

Approche analytique de l'évaluation des modifications organoleptiques des vins associés au développement de *Plasmopara Viticola* sur baies.

Alexandre Pons^{a,b}, Nadia Mouakka^b, Laurent Deliere^c, Jean Christophe Crachereau^d, Ludivine Davidou^d, Pierre Sauris^c, Pascal Guilbault^d, Philippe Darriet^b

^a Seguin Moreau France, Z.I. Merpins, B.P. 94, 16103 Cognac, France

^b Université Bordeaux, ISVV, EA 4577, Unité de recherche OENOLOGIE, F-33882 Villenave d'Ornon, France

^c INRA, UMR1065 SAVE, F-33883 Villenave d'Ornon

^d Chambre d'Agriculture de la Gironde, 33295 Blanquefort

Mots clés : Arômes, *Plasmopara Viticola*, Défaut, Identification

1. INTRODUCTION

Depuis l'introduction en France des maladies d'origine américaine, il n'est pas envisageable de produire du raisin sans prendre en compte l'état sanitaire de la vendange. Les dégâts causés par les agents pathogènes tel que le mildiou (*Plasmopara viticola*) peuvent être très préjudiciables tant au niveau quantitatif que qualitatif. A ce sujet, sur feuilles, on connaît l'effet d'ordre qualitatif sur la maturité de la récolte lorsque les défoliations qu'il génère sont précoces et importantes. Par contre, l'impact qualitatif de la présence de mildiou en faciès Rot Brun sur l'arôme des raisins rouges et des vins issus de leurs vinifications n'a jamais été étudié. Des travaux préliminaires réalisés par la chambre d'agriculture de la Gironde ont permis d'associer la présence de baies infectées et desséchées sous l'action du pathogène, à un mélange d'odeurs caractéristiques rappelant à la fois un caractère végétal telles que le lierre, le poivron voire le géranium pour certains dégustateurs et également une odeur intense de fruit à chair blanche cuit tel que la pêche cuite.

La nature exacte du ou des composés à l'origine de ces nuances aromatiques dans les vins rouges n'est pas connue. Le travail présenté propose une première étape dans l'identification des principaux composés volatils impliqués dans ces odeurs fruits-cuits-végétales.

2. MATERIELS ET METHODES

Origine des vins. Les vins issus du millésime 2009 ont été élaborés par la CA33. Ils proviennent exclusivement de la minivinification de 60 kg de raisins de Merlot atteints en partie par le rot brun additionnés en proportions croissantes à des raisins sains. L'incorporation fut effectuée en % de baies atteintes par grappe.

Origine des raisins et des moûts. Au cours des expériences réalisées au laboratoire, les raisins contaminés par *Plasmopara viticola* proviennent exclusivement de raisins de Merlot récoltés en septembre 2011. Le moût utilisé pour les microvinifications au laboratoire est un mout de merlot (2011) et un milieu synthétique de composition proche du mout naturel. La souche de levure *S. cerevisiae* utilisée est la FX10 (Société Laffort, France).

Procédure d'extraction. L'extraction des composés volatils du vin pour l'analyse en GC-O s'effectue par extraction liquide/liquide (CH_2Cl_2) à partir de 150 mL de vin. On procède à trois extractions consécutives par 10/5/5 mL (v/v/v) de solvant sous agitation magnétique. L'extrait organique séché est ensuite concentré sous reflux d'azote jusqu'à 500 μL .

Analyse en chromatographie gazeuse couplée à l'olfactométrie. L'analyse par GC-O est réalisée à partir du couplage de la chromatographie en phase gazeuse (Hewlett Packard 5890, Agilent Technologies) et de l'olfactométrie (système ODO-1, SGE). 2 μL de l'extrait

organique sont injectés à 230 °C puis séparés sur une colonne polaire (BP20, SGE) ou apolaire (BPX5, SGE).

Analyse en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Le système chromatographique comprend un chromatographe en phase gazeuse Varian couplé à un spectromètre de masse de type trappe ionique (Varian 400 GC-MS/MS). La quantification des composés volatils est réalisée par SPME. Les conditions d'extraction ainsi que les conditions chromatographiques sont similaires à celles décrites dans [1]. Brièvement, la colonne utilisée est une colonne capillaire BP 20 (100% Polyéthylène glycol, 50m*0.22mm I.D.*0.5µm, SGE). Les ions suivants sont utilisés pour la quantification de la γ -nonalactone (EI, m/z 85) et de l'IBMP (CI_{MeOH} m/z 167).

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Rôle du métabolisme levurien sur la révélation des odeurs fruits cuits-végétales des vins rouges

En guise de travail préliminaire nous nous sommes intéressés à l'origine de ces nuances fruits cuits-végétales. Pour ce faire, nous avons étudié la présence de ces odeurs à l'issu ou non de la fermentation alcoolique en présence ou non de raisins infectés par le Rot Brun. Pour cela, 9 g de baies infectées ont été supplémentées à deux milieux (Tableau 1). La dégustation des modalités montre que le caractère végétal est déjà présent dans le mout (-FA + baies) après 5 jours de macération alors que le caractère fruit cuit n'est pas détecté à ce stade. Ce dernier ne se retrouve que dans les vins à l'issu de la fermentation alcoolique. Il semble également que le caractère végétal soit plus intense dans le vin que dans le mout. Ainsi, le métabolisme levurien pourrait jouer un rôle majeur dans la formation des nuances fruits cuits des vins issus de raisins infectés par le Rot Brun. Ainsi, deux origines distinctes semblent expliquer la présence de ce mélange d'odeurs dans les vins.

Tableau 1: Evaluation sensorielle de l'effet de la macération en phase aqueuse et de la fermentation alcoolique sur l'apparition des odeurs végétales et fruits cuits.

	Modalités	Descripteurs	
		Fruits cuits	Végétal
Milieu Synthétique	+ FA	-	-
	- FA + Baies	-	+
	+ FA + Baies	+	+
Mout	+ FA	-	-
	- FA + Baies	-	+
	+ FA + Baies	+	+

3.2 Mise en évidence des zones odorantes fruits cuits-végétales par GC-O

Nous avons analysé par GC-O plusieurs extraits organiques de vins marqués par des odeurs fruit cuits-végétales et issus de la vinification de raisins infectés par le rot brun. De nombreuses zones odorantes rappelant l'odeur du fruit cuit ou plutôt des odeurs herbacées-végétales ont été détectées. Afin de mettre en évidence celles qui sont associées à la présence de baies infectées par le Rot Brun nous avons microvinifié au laboratoire, deux mouts synthétiques supplémentés ou non de 9 g de baies infectées. Une fois la fermentation alcoolique achevée les mouts ont été centrifugés, extraits puis analysés par GC-O. L'analyse des aromagrammes obtenus révèle que 16 ZO correspondent aux odeurs recherchées. Ce travail exploratoire a été réalisé à la fois sur colonne polaire (BP20) et apolaire (BPX5). Au final, seulement 6 ZO semblent systématiquement caractéristiques des vins marqués par des odeurs fruits-cuits végétales. L'une d'entre elles évoque la noix de coco et la pêche cuite ; elle

a été clairement identifiée à la γ -nonalactone (IRL_{polaire} 2168). Une autre rappelant le lierre a été identifiée à l'IBMP (IRL_{polaire} 1552).

3.3 Incidence de l'addition de baies infectées à un mout sur les teneurs en γ -nonalactone et en IBMP des vins

Lors d'une expérience au laboratoire sept niveaux de concentrations de baies infectées par le Rot Brun ont été appliquées à un mout synthétique. A l'issue de la fermentation alcoolique les échantillons ont été dégustés (Tableau 2) et analysés. Les échantillons sont jugés globalement différents par les dégustateurs ($p < 0.1\%$). Par conséquent, nous montrons qu'en conditions contrôlées, l'addition de baies atteintes par le Rot Brun induit la formation de nuances fruits cuits-végétales caractérisées par des indices aromatiques élevés à la fois de l'IBMP et de la γ -nonalactone (Tableau 3).

La mise en place d'un protocole expérimental en champ nous a permis de réaliser les minivinifications de plusieurs lots constitués de grappes de raisins présentant des intensités d'attaque croissantes ; dans des proportions proches de celles rencontrées au vignoble. Nous montrons que la γ -nonalactone est affectée de façon importante par leurs présences (Tableau 4). Elle est très bien corrélée à la quantité de baies infectées présente dans le mout. Dès 2 % de baies infectées, sa teneur dans les vins est plus importante que dans la modalité témoin. Dès 5 % sa teneur dépasse son seuil de perception (27 $\mu\text{g/L}$). Son origine exacte demeure à ce jour incertaine.

Tableau 2 : Classement des vins selon l'intensité du caractère fruit cuit-végétal.

	Modalités (g / 75 mL) et Somme des rangs*							L'	L' critique	p
	0	1	2	5	8	10	15			
Vin Modèle	29 ^a	32 ^{ab}	40 ^b	53 ^c	67 ^d	85 ^e	86 ^e	9,04	2,32	< 0,1 %

*Application du test de Page puis Mann Whitney

Tableau 3 : Evolution de l'indice aromatique de la γ -nonalactone et l'IBMP dans les vins issus de la fermentation d'un mout modèle en présence de quantités croissantes de baies infectées par le rot brun.

	Seuils de perception	Modalités (g / 75 mL) et Indice aromatique							
		0	1	2	5	8	10	15	
γ -nonalactone	27 $\mu\text{g/L}$	<1	1,1	1,9	3,6	4,2	4,9	5,5	
IBMP	16 ng/L	<1	<1	<1	<1	1,1	1,3	1,8	

Tableau 4 : Evolution de la teneur en γ -nonalactone des vins issus de la minivinification de raisins infectés par le rot brun.

	Modalités (% de baies infectées)					
	0	2	5	10	15	20
γ -nonalactone	2,9	14,1	38,4	49,9	61,8	84,1

Référence

1. A. Pons, V. Lavigne, *et al.*, Journal of Chromatography A 1218 (2011) 7023.