

# Contribution à l'étude de l'arôme de fruits confits dans les vins liquoreux de pourriture noble

## Mise en évidence d'un « accord aromatique » impliquant des composés clés

Panagiotis Stamatopoulos<sup>1</sup>, Éric Frérot<sup>2</sup>, SophieTempère<sup>1</sup>, Alexandre Pons<sup>1,3</sup>, Philippe Darriet<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université de Bordeaux, ISVV – EA4577 Œnologie – USC 1366 INRA – Villenave d'Ornon – France.

<sup>2</sup> Firmenich SA, R&D Division – Genève – Suisse.

<sup>3</sup> Seguin-Moreau France – Cognac – France.

### Introduction

À Sauternes comme ailleurs à Bordeaux, les vins liquoreux sont élaborés selon un procédé de vinification singulier à partir de raisins surmûris sous l'action du champignon *Botrytis cinerea*. De cette alliance, sont produits des vins aux nuances aromatiques exceptionnelles, qui évoquent notamment les agrumes confits, les fruits secs ou le miel. Cependant, jusqu'à une période récente, les composés à l'origine de leur arôme typique étaient mal connus. Les travaux menés par Sarrazin (2007) ont permis de démontrer le rôle clé de certains thiols volatils (notes zestées), de lactones (nuances de noix de coco, fruitées), de certaines furanones (nuances de sucre cuit), et du phénylacétaldéhyde (notes de miel, florales) dans l'expression aromatique des vins liquoreux de pourriture noble.

Le développement de la pourriture noble sur les cépages Sémillon et Sauvignon blanc, contribue beaucoup à l'accroissement des teneurs en ces composés. Ces résultats vérifient les pratiques empiriques et confirment l'intérêt de la botrytisation pour amplifier la palette aromatique des vins liquoreux. Il apparaît que le champignon agit à plusieurs niveaux pour accroître la concentration des composés clés. Tout d'abord, *Botrytis cinerea* accélère le phénomène de passerillage. Il modifie aussi la composition des baies en produisant

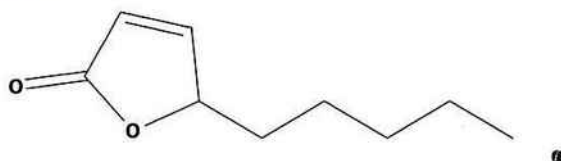
à la fois des composés odorants, dont le phénylacétaldéhyde et les lactones, ainsi qu'en induisant une augmentation des teneurs en précurseurs de composés responsables de nuances zestées, tels les précurseurs cystéinylés et glutathionylés (Sarrazin *et al.*, 2007; Thibon *et al.*, 2009, 2011). Le vin est une matrice aromatique extrêmement complexe, plus de mille composés volatils ont été identifiés dans celui-ci, à des teneurs pouvant aller de quelques centaines de mg/L, à quelques µg/L, voire ng/L. Dans l'espace de tête au-dessus d'un verre de vin, au moins une centaine de composés volatils sont présents. Ainsi, la composante aromatique des vins est la résultante de nombreux composés volatils, parmi lesquels, certains jouent un rôle particulier pour communiquer aux vins des tonalités aromatiques qui contribuent à leur identité ou typicité.

Dans le cadre de ce travail, nous avons souhaité progresser dans la connaissance des composés impliqués dans les notes de « fruits confits », typiques des vins liquoreux de pourriture noble. Ces travaux ont été conduits grâce à des approches analytiques (identification de composés volatils par chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse) et sensorielles. Ils ont cherché à caractériser de nouveaux marqueurs de l'arôme des vins de pourriture noble. Compte tenu de la complexité de la construction des images

■ **Tableau 1 : Analyse sensorielle des fractions obtenues par fractionnement CLHP**

Fraction	Vin Liquoreux	Vin Blanc Sec
33	Menthe	Agrumes
34	Fleur d'oranger	Menthe plastique
35	Pharmaceutique	Citronné
36	Solvant	Noisette
37	Fruits confits, orange	Agrumes
38	Fruits confits	Herbacé
39	Agrume et boisé	Herbacé et agrumes
40	Muscaté bois	Muscaté
41	Fleur, fraîcheur	Fleur, ester
42	Fleur citronnée	Solvant lourd
43	Mandarine	Plastique lourd
44	Bonbon sucré, herbacé	Bonbon sucré, herbacé fort
45	Bonbon sucré herbacé	Bonbon sucré, herbacé

■ **Figure 1 : Structure chimique de la lactone 2-nonen-4-olide.**



sensorielles à partir des composés volatils des vins, l'accent a été mis sur l'étude des phénomènes d'interactions perceptives, phénomènes impliquant l'étude des mélanges de composés d'arôme et pouvant conduire à des accords aromatiques. Ainsi, comme cela est observé en parfumerie, des composés en mélange peuvent conduire à la perception de tonalités aromatiques différentes de celles produites par les composés pris séparément.

### Fractionnement d'extraits de vins liquoreux de pourriture noble

Au départ, à partir de vins liquoreux de Bordeaux présentant de nuances typiques de fruits confits, l'application de la CLHP (chromatographie liquide haute performance) semi-préparative sur les extraits de ces vins, et en utilisant l'eau et l'éthanol comme seuls



solvants, a permis d'obtenir cinquante fractions odorantes contenant des proportions variables d'eau et d'éthanol. Il a ainsi été possible de décrire les caractéristiques aromatiques de chaque fraction, par olfaction directe, sans la présence néfaste de solvants toxiques ou malodorants. Concrètement, la confrontation directe de l'odeur portée par les fractions 37 et 38, entre des vins liquoreux de pourriture noble hautement qualitatifs et des vins blancs secs élaborés à partir des mêmes cépages montre des différences remarquables (**tableau 1**). Les fractions issues du vin de pourriture noble évoquent très clairement des arômes de fruits confits et plus particulièrement d'orange confite, descripteurs typiques des vins liquoreux de pourriture noble. À l'inverse, ces tonalités ne sont pas retrouvées lors du fractionnement des extraits de vins blancs secs. Ainsi, une analyse sensorielle par omission des fractions 37 et 38 dans le mélange rassemblant l'ensemble des fractions (1-50) permet d'évaluer l'impact de fractions spécifiques dans la perception des nuances typiques de l'arôme des vins liquoreux de pourriture noble. L'importance des fractions 37 et 38 dans la reconnaissance par les dégustateurs de tonalités aromatiques typiques de vins liquoreux a ainsi pu être mise en évidence dans l'arôme global des vins liquoreux. Ces mêmes fractions ont un rôle mineur dans les vins blancs secs. L'intérêt du fractionnement d'extraits de vins en utilisant comme solvants l'eau et l'éthanol a initialement été décrit par Ferreira et al. (1999) puis largement utilisé par Pineau (2007). Grâce à cette technique, il est possible ainsi d'isoler des fractions présentant des nuances associées à la qualité de l'arôme fruité des vins rouges (Pineau et al., 2007; Pons et al., 2008; Lytra et al., 2012; Schüttler et al., 2015) ou responsables de déviations aromatiques (Nikolantonaki & Darriet, 2011). Cette approche permet de conduire à l'identification de nouveaux composés et de progresser aussi dans la qualification olfactive des différences sensorielles entre vins en se focalisant sur des matrices moins complexes, représentées par des fractions de polarité décroissante.

### Caractérisation de composés associés à des notes de « fruits confits » dans des extraits de vins liquoreux – identification et rôle particulier d'un nouveau marqueur: 2-nonen-4-olide

Afin de caractériser, le ou les composés présents dans les fractions 37 et 38 et responsables des notes de fruits confits et d'orange, les extraits de ces fractions ont été analysés par couplage chromatographie en phase gazeuse-olfactométrie. Ainsi, en sentant les odeurs séparées par la chromatographie dans l'extrait des fractions 37 et 38, il a été possible de mettre en évidence la présence d'une zone odorante rappelant l'orange confite. L'identification des composés associés à cette zone odorante a été envisagée grâce à une technique analytique très puissante, à savoir la chromatographie en phase gazeuse multidimensionnelle couplée à l'olfactométrie et la spectrométrie de masse (MDCPG-O-SM). Concrètement, la séparation des composés associés à la zone odorante orangée, sur une deuxième colonne analytique a permis de mettre en évidence non pas une seule zone odorante rappelant l'orange mais plusieurs zones odorantes potentiellement associées à cette odeur rappelant respectivement la noix de coco (odeur de whisky lactone), des notes épicées de clou de girofle (dus à l'eugénol), ainsi qu'une note fruitée de pêche (due à la  $\gamma$ -nonalactone). Une quatrième zone odorante a aussi été établie. Elle présente des notes mentholées et fruitées et correspond à un pic chromatographique inconnu. Les analyses par spectrométrie de masse ont permis d'identifier ce composé comme étant une lactone, le 2-nonen-4-olide (**figure 1**). Les

caractéristiques sensorielles de cette lactone sont les suivantes: seuil de perception olfactive à 4,3  $\mu\text{g/L}$  en solution modèle et à 10,8  $\mu\text{g/L}$  dans un vin liquoreux qui ne présente pas de nuances de fruits confits. Le 2-nonen-4-olide présente ainsi le plus faible seuil de perception olfactive parmi les lactones identifiées jusqu'à présent dans les vins, à l'exception de la « wine lactone ». Pour des concentrations faibles (< 20  $\mu\text{g/L}$ ), le descripteur principal est fruité et mentholé, tandis que pour les teneurs élevées ( $\pm 100 \mu\text{g/L}$ ), comme avec beaucoup de lactones, les descripteurs rappellent la noix de coco et le beurre. Les teneurs de ce composé ont été déterminées dans des vins de millésimes 2001 à 2010 de la région bordelaise. En comparaison, six vins blancs secs d'appellations différentes, comme le Chablis, Entre-deux-Mers et Alsace (millésimes 2006 à 2008) ont été analysés ainsi que des vins liquoreux non typés comme par exemple des vins de Jurançon et de Pacherenc du Vic Bihl (**figure 2**).

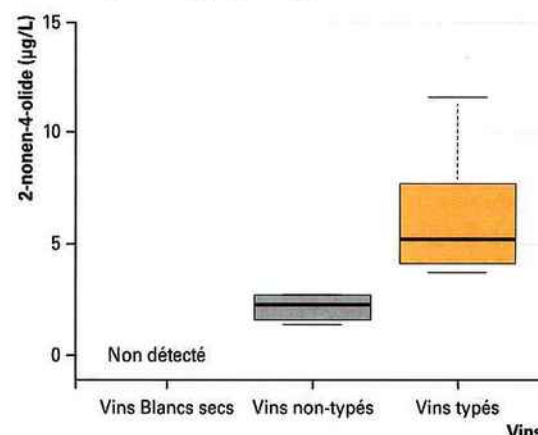
L'analyse quantitative des vins met ainsi en évidence la présence de cette lactone en teneurs plus élevées dans les vins présentant les nuances typiques les plus affirmées. En plus, il apparaît que la lactone 2-nonen-4-olide est une lactone spécifique des

vins liquoreux. Les résultats de quantification montrent en effet son absence dans les vins blancs secs.

### Mise en évidence de phénomènes d'interactions perceptives à partir de fractions d'extraits de vins liquoreux de pourriture noble

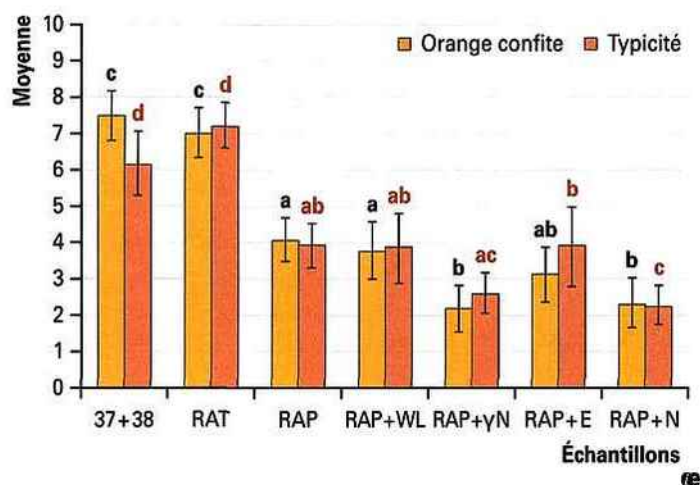
Compte tenu du fait que la perception de la zone odorante rappelant l'orange semblait associée à plusieurs composés (whisky lactone, eugénol, 2-nonen-4-olide,  $\gamma$ -nonalactone) des expériences sensorielles de recombinaison entre ces différents composés, ont été réalisées. Dans un premier temps, les expériences ont consisté à étudier l'impact sensoriel lié à l'ajout d'un seul composé d'intérêt aux concentrations dosées dans les fractions 37 et 38, dans la fraction RAP (reconstitution partielle, fractions 1 - 36 + 39 - 50), à savoir 2-nonen-4-olide, whisky lactone, eugénol,  $\gamma$ -nonalactone. Dans ces conditions, l'ajout d'un seul composé ne modifie pas de manière significative le niveau d'intensité concernant la perception des notes d'orange confite et le niveau de typicité (**figure 3**). Inversement, des valeurs élevées sont notées par le panel

■ Figure 2: Exemple de distribution en 2-nonen-4-olide ( $\mu\text{g/L}$ ) des vins liquoreux typés, non-typés et des vins blancs secs.





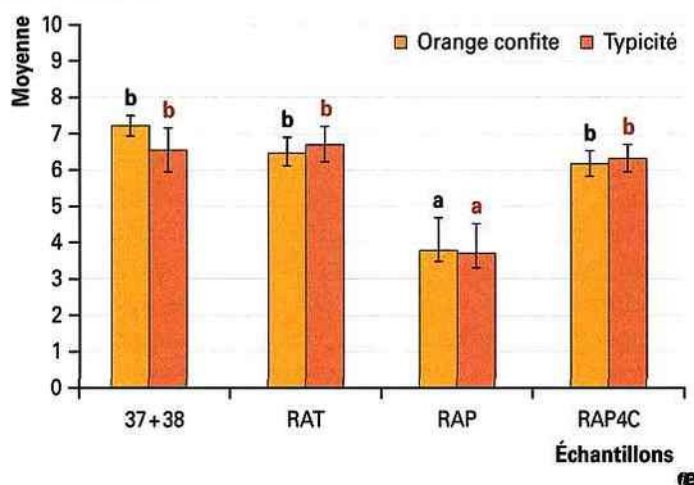
■ **Figure 3: Intensité moyenne de descripteurs d'orange confite et de typicité, notées dans le cadre des expériences de reconstitution avec l'ajout d'un seul composé.**



concernant les échantillons de la reconstitution aromatique totale (RAT) et pour la reconstitution des fractions 37 et 38 (37 + 38). Dans un second temps, les expériences sensorielles ont concerné la comparaison de l'échantillon de reconstitution aromatique partielle (RAP) réunissant l'ensemble des fractions (1-50) à

l'exception des fractions 37 et 38 avec le même échantillon (RAP) supplémenté des quatre composés d'intérêt (2-nonen-4-olide, whisky lactone, γ-nonalactone, et eugénol), associés en mélange à l'arôme d'orange confite. Dans ces conditions, les résultats des tests sensoriels indiquent une meilleure appréciation des notes

■ **Figure 4: Intensité moyenne de descripteurs d'orange confite et de typicité, notées dans le cadre des expériences de reconstitution.**



orangées (valeurs moyennes de  $6,23 \pm 0,5$  concernant le niveau de reconnaissance de l'expression d'orange confite) dans RAP complétée (RAP4C) et proches de celles retrouvées dans l'échantillon total de reconstitution (RAT) (valeur moyenne  $6,73 \pm 0,4$ ) alors que les valeurs sont beaucoup plus faibles dans l'échantillon RAP seul (valeur moyenne  $4,04 \pm 0,6$ ) (**figure 4**). Le mélange des fractions aromatiques 37 et 38 présente une valeur moyenne de  $7,43 \pm 0,1$  ce qui confirme nos premiers résultats.

Ainsi, l'association du 2-nonen-4-olide, de la γ-nonalactone et des composés du bois de chêne contribue à générer de nouvelles notes



aromatiques telles que l'arôme d'orange confite comme nous en avons initialement formulé l'hypothèse. Cette association des composés constitue à notre connaissance, la première démonstration en œnologie d'un phénomène d'accord aromatique. Ainsi, le mélange entre les 4 composés n'est pas considéré par les évaluateurs comme une perception « analytique », associée à la reconnaissance des descripteurs olfactifs de chacun des composés mais une perception « synthétique » ou accord aromatique, dans laquelle une nouvelle tonalité aromatique se crée. En outre, l'accord aromatique mis en évidence a aussi des répercussions dans l'appréciation du niveau de typicité. Ensuite, du fait de l'existence d'un gradient de typicité entre des échantillons de vins liquoreux (millésimes 2001-2010), des corrélations ont été recherchées par rapport à l'appréciation du niveau d'intensité d'arôme d'orange confite dans ces mêmes échantillons (Test de Spearman). Les résultats révèlent une corrélation significative ( $p < 0,01$ ) entre les intensités moyennes d'arôme d'orange confite et le niveau de typicité des échantillons (figure 5).

Ainsi, en complément de travaux préalables (Sarrazin, 2007) concernant la contribution de différentes familles chimiques à l'arôme des vins liquoreux de pourriture noble thiols (notes d'agrumes), aldéhydes (notes miellées), furanones (notes de sucre cuit, caramel), à partir de travaux menés sur des fractions d'extraits de vins, les résultats obtenus contribuent à démontrer l'intérêt de lactones, provenant soit du vin soit du bois de chêne, dans les nuances orangées caractéristiques des vins liquoreux de pourriture noble ainsi que dans le niveau de typicité. Les lactones de chêne sont des composés aromatiques actifs dans de nombreux fruits (Gatfield et Sommer, 1993). La force du caractère fruité du Cabernet Sauvignon a été qualifiée comme fortement associée à la concentration des lactones de bois de chêne et de l'eugénol (Spillman et al., 2004). Par ailleurs, Jarauta et al. (2006) ont souligné les propriétés additives de lactones en mélange dans la perception sensorielle. Il est aussi intéressant de faire le lien entre ces travaux et les observations du parfumeur Jean-Claude Ellena, notant que le mélange d'un composé rappelant la noix de coco avec un composé rappelant la menthe conduit à la perception d'une odeur de figue (Le Temps, 26 septembre 2007). Dans ces études, un autre facteur semblant influencer la discrimination, la généralisation et la reconnaissance du mélange, est la proportion quantitative des composants (Stamatopoulos, 2013). Ainsi, la contribution importante des lactones, en mélange à l'odeur d'orange confite, est restreinte lorsque le niveau de concentration d'un des composés est plus faible. Ces phénomènes doivent avoir une incidence dans l'arôme des vins pour renforcer une perception analytique ou favoriser un accord aromatique associé à une perception synthétique mais nous ne pouvons qu'en formuler l'hypothèse. Enfin, l'importance de l'arôme d'orange confite dans l'appréciation de la typicité des vins liquoreux de pourriture noble a été mise en évidence. La corrélation significative entre l'arôme d'orange confite et la typicité montre le rôle de cette nuance aromatique particulière dans les vins.

## Conclusion

Nos travaux se situent en continuité de ceux de Sarrazin (2007) qui avait mis en évidence l'existence d'un espace sensoriel propre aux vins liquoreux de Bordeaux par rapport à d'autres vins liquoreux de pourriture noble puis identifié et dosé des composants d'intérêt dans l'arôme de ces vins. Cependant, ces travaux n'avaient pas pu aboutir dans l'interprétation des nuances aromatiques des fruits confits, en particulier d'orange confite. D'abord il a été possible

d'associer à certaines nuances de fruits confits, en particulier d'orange confite, l'importance de composés du bois de chêne, du whisky lactone, l'eugénol et des composés associés à la botrytisation, la  $\gamma$ -nonalactone et le 2-nonen-4-olide qui font partie de la famille chimique des lactones. Le 2-nonen-4-olide, nouvellement identifié est bien détecté dans certains vins liquoreux de pourriture noble mais ne l'est

pas dans des vins blancs secs. Maintenant, les implications sur la qualité aromatique des vins liquoreux liées aux modalités de l'emploi du bois et des pratiques de l'élevage, doivent être approfondies. ■

**NDLR :** Les références bibliographiques concernant cet article sont disponibles sur simple demande auprès de la Revue des Œnologues.

- Par courrier : joindre une enveloppe affranchie, avec les références de l'article  
- Sur internet : [www.oeno.tm.fr](http://www.oeno.tm.fr)

■ Figure 5: Analyse de la corrélation entre le niveau de la typicité des vins liquoreux de pourriture noble et l'intensité de l'arôme d'orange confite.

