

LA FRAÎCHEUR AROMATIQUE DANS LES VINS

Par Richard Pfister

De plus en plus de vignobles dans le monde ressentent les effets du réchauffement climatique sur la perception organoleptique des vins. Celle-ci se manifeste de différentes manières, notamment par une perte de fraîcheur. C'est aussi le cas en Suisse, principalement dans les vignobles méridionaux. Surtout notable lors des millésimes chauds, le manque de fraîcheur se perçoit par des taux d'alcool plus élevés, des acidités plus basses, des pH plus hauts et des profils aromatiques plus mûrs. Le consommateur peut apprécier ce genre de profils, mais il y a des limites et tous ne réagissent pas de la même manière. Une part non négligeable d'entre eux peut se montrer critique lorsqu'un vin manque de fraîcheur et leur nombre va certainement s'accroître.

Ce dossier se concentre sur des pistes permettant de prévenir ou d'améliorer la fraîcheur des vins sous l'angle œnologique, mais aussi viticoles. Un état de la situation est d'abord présenté d'un point de vue scientifique, puis un article se concentre sur les molécules aromatiques pouvant avoir un impact sur la fraîcheur des vins. Pour conclure, des exemples d'innovations développées par un laboratoire spécialisé sont exposés afin d'illustrer les recherches actuelles.



L'OXYDATION, L'ENNEMI NUMÉRO UN DE LA FRAÎCHEUR...



Jean-Michel SALMON

Unité Expérimentale de Pech Rouge, UE 0999, Université de Montpellier, INRA -
11340 Gruissan, France

LES MÉCANISMES D'OXYDATION LORS DE L'ÉLABORATION DES MOÛTS DE RAISIN

Les mécanismes d'oxydation sont inévitables lors de la vinification. Dès qu'il y a rupture de la compartimentation cellulaire de la baie de raisin, la dissolution de l'oxygène dans le moût et la libération des composés intracellulaires induisent un certain nombre de réactions d'oxydation qui modifient, à des degrés divers, la composition chimique initiale du contenu vacuolaire du raisin. Deux activités enzymatiques du raisin exercent dans ces réactions un rôle clef : la polyphénoloxydase (PPO) et la lipogénase. Ces activités enzymatiques catalysent des réactions initiales extrêmement rapides avec comme co-substrat le dioxygène.

Très forte pendant la croissance herbacée du raisin, l'activité PPO est localisée dans les organites (chloroplastes essentiellement), mais également pour une faible partie dans la fraction soluble de la cellule (Dubernet, 1974). Dès la rupture de l'intégrité cellulaire, cette activité est retrouvée généralement à la périphérie des débris cellulaires de la pulpe (Christensen, 2000), avec vraisemblablement une augmentation des formes solubles de la PPO (Macheix *et al.*, 1991). La PPO du raisin est une enzyme possédant une activité catécholoxydase, qui catalyse l'hydroxylation des monophénols (principalement les acides caftarique et coutarique [Günata *et al.*, 1987]) en ortho-diphénols et l'oxydation de ces derniers en ortho-quinones. Ces quinones sont généralement de couleur jaune, tendant parfois vers le brun ou le rouge brique, mais sont des espèces très instables, à la fois oxydants et fortement électrophiles, dont les réactions avec de nombreux autres composés phénoliques du moût conduisent rapidement à une grande diversité de produits, colorés ou non. La couleur du moût se modifie alors, évoluant vers un brunissement plus ou moins prononcé avec fréquemment une altération de sa limpidité et de son arôme, via un ensemble de réactions complexes dont les mécanismes sont aujourd'hui assez bien connus (Cheynier *et al.*, 2010). Les quinones générées peuvent réagir rapidement par réactions d'addition avec de nombreux composés possédant un groupement sulfanyl (RySH) (Hofmann *et al.*, 1996), tels que les thiols aromatiques positifs d'origine variétale (3-mercaptohexan-1-ol (3MH) et l'acétate correspondant (3MHA)) ou d'autres composés aromatiques à connotation négative (très volatils) comme l'hydrogène sulfuré, le méthanthioliol ou l'éthanthioliol, entraînant la destruction complète des propriétés olfactives de ces composés aromatiques.

L'activité lipoxygénase du raisin quant à elle catalyse l'oxydation des acides gras insaturés en nombreux composés chimiques en C6, dont le représentant emblématique est le 2-Hexénal à la forte odeur d'herbe fraîchement coupée. Cette activité est exacerbée par les opérations technologiques favorisant une trituration excessive de la matière végétale (Crouzet et Flanzy, 1998).

TECHNOLOGIES D'EXTRACTION ET PROTECTION CONTRE LES PHÉNOMÈNES D'OXYDATION LORS DE L'ÉLABORATION DES MOÛTS

Au contraire des vinifications en blanc et rosés réalisées sur phases liquides, la vinification traditionnelle des rouges en phase solide montre qu'un équilibre d'extraction est obtenu assez rapidement après la fin de la fermentation alcoolique. L'extrait sec global du vin est légèrement accru par une cuvaison post fermentaire. L'intérêt de telles pratiques en lien avec la gestion du couple temps-température en cours de vinification, bien maîtrisables en lien avec les remontages reste à évaluer par l'œnologue au niveau organoleptique en fonction de la qualité du raisin de chaque millésime. La bibliographie est riche pour chaque région viticole de travaux concernant les techniques de vinification. Toutefois, toutes les opérations sous-jacentes à ces modes de vinification (débouillage, macération, pigeage, pressurage, clarification) impliquent de nombreux transferts potentiels d'oxygène sur des durées parfois importantes, pouvant favoriser à la fois un risque de développement microbien, mais aussi des réactions potentielles d'oxydation. Ce sont les raisons pour lesquelles les praticiens ont développé des stratégies de protection raisonnée par l'adjonction d'antioxydants d'origine chimique (sulfite et/ou acide ascorbique), par l'utilisation de stratégies de refroidissement (vendange et moût), mais également par l'utilisation de plus en plus répandue du levurage par *Saccharomyces cerevisiae* sous forme de Levures Sèches Actives (LSA).

En ce qui concerne l'utilisation des sulfites en vinification, des résultats récents montrent que le maximum d'inhibition de l'activité PPO n'est pas obtenu instantanément, mais qu'il faut un temps de contact d'au moins 30 minutes pour constater cet effet (fig. 1). On remarque également que l'inhibition totale de cette activité enzymatique par les sulfites n'est obtenue que pour des teneurs supérieures à 40 mg/l, un ajout de 20 mg/l de sulfites n'inhibant que 50% de l'activité PPO initiale. Des travaux menés sur le refroidissement de la vendange ont permis de montrer que l'effet positif du refroidissement de la vendange était dominant sur l'effet négatif d'une plus forte solubilité de l'oxygène dans le moût (Frissant *et al.*, 2012). En effet, un abaissement de la température moyenne de la vendange de 20 °C à 5-7 °C réduit la vitesse de la réaction enzymatique de l'activité PPO et amenuise donc l'intensité des phénomènes oxydatifs, en réduisant d'environ 50% (de 7 à 3 mg/l) la quantité totale d'oxygène consommé estimée depuis la récolte jusqu'à l'obtention du moût. Ce résultat (mesuré sur des moûts obtenus en situation industrielle) a pu être confirmé puisqu'en conditions de laboratoire une réduction de température similaire entraîne une diminution de 50 % de l'activité PPO (fig. 2). Il est à noter que, même à 0 °C, environ 30 % de l'activité PPO initiale reste détectable. Des raisins riches en activité PPO soluble peuvent donc conduire à un moût présentant une forte activité PPO en début de fermentation, qui peut se maintenir après la fermentation alcoolique entraînant une oxydation enzymatique du vin jeune juste élaboré. La diminution de l'usage des sulfites dans les étapes précédant la fermentation alcoolique,

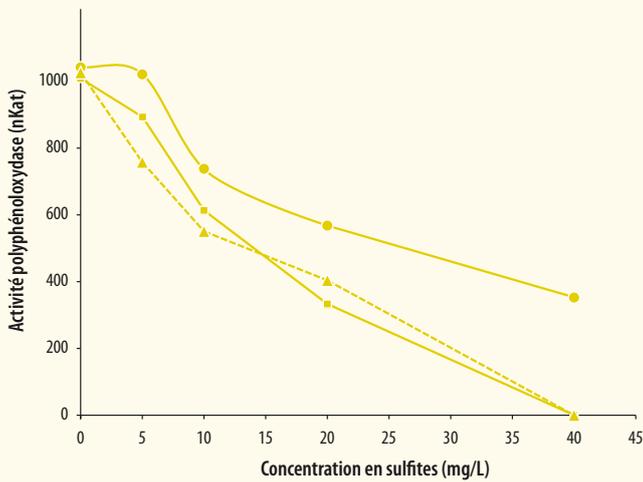


Figure 1. Effet de la concentration en sulfites ajoutés sur l'activité totale polyphénoloxydase du moût (Cépage Bourboulenc, vendange 2013) après : (●) 1 minute, (■) 30 minutes et (▲) 24 heures de contact.

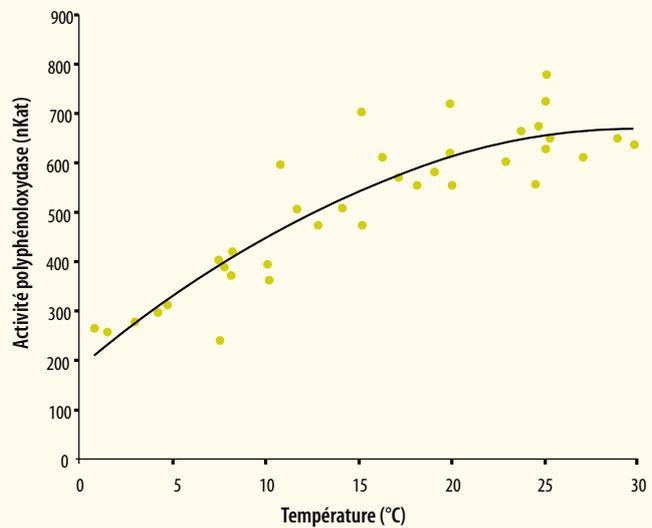


Figure 2. Variation de l'activité polyphénoloxydase du raisin (Cépage Colombarde, vendange 2014) en fonction de la température de mesure de cette activité.

et son remplacement par un abaissement de la température lors des opérations de récolte et de pressurage peuvent conduire à une telle situation paradoxale (Sire *et al.*, 2016).

Le sulfitage reste une des pratiques les plus employées pour contrer les phénomènes d'oxydation lors de l'élaboration des moûts. On constate néanmoins ses limites, car il faut mettre en jeu des teneurs en sulfites élevées et son effet n'est pas instantané. De plus, la tendance actuelle est à la réduction de ce type d'intrants en raison de leurs propriétés allergènes. La diminution des activités enzymatiques PPO par le froid est un autre levier possible. Néanmoins, il est impossible d'annihiler ces activités par la baisse de température dans les conditions de vinification. Des températures de l'ordre de -5 à -10 °C seraient en effet nécessaires pour atteindre ce but. En absence de sulfites ajoutés (phénomène de plus en plus courant aujourd'hui), une activité PPO peut même subsister après la fermentation alcoolique, d'où l'importance de lutter avec d'autres moyens contre ces phénomènes d'oxydation.

LES MÉCANISMES D'OXYDATION DANS LES VINS

Au contraire des phénomènes d'oxydation enzymatique des moûts de raisin qui ont été largement étudiés, les études portant sur l'auto-oxydation des vins sont peu nombreuses. Ce sont les flavanols (dont font partie les tanins), composés jouant un rôle important dans la qualité organoleptique des vins, qui sont les acteurs principaux des phénomènes d'oxydation dans les vins (Singleton, 1987). Toutefois, une étude récente portant sur l'oxydation des vins blancs de Champagne n'a pas permis de montrer de modification chimique des tanins, alors que des mesures simples de colorimétrie mettaient en évidence une oxydation des vins (Mané, 2007). L'oxydation chimique de ces composés phénoliques est intimement liée à la teneur en oxygène dissous dans le vin. Toutefois, pour que cette réaction d'oxydation se réalise, il est nécessaire que l'un des deux protagonistes soit activé :

1) aux valeurs de pH du vin, une petite fraction des noyaux catéchol des flavanols ($RxQH_2$) existent sous une forme dite « phénate » ($RxQH^-$) qui peut réagir avec l'oxygène moléculaire (dioxygène ou O_2) (fig. 3A),

2) en présence de traces de métaux de transition comme le Fer ou le Cuivre, l'oxygène, espèce très peu réactive vis à vis des molécules ou atomes, est activée en anions superoxydes ($O_2^{\cdot-}$) extrêmement réactifs (Danilewicz, 2003) (fig. 3B).

Il suffit que l'un des protagonistes soit donc activé pour que l'oxydation des constituants phénoliques du vin puisse avoir lieu. Cette oxydation est en fait une suite complexe de réactions d'auto-oxydation des constituants phénoliques possédant une fonction orthodiphénolique ($RxQH_2$)

pour former des orthoquinones (RxQ) et du peroxyde d'hydrogène (Chapon et Chapon, 1977 ; Chapon *et al.*, 1981) (fig. 4). Ce sont ces quinones qui possèdent en fait une réactivité très forte et qui vont conduire à la formation de nombreux autres composés d'addition ou d'oxydation, dont font partie les composés pigmentés bruns caractéristiques des vins oxydés. Le peroxyde d'hydrogène en présence de traces de métaux de transition (Fer notamment) va quant à lui générer par une réaction dite de « Fenton » un anion radicalaire hydroxyle (OH^\cdot), radical lui-même très oxydant, mais peu sélectif (Waterhouse *et al.*, 2006). Les quinones formées par cette première étape d'oxydation des polyphénols vont alors pouvoir réagir de diverses façons :

- 1) par oxydation couplée avec d'autres constituants phénoliques possédant une fonction orthodiphénolique, générant ainsi de nouvelles quinones réactives, mais de pouvoir oxydant plus faible,
- 2) par oxydation couplée avec certains constituants chimiques du milieu (éthanol et acide tartrique) pour régénérer des noyaux possédant une fonction orthodiphénolique (Wildenrad *et al.*, 1974) – c'est cette réaction qui est à l'origine de l'apparition de sensations organoleptiques de pomme verte ou d'évent liées à la formation d'acétaldéhyde,
- 3) par des réactions d'addition sur d'autres composés phénoliques, ce qui régénère également des noyaux possédant une fonction orthodiphénolique, donc susceptibles de s'oxyder à leur tour,
- 4) par des réactions d'addition sur de nombreux composés à fonction

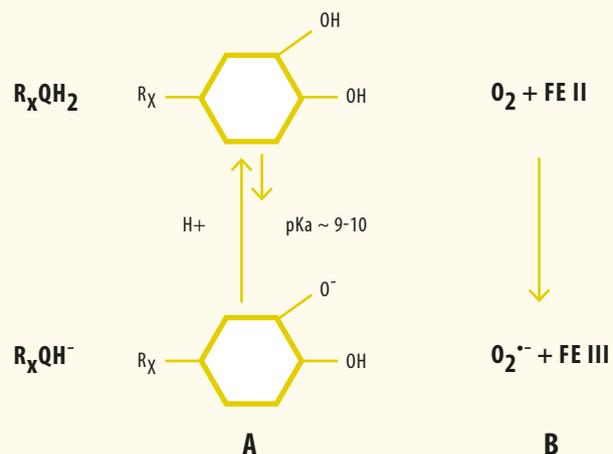


Figure 3. Réactions simplifiées d'activation des protagonistes des phénomènes d'oxydation des polyphénols dans les vins : A) équilibre acido-basique des noyaux catéchol des flavanols ($RxQH_2$) sous une forme phénate ($RxQH^-$), B) formation d'anions radicalaires superoxydes ($O_2^{\cdot-}$) en présence de métaux de transition.

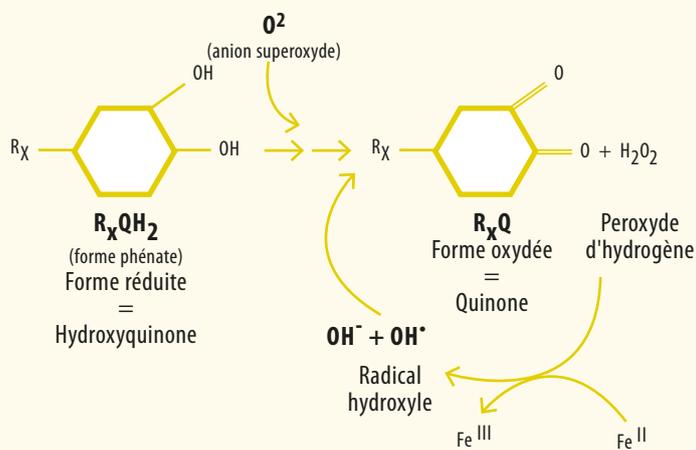


Figure 4. Réactions simplifiées d'auto-oxydation des constituants phénoliques possédant une fonction orthodiphénolique (R_xQH_2) pour former des orthodiquinones (R_xQ) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et de la formation de radicaux hydroxyle (OH^\cdot) par réaction de Fenton.

sulfanyle (R_ySH) dont font partie certains composés « soufrés volatils » négatifs, mais également les composés aromatiques « thiols variétaux » de certains cépages aromatiques, et le glutathion, principal composé naturel antioxydant du raisin.

Parmi les nombreux composés aromatiques négatifs formés lors de l'oxydation prononcée des vins, un composé en particulier exerce un rôle important sur la composante aromatique de ces vins : le sotolon (Guichard *et al.*, 1997). En effet, bien que ce composé fût initialement à sa découverte associé à un défaut organoleptique, des résultats récents ont clairement démontré que la seule variation de concentration de ce composé pouvait fortement impacter la perception sensorielle de vins de Chardonnay (fig. 5), à la fois de façon positive ou négative suivant la concentration étudiée (Caillé *et al.*, 2017), pouvant expliquer en partie la complexité aromatique connue de ces vins.

TECHNIQUES DE PROTECTION CONTRE LES PHÉNOMÈNES D'OXYDATION DANS LES VINS FINIS

Après la fin des fermentations alcooliques et malolactiques et jusqu'à la mise en contenants, le vin fini est susceptible d'être soumis à de nombreuses réactions d'oxydation potentielles au cours de différentes opérations technologiques : filtrations, stabilisation, clarification, mise, bouchage et stockage. Ces écueils potentiels pour la qualité finale du produit vendu au consommateur sont généralement surmontés par l'utilisation d'antioxydants d'origine chimique (sulfites), et par des stratégies de lutte contre les entrées d'oxygène aux interfaces (inertage notamment). En sus, le contrôle strict des entrées potentielles d'air contaminant sur les chaînes d'embouteillage ainsi que l'utilisation de technologies moderne de bouchage à perméabilité contrôlée au gaz (Vidal *et al.*, 2017) ont permis de réduire très significativement les teneurs finales en oxygène dissous (dans la phase liquide) et gazeux (dans l'espace de tête) des vins conditionnés, allongeant significativement leur durée de vie (Toussaint *et al.*, 2014; Caillé *et al.*, 2018).

TECHNIQUES RÉCENTES DE BIO-PROTECTION CONTRE LES PHÉNOMÈNES D'OXYDATION EN VINIFICATION

De nouvelles solutions naturelles de bio-protection contre les phénomènes d'oxydation existent désormais avec l'avènement des levures spécifiques inactivées (LSI). Ces levures proviennent de levures œnologiques spécifiques et se distinguent par leur composition qualitative et quantitative en certains composés bénéfiques à la qualité du vin (acides aminés, peptides, polysaccharides, glutathion, etc.). Des procédés de préparations spécifiques, comprenant la propagation de la biomasse, le séchage et une étape d'inactivation leur garantissent de ne pouvoir se développer dans aucun milieu.

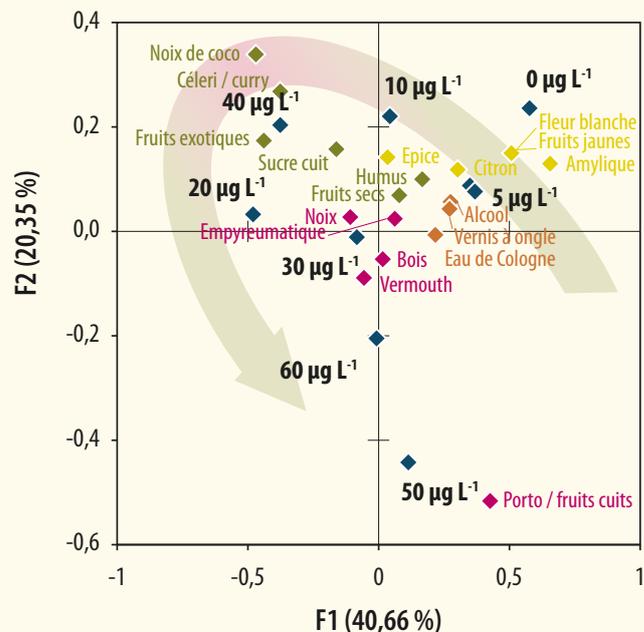


Figure 5. Analyse de correspondance des données d'analyse sensorielle générée par un jury expert de 18 juges sur un vin de Chardonnay (IGP-Pays d'Oc, 2016) enrichi en sotolon entre 0 et 60 µg/l.

Parmi celles-ci, en début de vinification, l'ajout de LSI naturellement riches en glutathion réduit permet de limiter par exemple le brunissement des vins et l'oxydation de thiols variétaux des vins aromatiques (Aguera *et al.*, 2012). En effet, dans ces conditions d'utilisation, le glutathion réduit peut jouer le rôle de « piège » à quinones réactives et ainsi rentrer en compétition avec les autres composés à fonction sulfanyle (R_ySH) présents dans les mécanismes réactionnels d'additions avec les quinones. Un tel ajout au début de fermentation alcoolique à la dose de 30 g/hl permet effectivement d'épargner significativement les thiols variétaux du vin des phénomènes d'oxydation (Salmon, 2012).

Des travaux anciens ayant démontré que les levures de vinification, même en état de mort cellulaire, possédaient une capacité à consommer de façon « gratuite » (métaboliquement parlant) de l'oxygène, l'idée d'utiliser de telles levures inactivées pour la protection des vins contre l'oxydation a ainsi été émise (Salmon *et al.*, 2008). Après sélection parmi différentes formes de LSI, une nouvelle LSI fortement consommatrice d'oxygène a été développée (Sieczkowski *et al.*, 2016a, 2016b). Son intérêt réside dans le fait qu'elle peut être utilisée à dose œnologique (environ 20 g/hl) pour protéger les vins contre les réactions d'oxydation avec un impact parfois au moins aussi efficace que le sulfitage, lors de transfert de vin ou au cours de leur élevage.

CONCLUSION

Aujourd'hui la panoplie des outils (bio)-technologiques à la disposition de l'œnologue pour garantir une protection efficace de ses moûts contre l'oxydation et par conséquent d'en préserver la fraîcheur aromatique est désormais vaste et diversifiée. Ces outils peuvent reposer sur le ralentissement des réactions d'oxydation (froid et réfrigération des moûts et vins), l'inactivation des activités enzymatiques responsables (sulfites), le piégeage des espèces réactives oxydantes (sulfites, LSI riches en glutathion réduit), l'addition de substrats « gratuits » des réactions d'oxydation (LSI riches en glutathion réduit), la protection des moûts et vins aux interfaces (inertage), ou la consommation de l'oxygène dissous dans les vins (LSI consommatrices d'oxygène). Ceci démontre de façon évidente que les innovations (bio)-technologiques peuvent être également accompagnatrices du développement d'une « Œnologie durable » ...



Richard Pfister

Ingénieur œnologue et oenoparfumeur - 1623 Semsales, Suisse

Les molécules olfactives ont une grande influence sur la fraîcheur des vins. Après la vue, notre premier contact avec le vin est olfactif et le traitement de l'information olfactive a une grande influence sur les perceptions qui suivent. Tout comme l'œil qui a un impact non négligeable sur toutes les autres perceptions d'ailleurs. En effet, peu sont ceux qui ne seront que peu influencés par une robe rouge aux reflets tuiés dans la description complète d'un vin, même si celui-ci est caractérisé par de la fraîcheur au nez comme en bouche.

Pour l'olfaction, c'est la même chose. Un vin avec une note de menthe poivrée va souvent influencer notre perception en bouche, généralement en rehaussant notre impression de fraîcheur buccale. Parfois, c'est l'inverse qui se produit : si la bouche est tout sauf fraîche, le contraste avec la menthe va nous amener à juger la bouche encore moins fraîche qu'elle ne l'est. Ou, à l'opposé, un vin avec une note perçue comme oxydative comme la noix va souvent faire paraître la bouche moins fraîche que ce qu'elle est en réalité. voire renforcera l'impression de fraîcheur en bouche si celle-ci nous surprend après le nez.

LA FRAÎCHEUR, OLFACION OU TOUCHER ?

Bien que connu par la majorité, en bouche le sens du toucher est souvent confondu avec le goût. C'est lui qui permet notamment de détecter l'alcool, le CO₂, la température, les tanins ou les sensations piquantes. Mais lorsqu'on sent un vin, qui se soucie du toucher de nez comme on parle parfois d'un toucher de bouche ? On sous-estime beaucoup l'importance du sens du toucher dans notre nez. C'est lui qui nous fera retirer la tête d'un verre de vin effervescent tout juste servi à cause de l'agression du CO₂ sur notre muqueuse, par exemple. C'est principalement lui qui détectera une sensation de fraîcheur après avoir flairé une molécule d'eucalyptol (= cinéol), principal constituant naturel de l'odeur d'eucalyptus. Molécule qu'on retrouve dans de nombreuses plantes aromatiques, comme le basilic, la cardamome, la menthe poivrée, le romarin et la sauge d'ailleurs. La fraîcheur du nez, que ce soit par flairage direct ou par flairage rétronasal, est donc intimement liée au sens du toucher.

C'est le nerf trijumeau qui est responsable du sens du toucher dans notre nez. Ce nerf innerve toute notre figure grâce à trois branches :

- la branche ophtalmique, qui innerve du nez au front
- la branche maxillaire, qui innerve principalement le maxillaire supérieur
- la branche mandibulaire, qui innerve le maxillaire inférieur

Plusieurs types de fibres spécifiques permettent chacune de détecter les différentes manifestations du toucher : chaleur, froid, piquant, etc. Chose étonnante, les stimuli physiques comme chimiques amènent à des sensations semblables. Ainsi, la perception sera la même si la température s'abaisse ou qu'on détecte une molécule fraîche comme le menthol, bien que les stimuli de départ sont très différents.

Des éléments à savoir concernant le toucher du nez :

- La persistance de la sensation trigéminal est plus grande que celle de l'olfaction. Cette information a son importance, car notre cerveau traite préférentiellement l'information trigéminal par rapport à l'information olfactive. Si bien que lorsqu'il y a une composante trigéminal, l'olfaction est

traitée sensiblement plus tard par notre cerveau, ce qui réduit légèrement son impact.

- Une majorité de molécules olfactives ont une composante trigéminal, mais comme la sensibilité du toucher du nez est moins grande, on n'y fait pas beaucoup attention dans la plupart des cas.
- C'est un sujet mal connu mais de plus en plus étudié.

DES MOLÉCULES DE FRAÎCHEUR

Au vu du nombre de molécules ayant une composante trigéminal fraîche, il est difficile de les citer de manière exhaustive. En voici toutefois quelques unes qui ont un impact non négligeable sur les vins et sur lesquelles il est possible d'influer.

Une des familles chimiques les plus représentatives est certainement les terpènes. Par exemple :

- le citronellol à odeur de citronnelle ou de géranium,
 - le nérol à odeur de lime ou de fleur d'oranger,
 - le menthol à odeur de menthe,
 - l'eucalyptol à odeur d'eucalyptus ou de romarin,
 - la rotundone à odeur de poivre noir ou de marjolaine,
- sont la plupart du temps d'origine variétale.

Les teneurs en terpènes augmentent durant la maturation du raisin, puis diminuent légèrement en sur-maturité. Il existe donc un optimum dans la date de récolte du raisin qui favorise la teneur en terpénols. Sensibles au soleil comme à l'ombre, il est toutefois nécessaire de maintenir les grappes en condition semi-ombragée. Par rapport à une autre grande famille de molécules aromatiques des vins, les thiols, les terpènes les plus frais voient leur concentration maximale apparaître peu après la plupart des thiols. Mais attendre trop risque de favoriser des terpènes moins frais avec des notes plus confites.

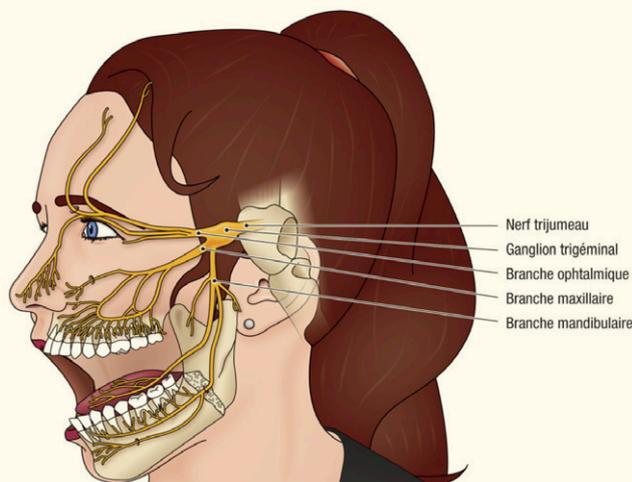


Figure 1. Le nerf trijumeau et ses trois branches innervant toute la figure (Marieb & Hoehn, 2010).

Les muscats sont les cépages les plus représentatifs des terpènes, surtout le citronellol, le nérol et le linalol à odeur de coriandre et de cardamome. On retrouve du menthol dans la syrah notamment. Rencontrée aussi dans les vins de gamay, mondeuse, fer servadou, syrah et duras (Geffroy, 2015), la rotundone est sensible à un effeuillage ou une maturité trop marqués. Présents sous forme libre ou sous forme de précurseurs glycosylés, les terpènes peuvent voir leur concentration dans les vins être renforcée par l'utilisation de souches ayant une activité glycosylase efficace, bien que toutes les souches de *Saccharomyces* disposent de cette faculté avec plus ou moins de performance (Bisotto *et al.*, 2015). L'eucalyptol a la particularité de provenir parfois de sources exogènes. En effet l'eucalyptus et une armoise particulière (*Artemisia velotiorum*) ont la capacité de transférer de l'eucalyptol sur les grains de raisin de manière durable jusque dans les vins (Poitou, 2016).

D'autres molécules clés

Souvent perçues comme négatives, plusieurs molécules végétales peuvent apporter des notes de fraîcheur intéressantes dans les vins. La gestion de la date de vendange joue un rôle clef afin de déterminer leur concentration, notamment à travers la dégustation des baies, seul moyen pour disposer d'une vue d'ensemble de l'état des différentes maturités de la baie de raisin :

- L'hexénol, un alcool qui fait penser à l'herbe coupée ou à la pomme verte, est directement lié à la maturité mais aussi à la trituration des baies et des rafles avant fermentation alcoolique. A faible concentration et suivant les molécules qui l'entourent, il peut faire penser à des notes généralement considérées comme plus qualitatives comme la framboise ou la groseille.
- L'isobutylmethoxyypyrazine (IBMP), une pyrazine qui fait penser au poivron vert, est d'origine variétale et très présente notamment dans les raisins de cabernet sauvignon, sauvignon blanc, merlot et carmènère. Sa concentration est maximale en début de véraison, puis diminue au cours de la maturation suite à des phénomènes de dilution et de dégradation, par la lumière et la chaleur. En général, 50 % se situe dans les rafles qui peuvent être un moyen d'action pour augmenter sa présence dans les vins. Cette molécule est très stable dans le temps, si bien qu'il faut faire attention à une concentration excessive qui pourrait dominer les autres caractères organoleptiques. D'autant plus qu'avec le vieillissement, les autres composés aromatiques plus sensibles à l'oxydation tendent à disparaître ou à se transformer alors que l'IBMP reste.

La methylmercaptopentanone (4MMP), un thiol faisant penser au buis et au pamplemousse avec entre autres des facettes végétales, est aussi d'origine variétale. On la retrouve notamment dans les vins de sauvignon blanc, sheurebe, cabernet sauvignon et colombar. Renforcer sa concentration permet d'apporter de la fraîcheur dans les vins. Plusieurs moyens sont à disposition, principalement la macération préfermentaire et l'utilisation d'enzymes pectolytiques pour agir sur les précurseurs aromatiques, 75 % des précurseurs glutathionylés se situant dans la pellicule (Dubourdiou *et al.*, 1998). Les souches de levures favorisant la synthétisation naturelle du 4MMP sont aussi un moyen d'action, de même que les températures de fermentation alcoolique plutôt élevées (en dessus de 20 °C), bien que la température de fermentation implique d'autres paramètres à prendre en compte.

Le nonadiénal est un aldéhyde qui fait penser à l'odeur du concombre ou de la pastèque avec une touche à l'impression « aqueuse ». Souvent concentrés dans les presses, leur utilisation peut donc permettre un accroissement de la fraîcheur des vins, attention toutefois à la gestion des tanins sur vins rouges.

Un ester découvert récemment dans les vins, le salicylate de méthyle à odeur de camphre et légèrement herbacé, peut aussi apporter de la fraîcheur dans les vins. Cette molécule semble principalement produite lors de réaction de la vigne face à des attaques de champignons comme le mildiou, le black rot et l'esca (Poitou, 2016). Favoriser son apparition est donc problématique, il s'agit d'un exemple de fraîcheur dont les causes d'apparition sont non désirables.

CONCLUSION

Les molécules présentées ne constituent pas une liste exhaustive. D'autres molécules responsables de fraîcheur existent, bien que leur effet rafraîchissant peut être plus personnel qu'une généralité à cause des différences de perception interindividuelles.

La fraîcheur aromatique est dépendante de la concentration des molécules ayant un effet rafraîchissant. Comme toute odeur, en fonction de la sensibilités des dégustateurs, une concentration excessive entraîne un défaut. Il n'est pas toujours facile de gérer cette concentration en fonction du type de molécules, d'autant plus qu'il peut y avoir d'autres effets sur le vin. Mais l'importance de la fraîcheur aromatique est indéniable et son impact sur les perceptions gustatives est une piste importante à prendre en compte.

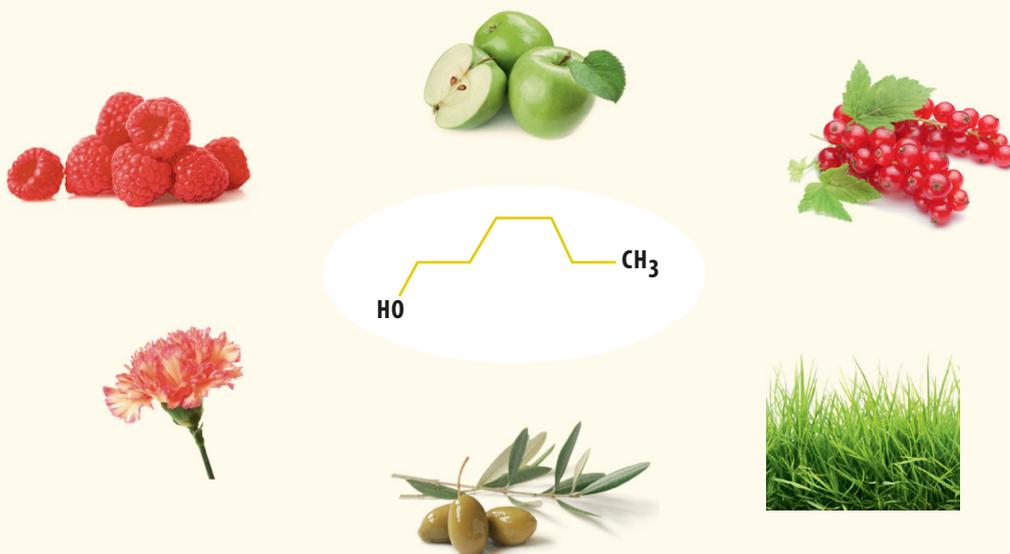


Figure 2. Quelques références olfactives dans lesquelles on retrouve de l'hexénol (pomme verte, olive verte, œillet, herbe, groseille, œillet)

Différentes innovations sont à disposition des professionnels pour atténuer une potentielle baisse de fraîcheur dans les vins. Pour ce faire, il est nécessaire de réfléchir à tous les stades autant viticoles qu'œnologiques permettant de proposer des leviers d'action utiles. Parmi les sociétés actives dans ce domaine, la société Lallemand a présenté quelques nouveautés durant un cycle de conférences qui a eu lieu en 2018 et intitulé « La fraîcheur dans les vin ». Voici un compte rendu de ces conférences.

Marion BASTIEN, Support Technique Œnologie - Lallemand SAS
Anthony SILVANO, Responsable Développement et Applications, Lallemand SAS
Magali DELERIS-BOU, Responsable R&D, Lallemand SAS

DES DÉRIVÉS DE LEVURE POUR FAVORISER LA FRAÎCHEUR DES RAISINS ET DES VINS

L'augmentation des températures et de la sécheresse, du fait du changement climatique, soulève de véritables défis agricoles dont la viticulture n'est pas exempte. Les conséquences de ces phénomènes se font déjà ressentir depuis quelques années et le processus de maturité des raisins s'en trouve affecté. Certaines pratiques viticoles peuvent être utilisées pour pallier ces effets négatifs : éclaircissage, effeuillage précoce, etc. D'autres outils innovants existent depuis peu comme la pulvérisation sur les feuilles des vignes de dérivés de levures.

ACCÉLERER LA MATURITÉ PHÉNOLIQUE POUR VENDANGER PLUS PRÉCOCEMENT

Dans certaines conditions (climats chauds, parcelles/cépages spécifiques), le décalage entre les maturités technologique et phénolique est accentué. La décision de la date des vendanges se révèle alors un défi de taille. Les raisins « mûrs » d'un point de vue phénolique peuvent présenter une teneur en sucres élevée et des concentrations en acides très faibles, pouvant conduire à des vins déséquilibrés. Inversement, à défaut d'une maturité phénolique optimale, les vins sont verts avec des tanins astringents. La date de récolte est donc fondamentale dans la recherche d'un équilibre sucre / acide et entre les différentes maturités. Dans ce contexte, de nouveaux outils naturels issus de dérivés de levure peuvent permettre de rapprocher ces deux maturités, dans l'objectif d'obtenir des raisins plus frais, mais mûrs.

Pulvérisé sur les feuilles à encadrement de la véraison, LaVigne® MATURE, composé de fractions spécifiques de dérivés de levure, a un effet d'activation du métabolisme secondaire de la plante. Ce produit permet ainsi une meilleure accumulation de certains composés d'intérêt dans la pellicule. De nombreux essais ont montré que les raisins traités ainsi présentaient une amélioration de la maturité phénolique avec une augmentation de l'épaisseur de la pellicule, plus d'anthocyanes extractibles et une teneur plus élevée en tanins avec un degré de

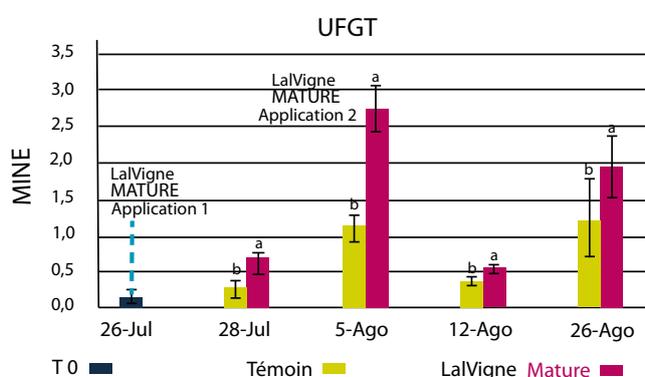


Figure 1. Expression du gène UFGT directement impliqué dans la synthèse des anthocyanes après utilisation de LaVigne® MATURE, cépage Sangiovese (Italie).

polymérisation élevé (Lissarrague et al. 2015, Téllez et al. 2015, Villango et al. 2015, Segade et al. 2016, Kokkou et al. 2017, Giacosa et al. 2019). Ces résultats peuvent s'expliquer par une modification dans l'expression de gènes directement impliqués dans la synthèse d'anthocyanes (fig. 1). Notamment, les gènes UFGT (UDP-glucose : flavonoïde 3-O-glucosyltransférase) et MYBA1 ont montré un niveau d'expression plus élevé 48 heures après application en comparaison du témoin, et ce pour les deux applications (Filippetti *et al.* 2017).

LaVigne® MATURE n'a aucun impact direct sur la teneur en acides et en sucres. Néanmoins, cette accélération de la maturité peut permettre d'avancer la date des vendanges pour récolter des raisins mûrs avec un meilleur équilibre sucres/acides. Des essais menés au cours de deux millésimes sur Syrah par l'université de Cornivus en Hongrie (Villangó et al. 2015) ont montré que les raisins pouvaient être vendangés 7 jours plus tôt avec un degré potentiel moindre, tout en possédant plus d'anthocyanes extractibles en comparaison du témoin (fig. 2). Un autre effet constaté a été l'augmentation du rendement. La récolte a pu être effectuée avant le phénomène de dessiccation des grappes, avec pour conséquence un poids de baies plus élevé.

	Anthocyanes extractibles (mg/L)	Épaisseur de la pellicule (um)	Degré potentiel (%v/v)	Poids de 100 baies (g)
LaVigne® MATURE vendangé à jour J-7	958	227	14,43	134,68
Témoin sans application vendangé à jour J	801	197	15,08	125,23

Figure 2. Augmentation de l'épaisseur de la pellicule et des anthocyanes extractibles après utilisation de LaVigne® MATURE, cépage Syrah (Hongrie).

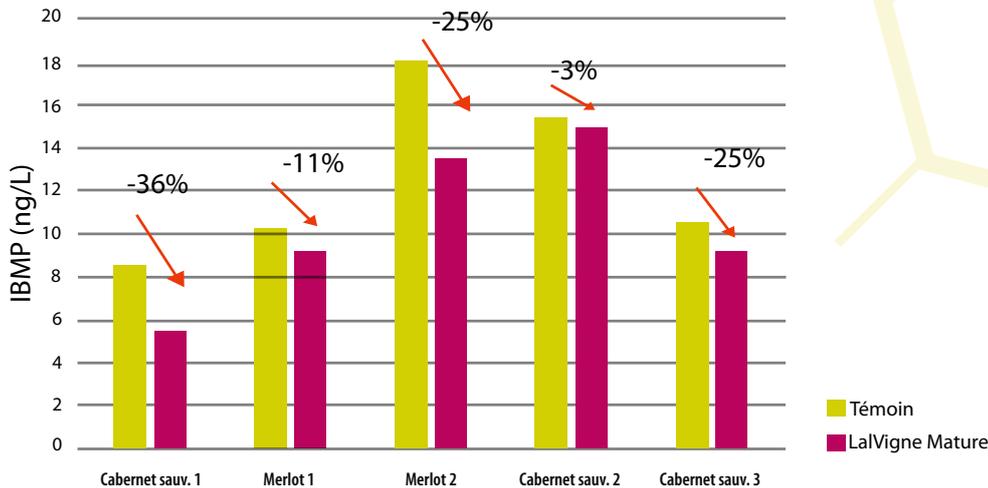


Figure 3. Diminution des notes végétales dues à l'IBMP après utilisation de LaVigne® MATURE.

Un autre essai mené sur Grenache en France en 2018 a permis d'avancer la date de récolte de 14 jours. Les raisins ont été vinifiés séparément (itinéraire de vinification identique) et les vins obtenus présentaient un pH moins élevé (-0,2) et un degré alcoolique plus faible (- 1,37 % vol.).

FRAÎCHEUR ET LONGÉVITÉ DES ARÔMES, SANS NOTES VÉGÉTALES

En plus des maturités technologique et phénolique, la maturité aromatique est primordiale. Par exemple, les méthoxy-pyrazines commencent à être synthétisées à partir de la nouaison et atteignent une teneur maximale avant de décroître au cours de la maturation du raisin. LaVigne® MATURE permettant d'accélérer la maturation, son application permet de diminuer les notes végétales liées à la teneur en isobutylméthoxy-pyrazine (fig. 3).

Egalement composé de fractions spécifiques de dérivés de levures, LaVigne® AROMA s'applique sur les feuilles de vignes autour de la véraison. Il permet aussi de diminuer la teneur en méthoxy-pyrazines et a un impact sur la fraîcheur aromatique en augmentant la teneur en précurseurs d'arômes variétaux (Téllez et al. 2015, Giacosa et al. 2016, González et al. 2016). Les vins vinifiés présentent notamment ainsi une teneur en thiols variétaux plus élevés (fig. 4).

LaVigne® AROMA contribue également au maintien de la fraîcheur aromatique dans le temps, en augmentant naturellement la teneur en glutathion réduit dans les baies. Ce composé est un antioxydant permettant de lutter contre l'oxydation des polyphénols et des arômes. Comme illustré dans la figure 5, les raisins issus de vignes traitées avec ce produit et vinifiés de manière identique présentent des teneurs significativement différentes en glutathion réduit en comparaison du témoin.

EN RÉSUMÉ

L'application foliaire de dérivés de levure spécifique entraîne des changements significatifs sur l'épaisseur de la pellicule et la composition des baies de raisin. Leur mode d'action consiste en une stimulation du métabolisme secondaire et une augmentation des composés d'intérêts. LaVigne® AROMA favorise la fraîcheur et la longévité des arômes et son utilisation est parfaitement adaptée à l'élaboration des vins blancs et rosés. LaVigne® MATURE, plus approprié pour l'élaboration des vins rouges, impacte notamment la quantité d'anthocyanes extractibles et la teneur en tanins dits « qualitatifs ». Son application peut également permettre d'avancer la date de récolte pour obtenir des raisins mûrs avec une teneur en acides plus élevée.

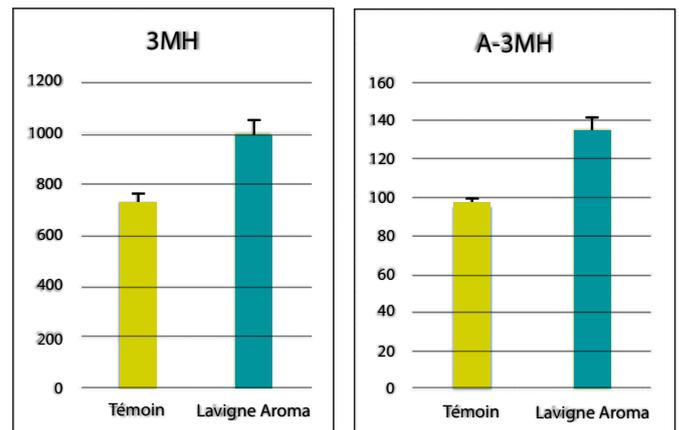


Figure 4. Concentrations en thiols variétaux après utilisation de LaVigne® AROMA, cépage Sauvignon blanc (Afrique du Sud).

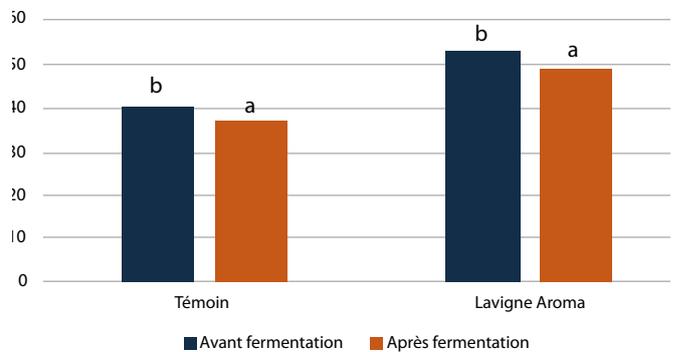


Figure 5. Teneurs en glutathion en mg/l avant et après fermentation alcoolique après utilisation de LaVigne® AROMA, différences significatives au seuil de 5 %, cépage Sauvignon blanc (Afrique du Sud).

FERMENTATIONS ALCOOLIQUE ET MALOLACTIQUE : QUELS IMPACTS SUR LA FRAÎCHEUR ?

Avec le changement climatique, l'augmentation des pH et de la teneur en alcool peuvent conduire à des vins plus lourds alors que certains consommateurs s'orientent vers un style de vin plus léger, plus frais. Au-delà de la notion d'acidité, l'aspect organoleptique doit également être pris en compte (arômes de fruits frais, notes végétales, etc.). De la véraison à la mise en bouteille, chaque étape peut impacter sur les différentes facettes de la fraîcheur d'un vin. L'objectif de cet article est de présenter des résultats récents et des outils en lien avec la gestion des fermentations et la recherche de fraîcheur en vinification.

IMPACT DES LEVURES SACCHAROMYCES CEREVISIAE SUR L'ACIDITÉ DES VINS

L'acidité d'un vin constitue une de ses caractéristiques de base, tant sur le plan analytique que sensoriel. Ce paramètre conditionne notamment le déroulement de la fermentation malolactique (FML), l'efficacité du dioxyde de soufre ajouté (plus actif à bas pH) et la conservation du vin. A la dégustation, le pH ne peut pas être corrélé directement à l'acidité perçue, mais la connaissance du pH livre des informations sur les propriétés organoleptiques du vin.

L'évolution du pH au cours de la fermentation alcoolique (FA) n'est pas linéaire. Après une légère chute en début de FA liée à l'assimilation de l'azote par la levure, le pH augmente ensuite en raison d'un phénomène physico-chimique lié à la présence d'éthanol (Akin, 2008). La corrélation entre le pH, la concentration en acides et la fraîcheur est complexe. Cependant, l'acide malique joue un rôle central dans l'acidité et sa perception.

L'acide malique est le deuxième acide présent dans les moûts après l'acide tartrique. Chez certaines levures, comme *Schizosaccharomyces pombe* ou *Hanseniaspora occidentalis*, le transport de l'acide malique est réalisé par des transporteurs membranaires spécifiques. A l'inverse, chez *Saccharomyces cerevisiae*, son transport se fait par simple diffusion. Plus il y aura de l'acide malique dans le milieu, plus ce phénomène de diffusion sera accentué et plus la levure le consommera. La température, le pH et la teneur initiale en azote semblent jouer un rôle mineur sur la dégradation de l'acide malique. En revanche, il existe une grande variabilité intrinsèque selon la souche de *Saccharomyces cerevisiae* (fig. 1). En effet, même si le transport s'effectue par simple diffusion, l'acide malique peut emprunter différentes voies métaboliques pour aboutir aux acides succinique, cétoglutarique, acétique ou encore l'éthanol. La variabilité entre les levures repose donc sur ces différentes voies métaboliques.

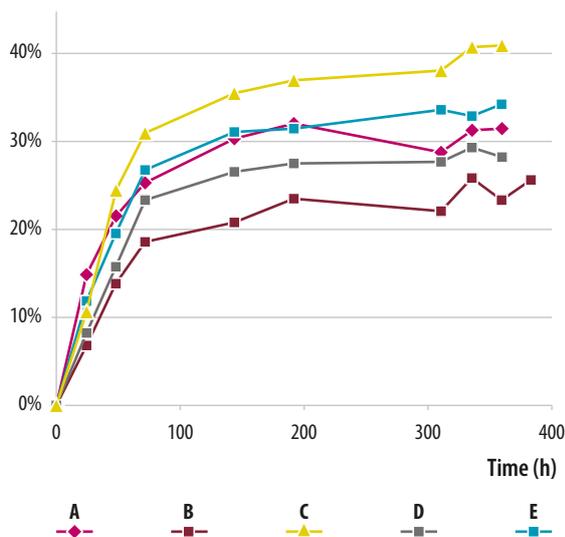


Figure 1. Pourcentage de consommation de l'acide malique au cours de la FA.

La levure *lonysWFTM*, issue d'une sélection par adaptation évolutive menée en collaboration avec la société Lallemand et l'INRA de Montpellier, constitue un cas particulier chez *Saccharomyces cerevisiae*. En effet, la spécificité de son cycle des acides tricarboxyliques conduit à une production supplémentaire significative de plusieurs acides organiques, dont les acides succinique, α -cétoglutarique et malique.

MAÎTRISE DE L'ETHANAL AU COURS DES FERMENTATIONS ET FRAÎCHEUR AROMATIQUE

En plus de l'acidité, les aspects aromatiques ont également un impact dans la perception de la fraîcheur d'un vin. La maîtrise des flores en présence lors du déroulement des fermentations alcoolique et malolactique permet d'éviter les masques aromatiques. De plus, le choix de la levure et de la bactérie œnologique sélectionnées peuvent impacter le profil sensoriel d'un vin et sa fraîcheur. L'éthanal, notamment, est un composé clef dans la perception de la fraîcheur aromatique. Produit par la levure pendant la FA, il existe un équilibre production / consommation variable pour chaque *Saccharomyces cerevisiae*. On peut donc établir un classement sur les teneurs finales en éthanal à la fin de FA selon les levures (fig. 2). Cette production augmente notamment avec les ajouts de sulfites mais peut aussi être impactée par des bas pH, une carence nutritionnelle ou de faibles températures de FA.



Figure 2. Classification des différentes levures en fonction de l'éthanal présent en fonction de FA (moût synthétique) L'éthanal chez la levure, une grande variabilité sur les teneurs en fin de FA.

Chardonnay		pH 3,2	pH 3,35	pH 3,5	pH 3,65
Teneur finale en acétaldéhyde (mg/L)	Post-FA	29,6 ± 0	30,4 ± 0,5*	16,0 ± 4	12,6 ± 0
	Co-inoculation	19,0 ± 1	12,5 ± 0,1*	15,4 ± 0,1	7,3 ± 0,4
Teneur finale en SO ₂ lié (mg/L)	Post-FA	71,5 ± 15	84,5 ± 11	64,5 ± 4	64,0 ± 2
	Co-inoculation	59,5 ± 7	57,0 ± 7	59 ± 4	45 ± 6

Figure 3. Teneurs finales en éthanal et SO₂ lié selon le moment d'inoculation de la bactérie. © Université de Cornell

Dans ce cadre, le Groupe ICV, la Société Lallemand, SupAgro et l'INRA Montpellier ont mené une étude permettant la mise au point d'une technique de sélection innovante de levures produisant de très faibles niveaux de SO₂, H₂S et éthanal. La première partie de ces travaux a consisté à identifier les voies métaboliques, et surtout, les bases génétiques impliquées dans la production de SO₂, H₂S et éthanal par la levure. Deux régions du génome (Quantitative Trait Loci) ont ainsi pu être identifiées et transférées par croisements successifs (backcrossing) dans une souche ciblée, choisie pour sa capacité fermentaire et ses intérêts œnologiques. Cette approche a permis la mise au point d'une technique de sélection innovante de levures ne produisant quasiment pas de SO₂, H₂S ni d'éthanal.

Les bactéries impactent également sur la teneur en éthanal puisqu'elles réduisent ce composé au cours de la FML. Le SO₂ ajouté se combinant en grande partie avec l'éthanal présent dans le milieu, il est possible de diminuer la quantité de SO₂ lié en co-inoculant les vins ou bien en attendant une semaine environ après la fin de la FML avant de stabiliser les vins (fig. 3).

FERMENTATION MALOLACTIQUE ET IMPACT SUR LA FRAICHEUR

A l'inverse des levures *Saccharomyces cerevisiae*, les bactéries œnologiques *Oenococcus oeni* possèdent un gène codant pour une malate perméase (Tourdot-Maréchal et al., 1993). L'acide malique pénètre donc dans la cellule grâce à une perméase membranaire spécifique, mais également par diffusion passive pouvant correspondre à 50 % de l'acide malique à un pH de 3,2. L'acide malique est ensuite converti en acide lactique puis excrété dans le milieu, avec comme conséquence une augmentation du pH (entre 0,1 et 0,3) et une diminution de l'acidité totale.

Un cas particulier est celui de la *Lactobacillus plantarum* ML Prime[®]. Utilisée en co-inoculation, cette bactérie consomme très rapidement l'acide malique (entre trois et sept jours), sans production d'acide acétique du fait de son métabolisme homofermentaire des hexoses. En raison de la rapidité de la FML, l'intégralité de l'acide malique présent dans le

moût est donc converti en acide lactique, avant que les levures réalisant la fermentation alcoolique aient pu en consommer. La teneur finale en acide lactique est donc plus importante dans les vins co-inoculés avec *Lactobacillus plantarum* ML Prime[®] en comparaison d'un vin co-inoculé avec une souche d'*Oenococcus oeni*. Cela se traduit par un impact positif sur la fraîcheur (fig. 4).

BACTERIES ŒNOLOGIQUES SÉLECTIONNÉES ET DIACÉTYLE

Comme énoncé précédemment, le choix de la bactérie œnologique sélectionnée peut impacter sur le profil sensoriel d'un vin. Le diacétyl est notamment un composé clef qui, lorsqu'il est présent en excès, peut alourdir les vins. La teneur finale en diacétyl dépend de plusieurs paramètres : température, vitesse de la fermentation malolactique, contact avec les lies, etc. Le choix de la souche de bactérie et son moment d'inoculation sont également des facteurs clefs. Chez *Oenococcus oeni*, la production de diacétyl est principalement issue de la dégradation de l'acide citrique (fig. 5), pour lequel il existe une forte variabilité entre les souches. De même, le moment d'inoculation est clef puisqu'en co-inoculation, le diacétyl est immédiatement converti par la levure en 2,3 butanediol, composé inodore. Dans les vins blancs et rosés, lorsque la fermentation malolactique est souhaitée, le paramètre « diacétyl » est à prendre en compte si l'on souhaite préserver une fraîcheur aromatique.

EN RÉSUMÉ

La fraîcheur d'un vin peut être impactée par son acidité, mais également par différents composés sensoriels et leurs interactions. Des caractérisations fines des propriétés intrinsèques des levures et des bactéries œnologiques sont alors indispensables. De même, une compréhension des paramètres pouvant influencer sur ces microorganismes est essentielle. Une connaissance globale de ces différents facteurs permet aux vificateurs de disposer de différents outils biotechnologiques pour piloter un profil sensoriel choisi.

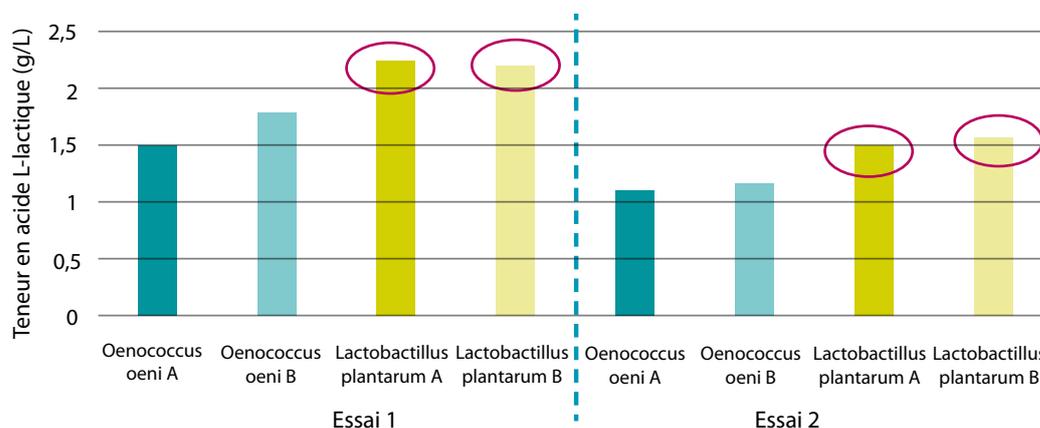


Figure 4. Teneur finale en acide L-lactique en fin de FML, cépage Barbera.

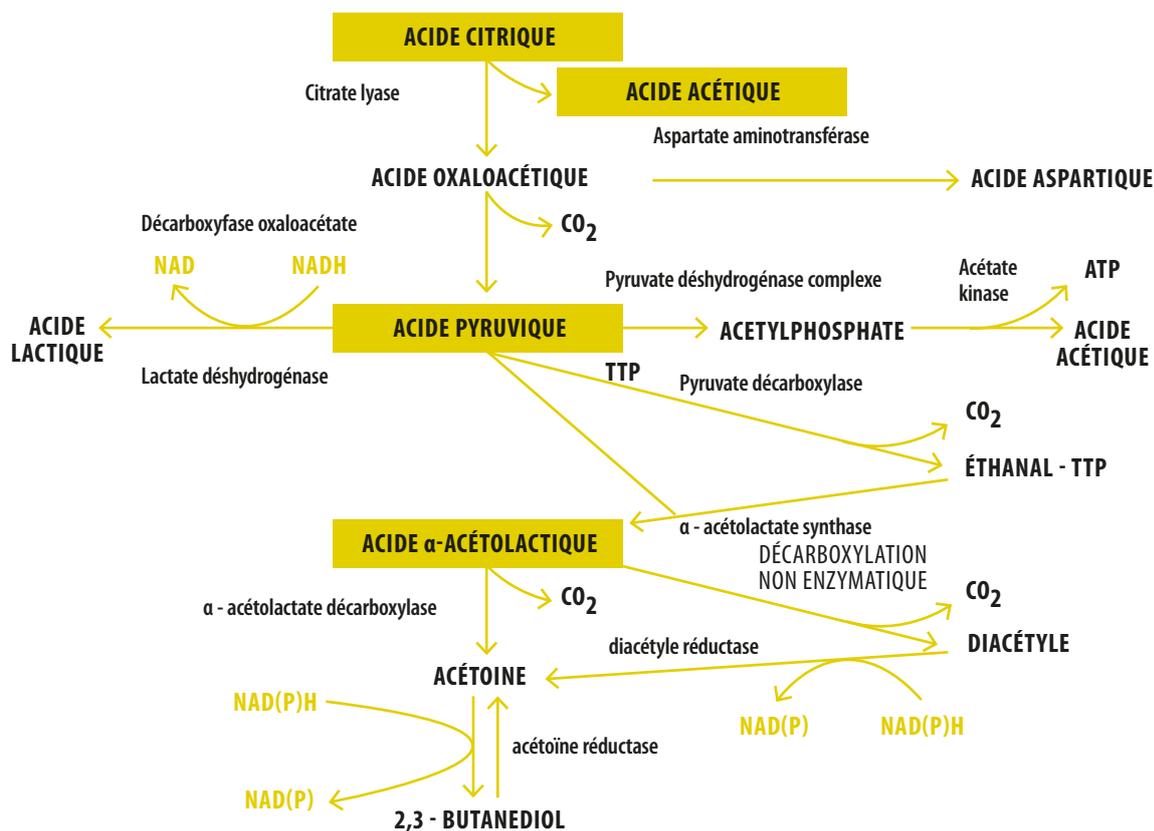


Figure 5. Métabolisme de l'acide citrique chez *Oenococcus oeni*. © AWRI

CONCLUSION

A l'instar d'autres pays viticoles, les vignerons et vinificateurs suisses ont tout intérêt à réfléchir et prendre les devants face à l'inéluctable érosion de fraîcheur qui s'opère depuis plusieurs années. Certaines régions et appellations sont déjà touchées régulièrement, d'autres uniquement sur certains millésimes particulièrement chauds. Cette problématique touche donc de nombreuses exploitations.

Plusieurs moyens d'action existent afin d'agir sur la fraîcheur des vins. Comme toujours, la vigne reste un terreau fertile primordial pour influencer sur le produit final, le vin, mais l'œnologie peut aussi rectifier le tir. Une combinaison des deux semble ainsi le meilleur compromis pour atteindre cette fraîcheur de plus en plus recherchée.

Au vu de sa taille, la liste de références bibliographiques est disponible sur le site internet www.journalobjectif.ch au numéro 91.