 \pm 0,9$	$0,68 \pm 0,5$
	EPC	noisette grillée, fumée	700	1200	$0,4 \pm 0,2$	$0,09 \pm 0,05$
	AP	noisette grillée	94100	126000	$0,8 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$
	PC	noisette, amande	21300	26100	$28,7 \pm 12,7$	$7,8 \pm 5,2$

^a solution hydro-alcoolique (12% alc v/v, 5 g/L acide tartrique, pH 3,5)

Une méthode de quantification des pyrroles par extraction sur phase solide (SPE) suivie d'une analyse par GC-MS a donc été développée et validée dans les vins blancs. Un total de 28 vins blancs, dont 14 vins de Chardonnay et 14 vins d'autres cépages (Sauvignon, Aligoté, Riesling, Viognier, Melon de Bourgogne) a été analysé. Le PC apparaît comme étant le plus abondant des pyrroles quantifiés dans les vins, avec des concentrations de plusieurs $\mu\text{g/L}$ tandis que l'EPC et l'AP ont été quantifiés à des niveaux inférieurs au $\mu\text{g/L}$. Après traitement statistique par un test de Kruskal-Wallis, des teneurs significativement plus élevées dans les vins de Chardonnay que dans les vins issus d'autres cépages ont été observées pour quatre pyrroles : l'EPC, le MPC, l'AP et le PC. Seul le pyrrole n'a pas révélé d'écart significatif. Sur la base de ces résultats, les quatre pyrroles carbonylés apparaissent comme étant des marqueurs chimiques du cépage, plus abondants dans les vins de Chardonnay.

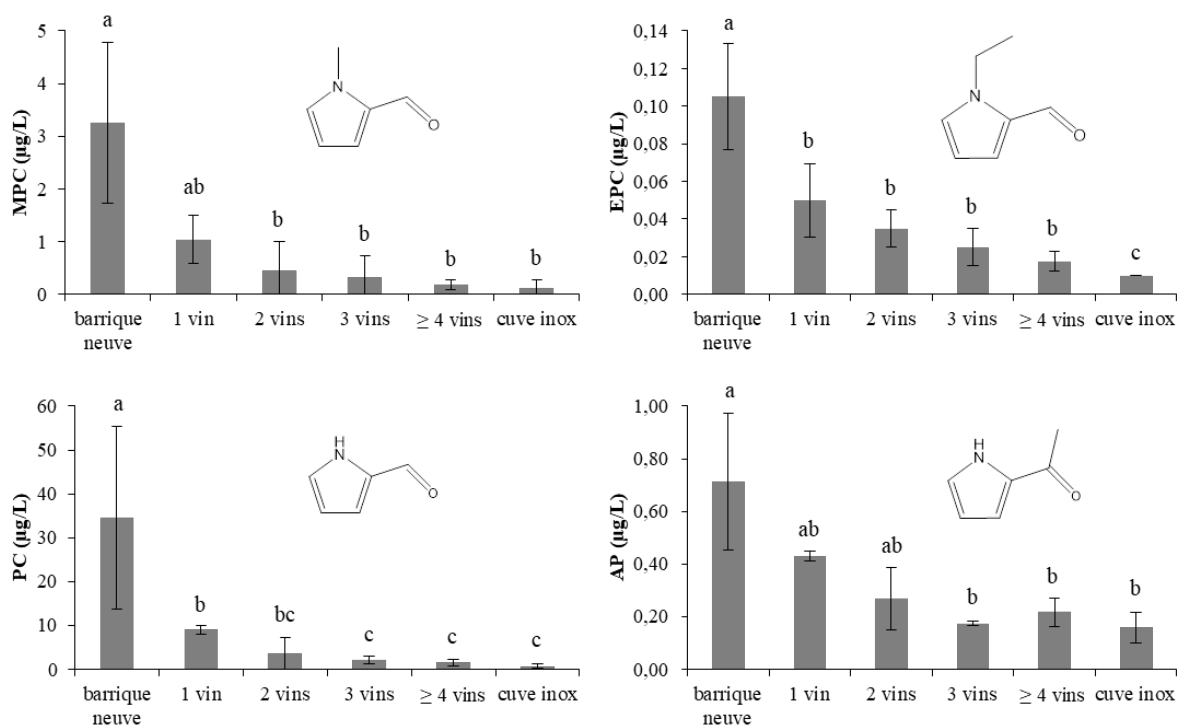


Figure 2. Teneurs moyennes \pm écart type (exprimées en $\mu\text{g/L}$) en pyrroles mesurées dans des vins de Chardonnay vinifiés dans différents contenants. Les lettres indiquent les groupes statistiques.

Afin d'étudier l'origine de ces composés, plusieurs expérimentations ont été mises en place au cours des millésimes 2016 et 2017 en Bourgogne et en Champagne. Du moût de Chardonnay a été entonné et vinifié dans plusieurs contenants : fût inox, barriques neuves, barriques d'un, deux, trois et plus de quatre vins. A la fin de la vinification, la concentration en pyrroles a été déterminée (Figure 2). Le dosage de ces composés dans les vins montre que le contenant impacte de façon importante leur concentration. Les teneurs en MPC, EPC, AP et PC sont en effet plus élevées dans les vins élaborés en barrique neuve qu'en barriques d'âges différents. Ces résultats montrent que ces pyrroles peuvent en partie être apportés par le bois au cours de la vinification. On observe également des pyrroles dans la modalité « fût inox », témoin non boisé, ce qui indique que ces molécules ont également une origine variétale. Seule la teneur en 1H-pyrrole ne semble pas influencée par le type de contenant, suggérant une origine uniquement variétale de ce composé. Ces résultats coïncident avec ceux du dosage des pyrroles dans différents vins blancs, où des concentrations significativement supérieures ont été observées dans des vins de Chardonnay connus pour être vinifiés totalement en fût inox par rapport à des vins de Sauvignon vinifiés en barriques. Cependant, les teneurs en pyrroles mesurées dans les vins sont très largement inférieures aux seuils de détection de ces composés, déterminés en solution modèle ainsi que dans un vin blanc. Bien qu'ils possèdent

des odeurs caractéristiques des vins de Chardonnay et soient présents à des niveaux plus élevés dans ceux-ci, ces composés n'ont pas d'impact direct sur l'arôme de ces vins. S'ils constituent des marqueurs chimiques du cépage, ils ne contribuent pas à son identité olfactive.

Caractérisation de dérivés méthanethiol des pyrroles dans les vins de Chardonnay

Il est bien connu qu'au cours de la fermentation en barriques et de l'élevage des vins, le furfural libéré par le bois de chêne est transformé, par voie biochimique, en furanéméthanethiol ou furfurylthiol. Cette transformation s'accompagne de modifications sensorielles majeures. En effet, le furfural, peu odorant avec un seuil de détection de 20 mg/L, est présent dans les vins boisés à des teneurs inférieures à son seuil et n'a donc pas d'incidence sur l'arôme des vins (Prida & Chatonnet, 2010). En revanche, le furfurylthiol est un composé extrêmement odorant, avec un seuil de détection à 0,4 ng/L (Tominaga et al., 2000). Dans les vins fermentés et élevés en barriques, sa concentration peut atteindre plusieurs dizaines de ng/L, ce qui démontre sa contribution olfactive.

Compte tenu de la similitude structurale entre les pyrroles carbonylés et le furfural, il semblait envisageable que le même type de transformation se produise. Deux dérivés méthanethiol ont ainsi été achetés auprès d'un laboratoire de synthèse à façon : le 1-méthylpyrrole-2-méthanethiol, ou méthylthiopyrrole (MTP) et le 1-éthylpyrrole-2-méthanethiol, ou éthylthiopyrrole (ETP).

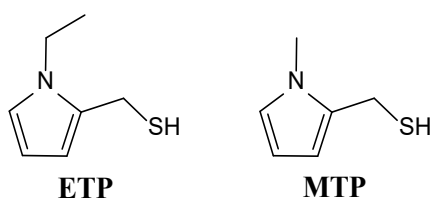


Figure 3. Structures chimiques des thiopyrroles recherchés dans les vins de Chardonnay

La présence de ces composés dans les vins a pu être recherchée après détermination de leurs transitions caractéristiques en spectrométrie de masse GC-MS/MS. Pour chaque composé, des signaux ont été enregistrés dans un extrait de vin de Saint-Aubin, pour les deux transitions caractéristiques, au temps de rétention du standard. Le même résultat a été obtenu pour d'autres vins du même cépage. Ces données démontrent la présence du MTP et de l'ETP dans des vins de Chardonnay de Bourgogne. Ces molécules n'avaient jamais été observées dans les

vins ni dans des produits naturels jusqu'à présent. La comparaison avec les données de l'étude en GC-O a révélé que leur indice de rétention correspondait respectivement à celui des zones odorantes I et J, associées à des odeurs d'amande torréfiée et de noisette grillée. L'analyse sensorielle des composés purs a permis de déterminer leurs odeurs. Le méthylthiopyrrole a été majoritairement décrit comme « amande grillée, noisette verte » tandis que l'éthylthiopyrrole présentait une odeur de « noisette grillée ». Leur seuil de détection a été déterminé dans une solution modèle de type vin, par un panel de 44 dégustateurs (Tableau 3).

Tableau 3. Propriétés sensorielles et seuil de détection des deux thiopyrroles identifiés dans des vins de Chardonnay

Composé	Descripteur	Seuil de détection ^a
MTP	Amande grillée, noisette verte	0,7 ng/L
ETP	Noisette grillée	1,4 ng/L

^a solution hydro-alcoolique (12% alc v/v, 5 g/L acide tartrique, pH 3,4)

Les valeurs de seuil mesurées sont très faibles, de l'ordre du ng/L. L'ETP et le MTP sont donc des composés à l'odeur extrêmement puissante. Le gain de pouvoir odorant par rapport à l'hétérocycle carbonylé est similaire à celui observé pour le furfurylthiol.

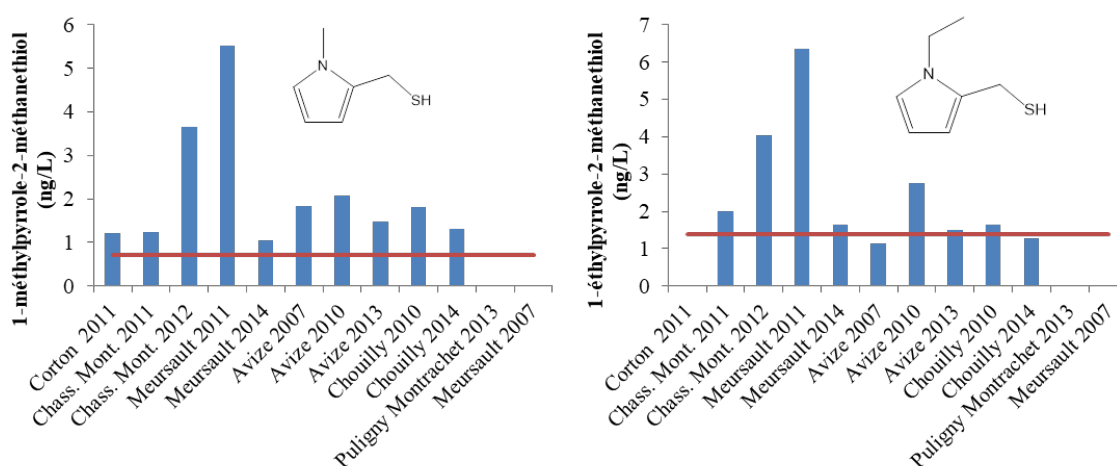


Figure 4. Teneurs en thiopyrroles (en bleu, exprimées en ng/L) mesurées dans des vins de Chardonnay de Bourgogne et de Champagne typé ou présentant une oxydation prématurée et leur seuil de détection (en rouge).

Les teneurs en 1-méthylpyrrole-2-méthanethiol (MTP) et 1-éthylpyrrole-2-méthanethiol (ETP) ont été déterminées par GC-MS/MS dans plusieurs vins de Chardonnay de Bourgogne de différents millésimes présentant, entre autre, des arômes de noisette (Figure 4). Les résultats ont montré des valeurs en ETP comprises entre 0 et 6,4 ng/L et en MTP entre 0 et 5,5 ng/L. En particulier, deux vins présentaient un vieillissement défectueux caractérisé par des arômes oxydatifs et les thiopyrroles n'y ont pas été détectés. Les concentrations mesurées dans les vins typés sont proches ou supérieures aux seuils de détection de ces deux composés, ce qui confirme leur contribution significative à l'arôme de noisette des vins de Chardonnay. Leur teneur a également été mesurée dans des vins de réserve de Champagne à dominante de Chardonnay. Les deux thiopyrroles y sont présents à des concentrations supérieures aux seuils de détection. Leur détection dans des vins de Champagne ouvre des perspectives prometteuses quant à leur rôle dans l'arôme de noisette caractéristique des vins effervescents à dominante de Chardonnay. Les mécanismes de formation de ces composés devront être précisés afin d'établir les paramètres œnologiques susceptibles de moduler leurs concentrations dans les vins.

Références bibliographiques

- Anderson, K., & Aryal, N. R. (2015). *Which Winegrape Varieties are Grown Where?*
- Ballester, J., Dacremont, C., Fur, Y. L., & Etiévant, P. (2005). The role of olfaction in the elaboration and use of the Chardonnay wine concept. *Food Quality and Preference*, 16(4), 351–359.
- Capone, D. L., Barker, A., Williamson, P. O., & Francis, I. L. (2018). The role of potent thiols in Chardonnay wine aroma. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 24(1), 38–50.
- Flamini, R., De Luca, G., & Di Stefano, R. (2002). Changes in carbonyl compounds in Chardonnay and Cabernet Sauvignon wines as a consequence of malolactic fermentation. *Vitis*, 41(2), 107–112.
- Gambetta, J. M., Bastian, S. E. P., Cozzolino, D., & Jeffery, D. W. (2014). Factors Influencing the Aroma Composition of Chardonnay Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(28), 6512–6534.
- Jaffré, J., Valentin, D., Meunier, J.-M., Siliani, A., Bertuccioli, M., & Le Fur, Y. (2011). The Chardonnay wine olfactory concept revisited: A stable core of volatile compounds, and fuzzy boundaries. *Food Research International*, 44(1), 456–464.
- Lee, S.-J., & Noble, A. C. (2003). Characterization of Odor-Active Compounds in Californian Chardonnay Wines Using GC-Olfactometry and GC-Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(27), 8036–8044.
- Lorrain, B., Ballester, J., Thomas-Danguin, T., Blanquet, J., Meunier, J. M., & Le Fur, Y. (2006). Selection of potential impact odorants and sensory validation of their importance in typical chardonnay wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(11), 3973–3981.

- Moio, L., Schlich, P., & Etievant, P. (1994). Acquisition et analyse d'arômagrammes de vins de Bourgogne issus du cépage Chardonnay. *Sciences Des Aliments*, 14, 601–608.
- Prida, A., & Chatonnet, P. (2010). Impact of Oak-Derived Compounds on the Olfactory Perception of Barrel-Aged Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 61(3), 408–413.
- Revel, G. de, & Bertrand, A. (1994). Dicarbonyl compounds and their reduction products in wine. Identification of wine aldehydes. *Developments in Food Science*.
- Saliba, A. J., Heymann, H., Blackman, J. W., & MacDonald, J. B. (2013). Consumer-sensory evaluation of Australian Chardonnay. *Wine & Viticulture Journal*, 28(3), 64.
- Siebert, T. E., Barker, A., Pearson, W., Barter, S. R., de Barros Lopes, M. A., Darriet, P., ... Francis, I. L. (2018). Volatile Compounds Related to 'Stone Fruit' Aroma Attributes in Viognier and Chardonnay Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(11), 2838–2850.
- Tominaga, T., Blanchard, L., Darriet, P., & Dubourdieu, D. (2000). A powerful aromatic volatile thiol, 2-furanmethanethiol, exhibiting roast coffee aroma in wines made from several *Vitis vinifera* grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(5), 1799–1802.
- Tominaga, Takatoshi, Guimbertain, G., & Dubourdieu, D. (2003). Contribution of Benzenemethanethiol to Smoky Aroma of Certain *Vitis vinifera* L. Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(5), 1373–1376.
- Welke, J. E., Zanusi, M., Lazzarotto, M., & Alcaraz Zini, C. (2014). Quantitative analysis of headspace volatile compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography and their contribution to the aroma of Chardonnay wine. *Food Research International*, 59, 85–99.