

## Journée académique

# L'ŒNOLOGIE, UNE SCIENCE AU SERVICE DU GOÛT DU VIN



**Axel Marchal**

[axel.marchal@u-bordeaux.fr](mailto:axel.marchal@u-bordeaux.fr)  
IECB  
13 juin 2023

# L'ŒNOLOGIE, UNE SCIENCE AU SERVICE DU VIN

« *Le vin est une liqueur qui se fait avec le fruit de la vigne* »

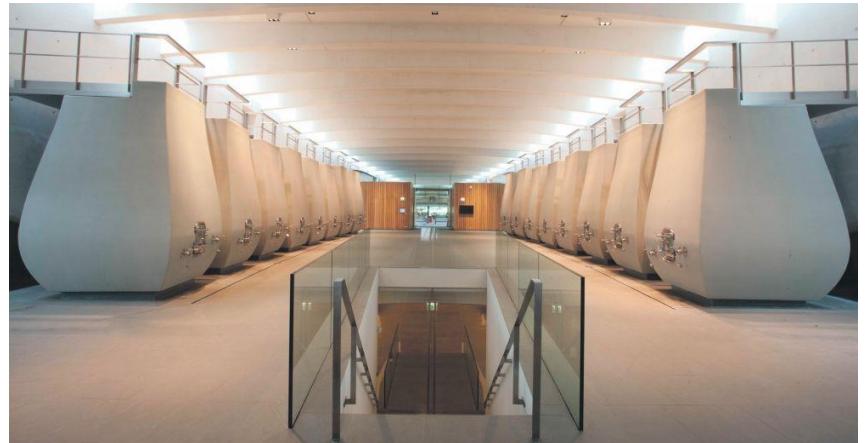
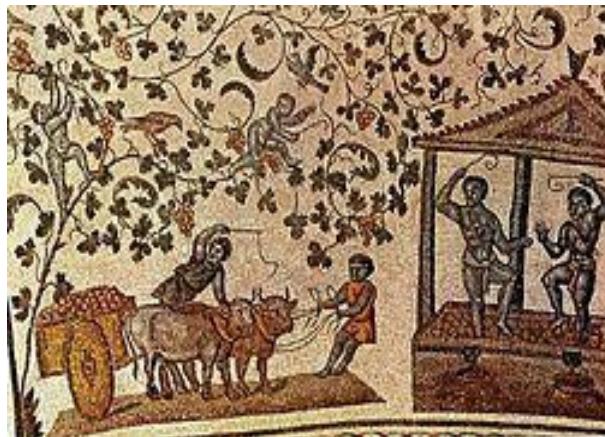
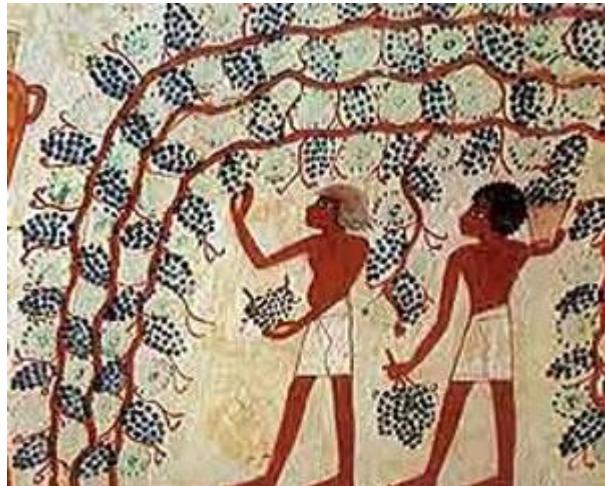
J. A. Brillat-Savarin



*Bacchus adolescent*, Le Caravage

# L'ŒNOLOGIE, UNE SCIENCE AU SERVICE DU VIN

Le vin, issu de la fermentation du raisin, est une production humaine



# L'ŒNOLOGIE, UNE SCIENCE AU SERVICE DU VIN

« Il n'existe pas de grands vignobles prédestinés, il n'y a que des entêtements de civilisation »

Pierre Veilletet



Vallée du Douro, Portugal



Colline de l'Hermitage, France

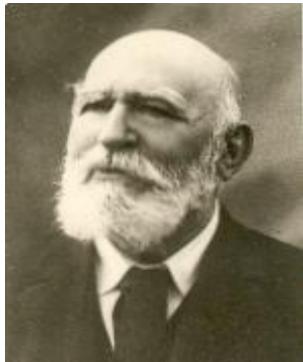
Quand la vigne est facile à cultiver, le vin est souvent ennuyant à déguster !

# L'ŒNOLOGIE, UNE SCIENCE AU SERVICE DU VIN

- Naissance et définition de l'œnologie



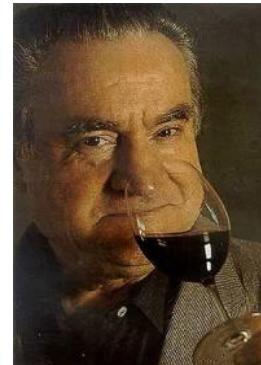
- Formation d'une école bordelaise d'œnologie



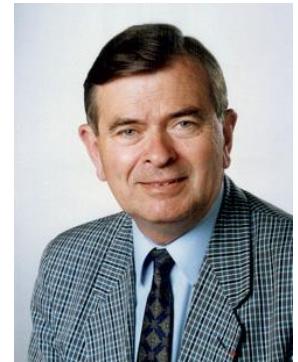
*U. Gayon*



*J. Ribéreau-Gayon*



*E. Peynaud*



*P. Ribéreau-Gayon*

# L'ŒNOLOGIE, UNE SCIENCE AU SERVICE DU VIN



Composition  
chimique



Perception  
sensorielle

Plaisir des  
consommateurs

« Seule, dans le règne végétal, la vigne nous rend intelligible  
ce qu'est la véritable saveur de la terre »

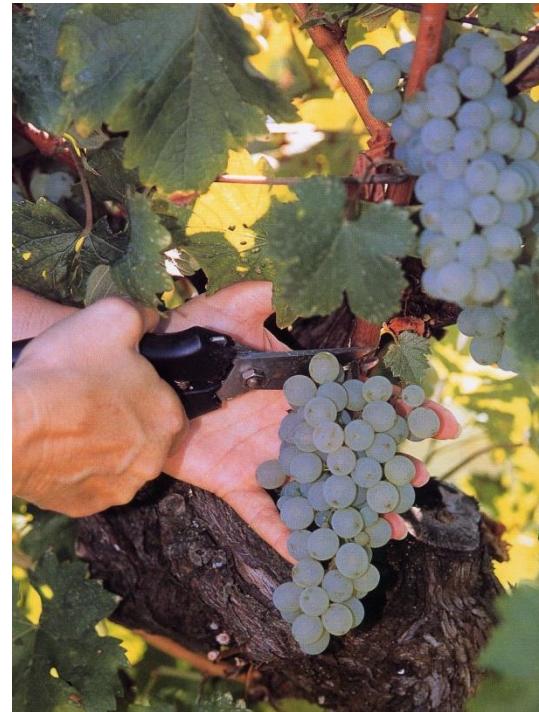
Colette

# PAS D'ARÔMES, PAS DE TYPICITÉ !



La complexité est l'antidote à la lassitude

# RECHERCHES SUR LES ARÔMES DU SAUVIGNON BLANC ET LEURS PRÉCURSEURS



Pr. Denis Dubourdieu

Pr. Ph. Darriet, T. Tominaga, C. Peyrot des Gachons

X. Choné, C. Thibon, E. Sarrazin

# LES DESCRIPTEURS DE L'ARÔME DES VINS DE SAUVIGNON BLANC

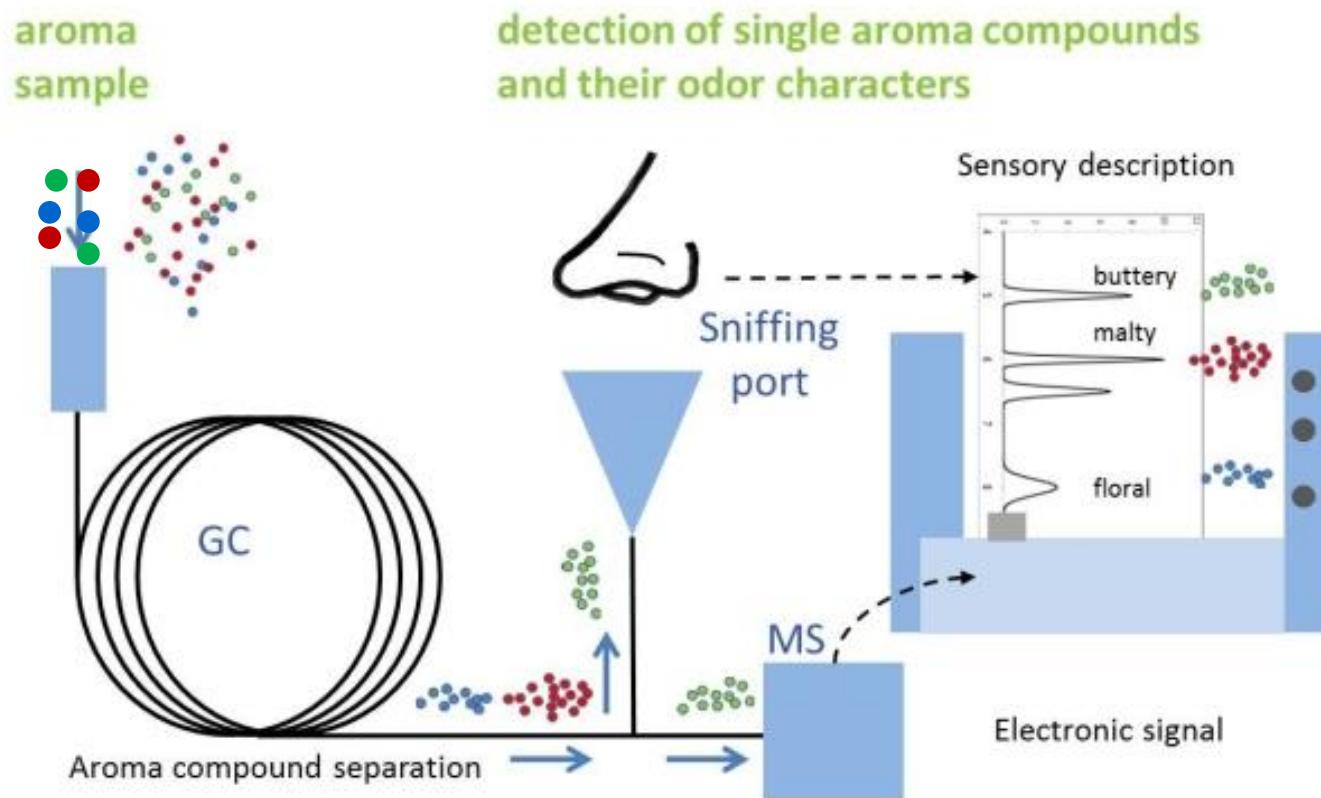
- Buis, genêt, eucalyptus, bourgeon de cassis
- Rhubarbe, feuille de tomate, fleur et bois d'acacia
- Pamplemousse, fruit de la passion, goyave
- Fumée, viande grillée
- Truffe



## L'ARÔME DU VIN

- Dans un verre de vin il y a des milliers de composés aromatiques
- Leur teneur peut varier d'un rapport 1 à 1 milliard
- Certains composés présents à l'état de traces peuvent jouer un rôle majeur dans l'arôme des vins

# ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE À L'OLFACTOGRAPHIE



# ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE À L'OLFACTOGRAPHIE



# CONTRIBUTION DES THIOLS VOLATILS À L'ARÔME VARIÉTAL DES VINS DE SAUVIGNON BLANC

Composés	Descripteurs	Seuil de détection ( $10^{-9}$ g/L)*	Concentrations dans les vins ( $10^{-9}$ g/L)
4-méthyl-4-sulfanylpentan-2-one	Buis - Genêt	0,8	0 - 40
4-méthyl-4-sulfanylpentan-2-ol	Zeste de citron	55	0 - 70
3-sulfanylhexanol	Fruit de la passion	60	100 - 3500
Acétate de 3-sulfanylhexyle	Buis - Genêt	4,2	0 - 800

\* Seuils de détection déterminés en solution modèle

# ORIGINE DES THIOLS VOLATILS

Moût peu aromatique

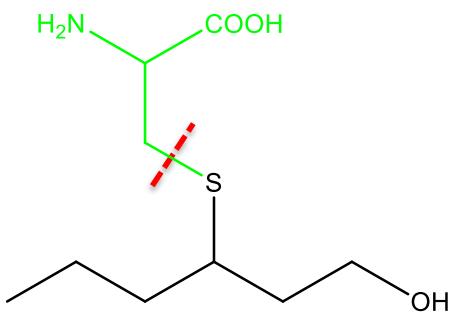


Levure  
Fermentation

Arôme des vins de Sauvignon

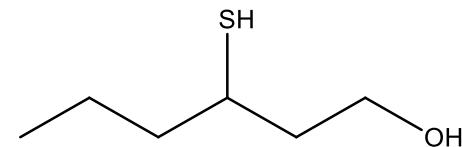


Précursseur



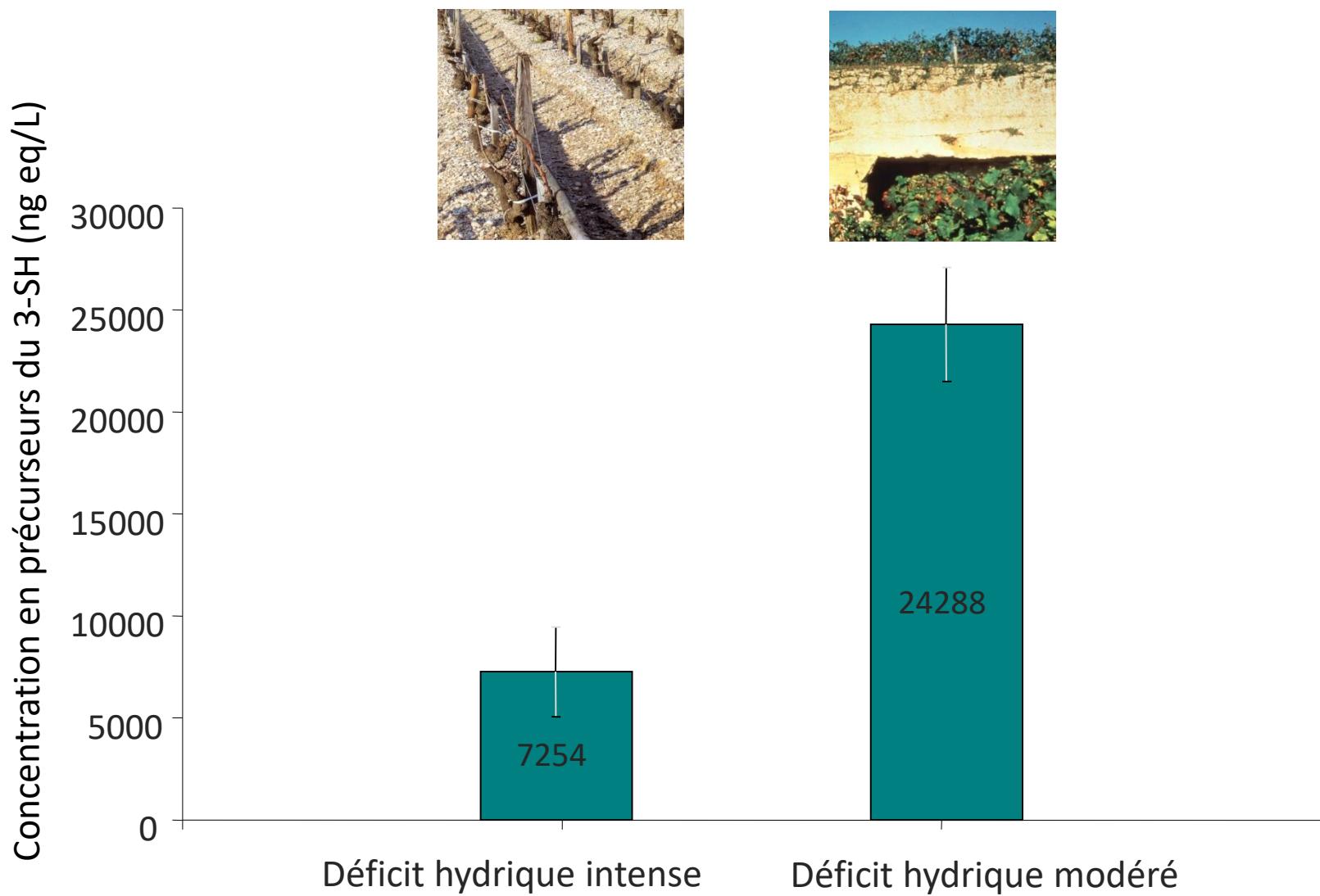
$\alpha,\beta$ -élimination  
 $\beta$ -lyase

Thiols volatils



Levures : rôle clef dans la révélation de l'arôme du Sauvignon  
Les précurseurs du moût sont responsables du potentiel aromatique des vins

# INFLUENCE DU TYPE DE SOL SUR LES TENEURS EN PRÉCURSEURS DE 3-SH DU MOÛT



# RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS IMPLIQUÉS DANS LA TYPICITÉ AROMATIQUE DES VINS DE CHARDONNAY DE BOURGOGNE



M. Gammacurta, J. Gros, V. Lavigne, P. Peixoto, Pr. S. Quideau,  
Pr. P. Darriet et A. Marchal

# LA TYPICITÉ AROMATIQUE DES VINS DE CHARDONNAY DE BOURGOGNE

Chardonnay : 2<sup>ème</sup> cépage blanc le plus planté au monde

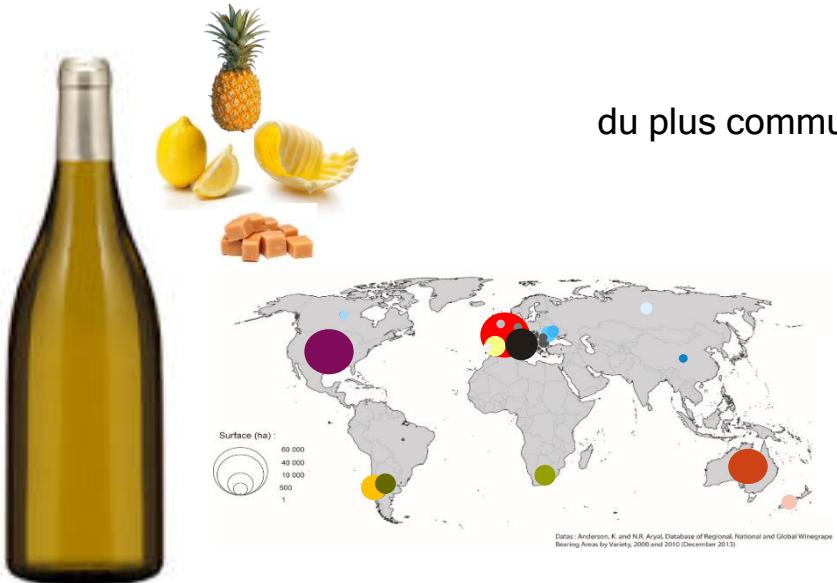


Datas : Anderson, K. and N.R. Aryal, Database of Regional, National and Global Winegrape Bearing Areas by Variety, 2000 and 2010 (December 2013)

# LA TYPICITÉ AROMATIQUE DES VINS DE CHARDONNAY DE BOURGOGNE

CHARDONNAY : 2<sup>ÈME</sup> CÉPAGE BLANC LE PLUS PLANTÉ AU MONDE

→ DES STYLES DE VINS TRÈS DIVERSIFIÉS

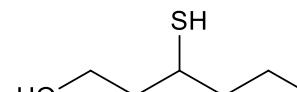
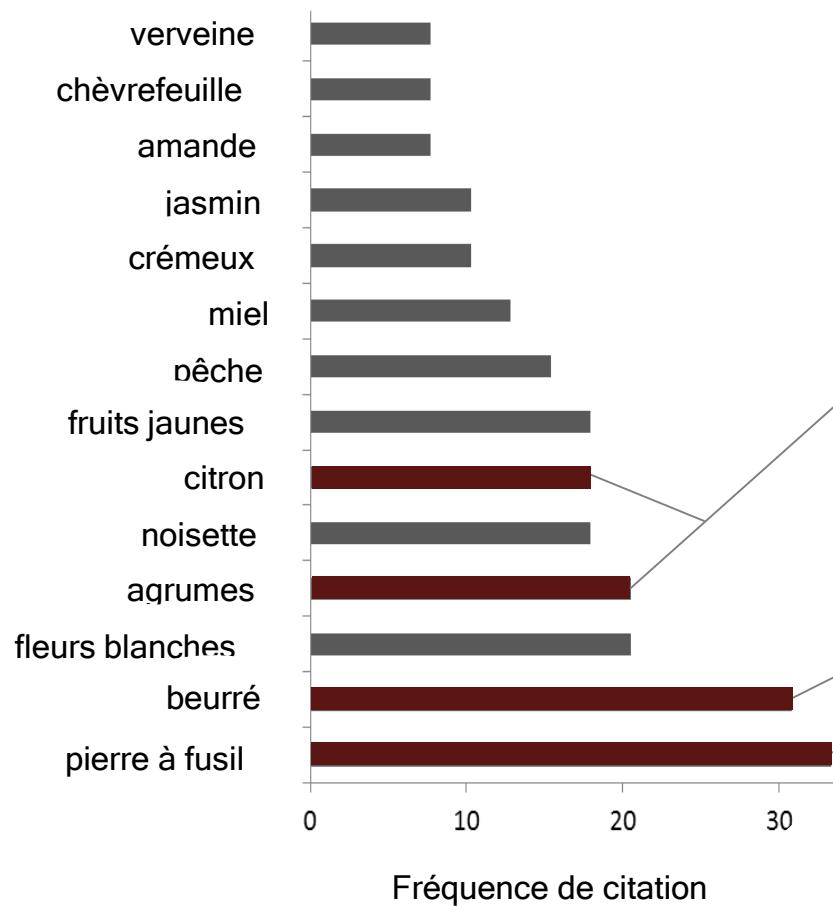


du plus commun.... au plus complexe



# LA TYPICITÉ AROMATIQUE DES VINS DE CHARDONNAY DE BOURGOGNE

## ETUDE PRÉLIMINAIRE DE L'ARÔME DES VINS DE CHARDONNAY DE BOURGOGNE



3-sulfanylhexanol



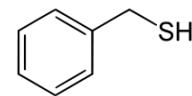
Capone *et al.*, 2018



diacétyle



De Revel et Bertrand, 1994



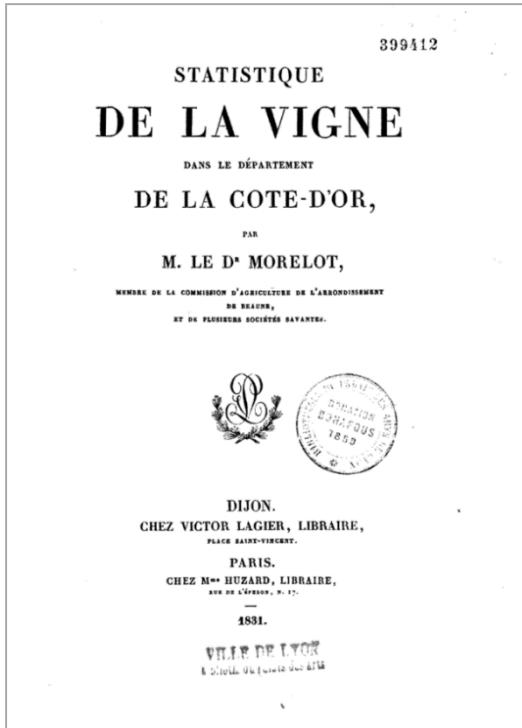
benzéneméthanethiol



Tominaga *et al.*, 2003

# ORIGINE MOLÉCULAIRE DE L'ARÔME DE NOISETTE DES VINS DE CHARDONNAY

## L'ARÔME DE NOISETTE : BIEN PERÇU MAIS MAL EXPLIQUÉ



8 DE LA NATURE DU SOL.  
Blagny est entouré de plusieurs centaines d'ouvrées de vignes qui ne produisent que des vins blancs viés, légers, agréables au goût et qui vont de pair avec les Mursault de première qualité <sup>1</sup>. Au bas de Blagny on trouve le clos Vaillon, dont le vin rouge est très estimé, et qui approche, pour les qualités, des meilleurs vins de notre côté. Mursault doit son antique réputation à ses vins blancs. Un goût particulier, qui ressemble à celui de la noisette, suffit pour les distinguer. On peut y ajouter encore une franchise et une finesse exquises. Les climats de Mursault, qu'on doit mettre en première ligne, sont les Perrières (6 hectares), la Goutte-d'Or (3 hectares), les Charmes, les Genêtrières, etc. <sup>2</sup>. Ce village, ainsi que celui de Puligny, sont très renommés pour leurs excellents vins ordinaires, vulgairement appelés *passe-tout-grain*. Ces vins proviennent de plants moitié noirs, moitié gamay, et plus encore de la nature du sol. Comme les vignes qui les produisent sont presqu'en plaine, je n'en parle que comme objet à noter, n'entrant pas dans les considérations qui font ici le sujet de notre examen. La vérité du principe que j'ai avancé, que la décomposition d'une roche de même nature, devait donner des produits identiques, me paraît évidemment prouvée par l'examen de la roche qui constitue le coteau de Puligny.

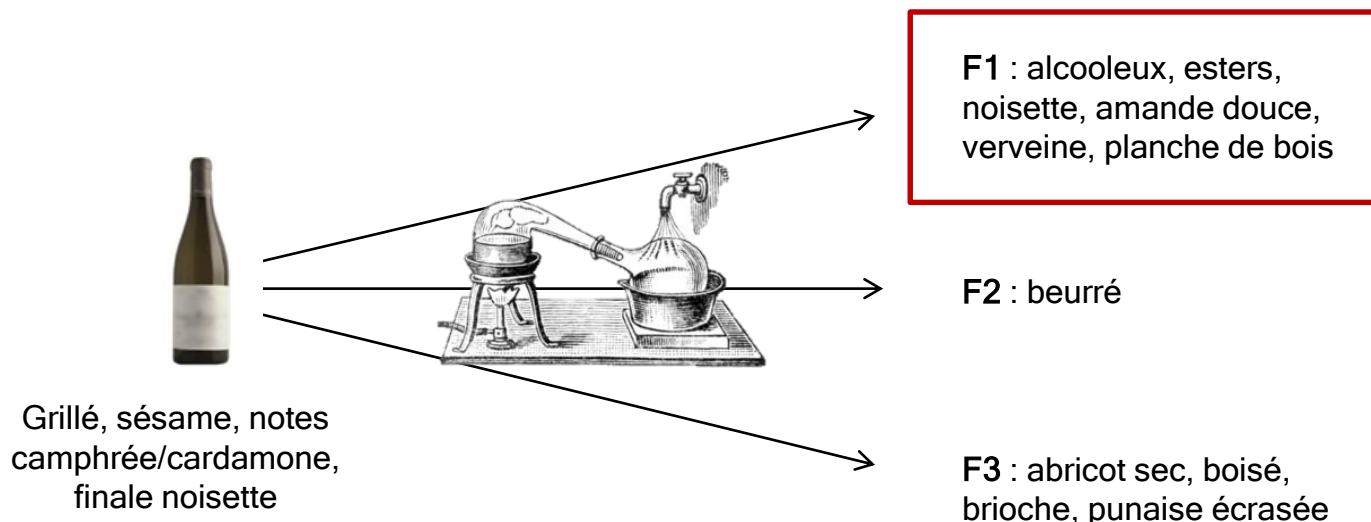
<sup>1</sup> Le plateau de la montagne de Blagny est couvert de plantes aromatiques, parmi lesquelles on recherche la petite sauge (*Selinum officinale L.*), qui y croît en abondance. Cette plante est très employée par les habitans des villages voisins contre l'anorexie, l'amenorrhée et les fièvres intermittentes d'automne.  
<sup>2</sup> Mursault occupe la place où était jadis une forêt nommée *Morus sultana*. Au sommet de la montagne qui domine le village, il existait un château fort, ou d'autres constructions qui portaient le nom de Montmeillan. *Mons eminetz*. À peine en trouvait-on quelques vestiges.

« *Meursault doit son antique réputation à ses vins blancs. Un goût particulier, qui ressemble à celui de la noisette, suffit pour les distinguer.* »

# ORIGINE MOLÉCULAIRE DE L'ARÔME DE NOISETTE DES VINS DE CHARDONNAY

## EXTRACTION DES COMPOSÉS VOLATILS PAR DISTILLATION SOUS VIDE

- ◆ Sélection des vins de Chardonnay par des tests de catégorisation
- ◆ Constitution d'extraits fidèles par distillation sous vide



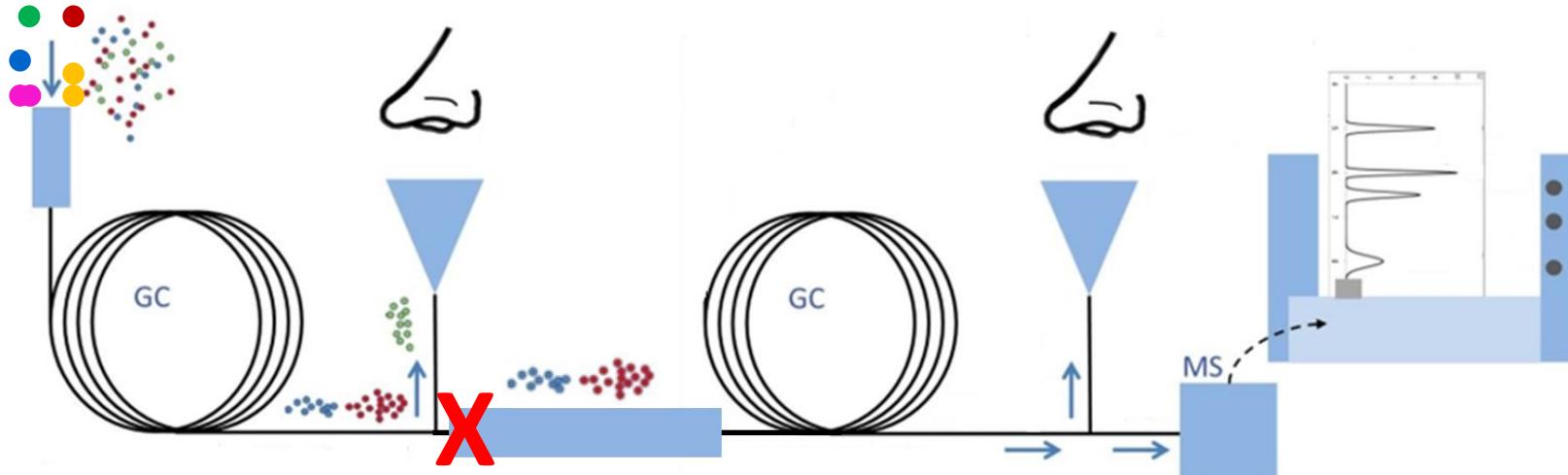
# ORIGINE MOLÉCULAIRE DE L'ARÔME DE NOISETTE DES VINS DE CHARDONNAY

## RECHERCHE DE COMPOSÉS À L'ODEUR DE NOISETTE PAR MDGC-O-MS



F1 : alcooleux, noisette, esters, amande douce, verveine, planche de bois

## CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE BIDIMENSIONNELLE COUPLÉE À L'OLFACTOGRAPHIE



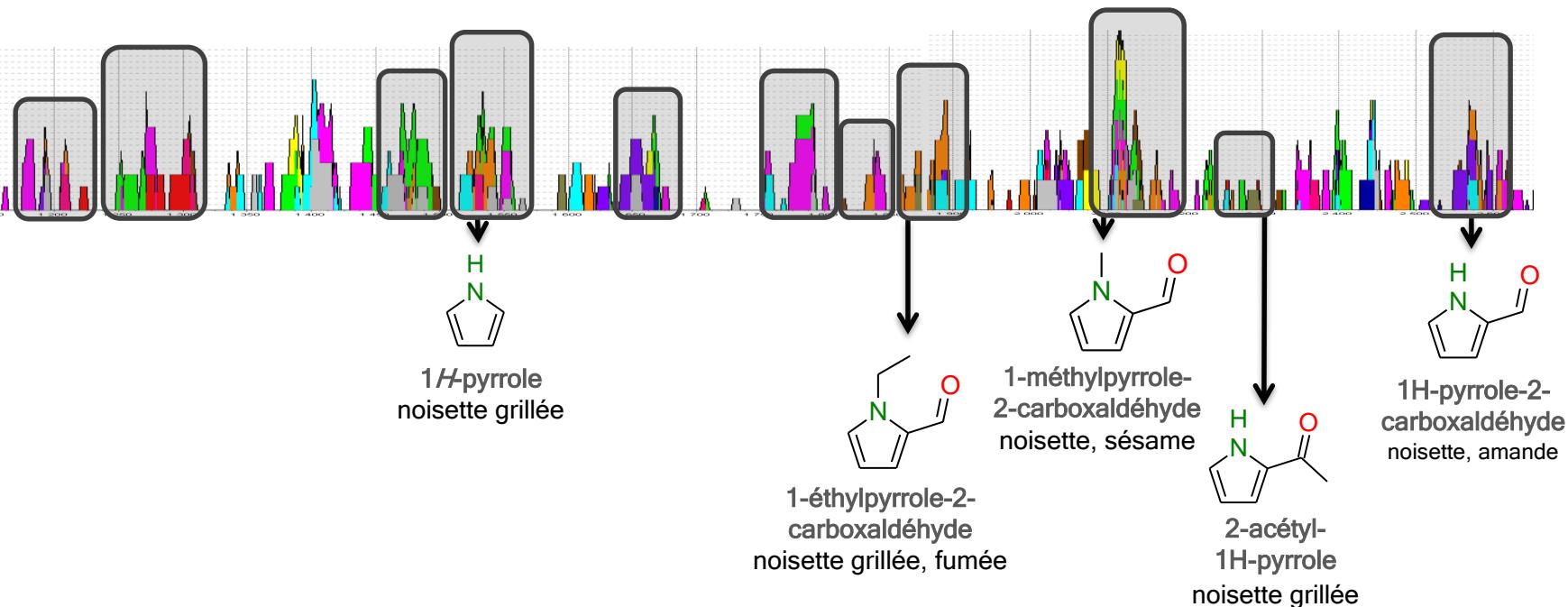
# ORIGINE MOLÉCULAIRE DE L'ARÔME DE NOISETTE DES VINS DE CHARDONNAY

## RECHERCHE DE COMPOSÉS À L'ODEUR DE NOISETTE PAR MDGC-O-MS



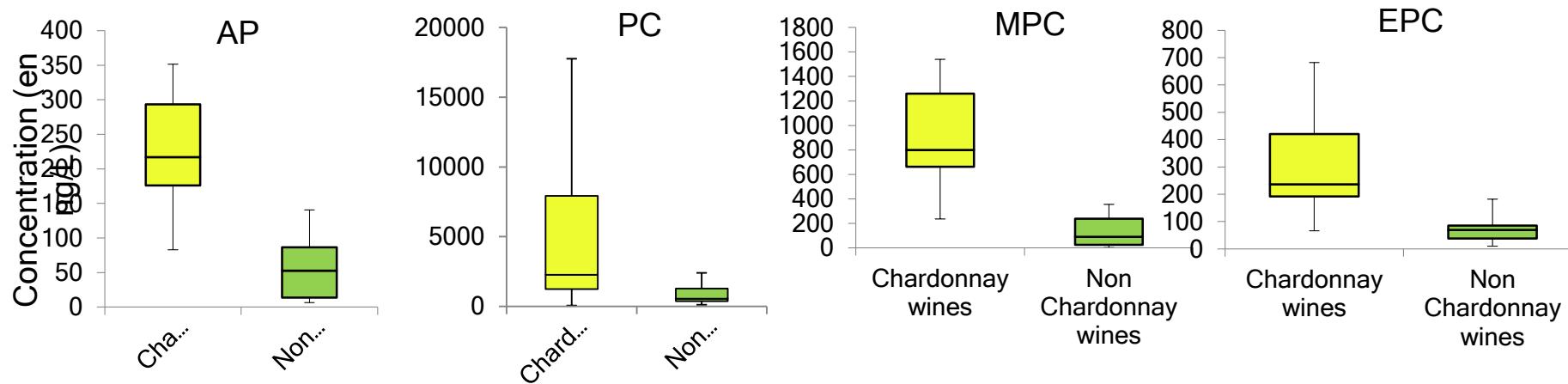
F1 : alcooleux, noisette, esters, amande douce, verveine, planche de bois

## CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE BIDIMENSIONNELLE COUPLÉE À L'OLFACTOGRAPHIE



# ORIGINE MOLÉCULAIRE DE L'ARÔME DE NOISETTE DES VINS DE CHARDONNAY

## QUANTIFICATION ET CARACTÉRISATION SENSORIELLE DES PYRROLES DANS DES VINS

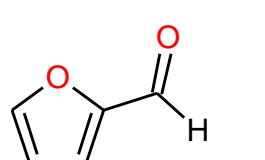


Composé@	Descripteur	Seuil de détection (mg/L)	
		Solution modèle	Vin blanc
AP	Noisette grille	94,1	126
PC	Noisette, amande	3,2	7,9
EPC	Noisette grillée, fumée	0,7	1,2
MPC	Noisette, sesame	13,6	19,6

▶ Les teneurs en pyrroles sont significativement supérieures dans les vins de Chardonnay, mais nettement inférieures au seuil de détection olfactive

# ORIGINE MOLÉCULAIRE DE L'ARÔME DE NOISETTE DES VINS DE CHARDONNAY

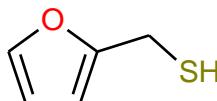
## RECHERCHE DE DÉRIVÉS MÉTHANETHIOL DES PYRROLES CARBOXALDÉHYDES



Furfural

Seuil de détection : 20 mg/L

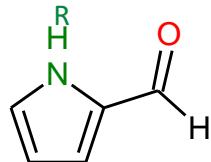
fermentation/  
élevage sur lies



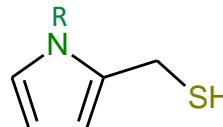
Furane-2-méthanethiol

Seuil de détection : 0,0000004 mg/L

Gain de pouvoir odorant  
d'un facteur  $10^7$



Pyrrole-2-carboxaldéhyde

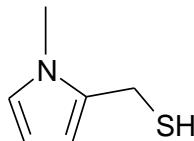


Pyrrole-2-méthanethiol

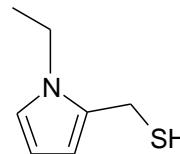
Boidron et al., 1988 ; Chatonnet et al., 1992b  
Chatonnet, 1995 : Tominaga et al., 2000

# ORIGINE MOLÉCULAIRE DE L'ARÔME DE NOISETTE DES VINS DE CHARDONNAY

## IDENTIFICATION DES THIOPYRROLES ET CARACTÉRISATION SENSORIELLE



1-méthylpyrrole-2-méthanethiol



1-éthylpyrrole-2-méthanethiol

Arôme

amande grillée, noisette verte

noisette grillée

Présence dans  
les vins GC-MS/MS



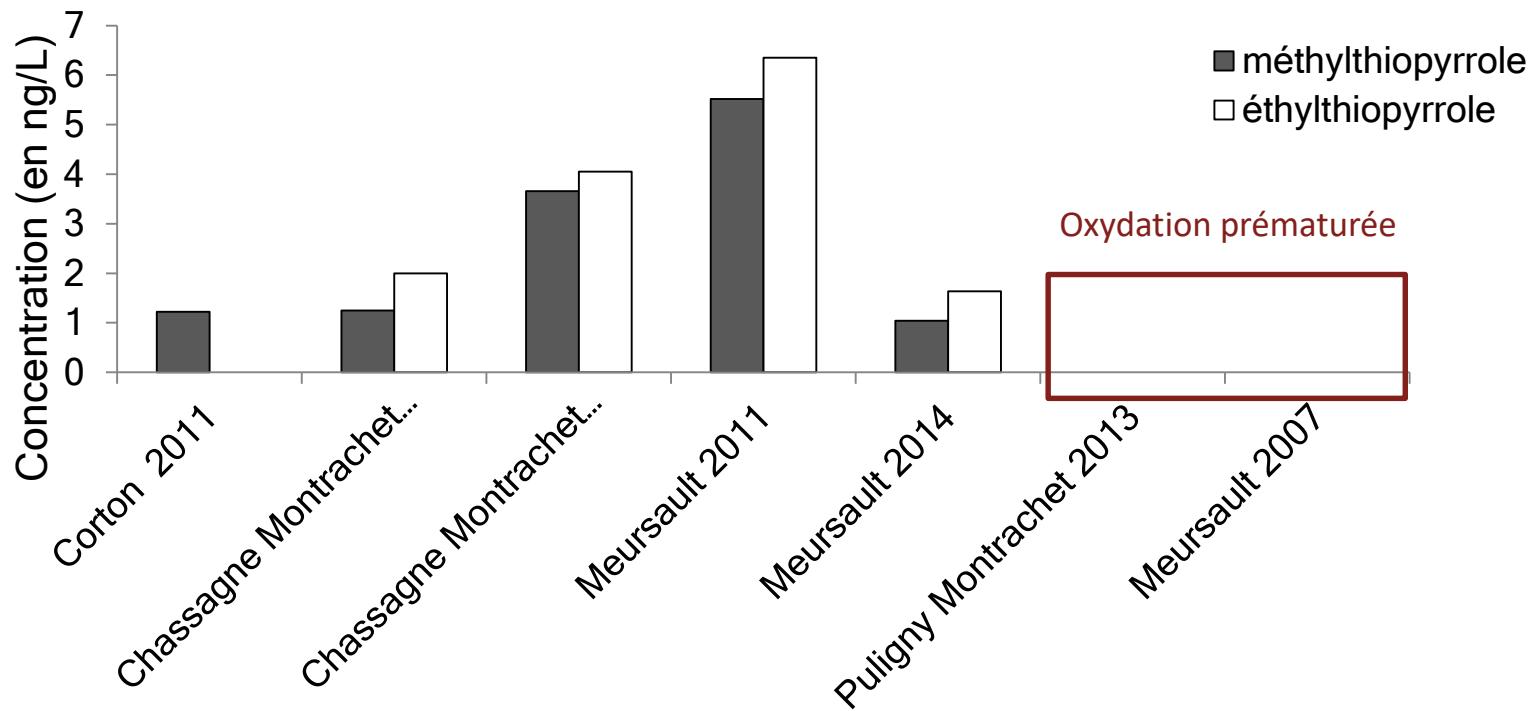
Seuil de  
détectio

0,7 ng/L

1,4 ng/L

# ORIGINE MOLÉCULAIRE DE L'ARÔME DE NOISETTE DES VINS DE CHARDONNAY

## QUANTIFICATION DES THIOPYRROLES DANS DES VINS DE CHARDONNAY DE BOURGOGNE



- ▶ Les thiopyrroles sont quantifiés à des teneurs supérieures à leur seuil de détection dans des vins blancs typés

# RECHERCHES SUR LES DÉTERMINANTS MOLÉCULAIRES DU GOÛT DU VIN

B. Cretin, S. Fayad, M. Le Scanff et A. Marchal

# LES ÉQUILIBRES GUSTATIFS DES VINS SECS



VINS BLANCS      moelleux ↔ acide



VINS ROUGES      moelleux ↔ acide + amer

E. Peynaud, 1980

SUCROSITÉ : aptitude d'un vin à procurer une sensation sucrée

Concerne la plupart des grands vins, blancs et rouges

- Commentaires de dégustation des professionnels du vin
- Agrément des consommateurs

« *De toutes les passions, la seule vraiment respectable me paraît être la gourmandise* »

Guy de Maupassant

# CONDUITE DES TRAVAUX SUR LES SAVEURS SUCRÉE & AMÈRE DU VIN

SUCROSITÉ

S

Cuaison et élevage sur lies



Thèse A. Marchal

Thèse A. Léger

Elevage en barriques



Thèse A. Marchal

Thèse D. Winstel

Cépages et terroirs



Thèse B. Cretin

Post-doc S. Fayad

AMERTUME

A

Elevage en barriques

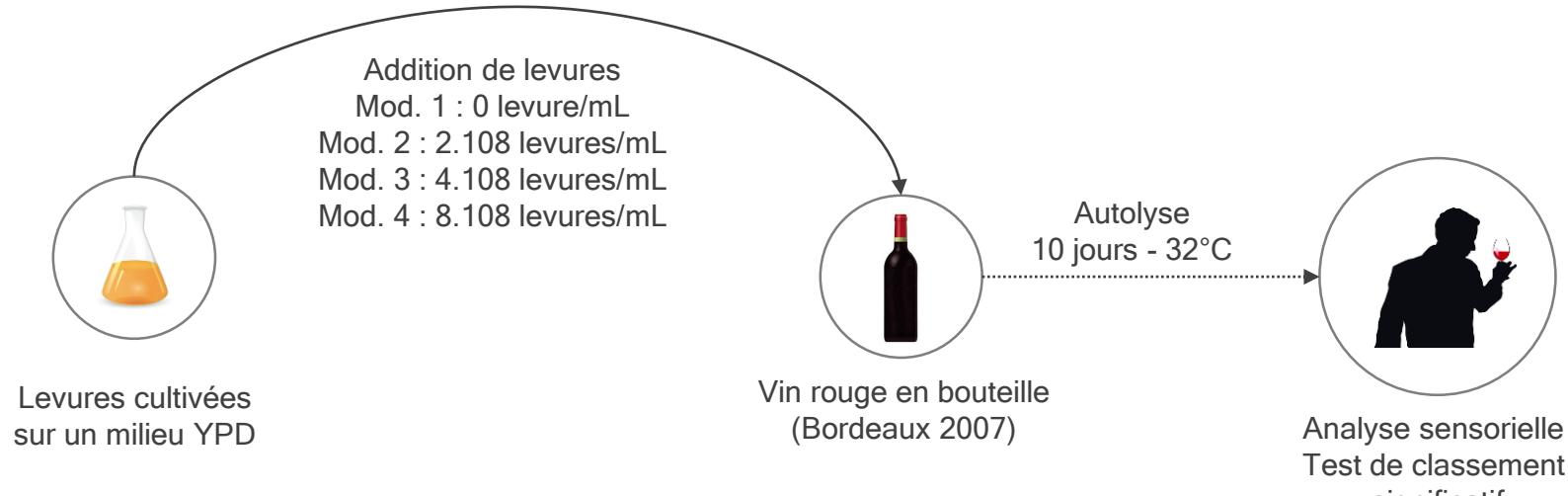


Thèse B. Cretin

Thèse D. Winstel

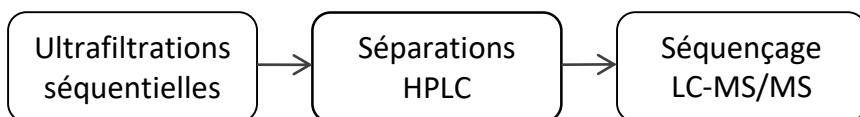
# CONTRIBUTION DES LIES DE LEVURES À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## DÉMONSTRATION DE L'INCIDENCE DE L'AUTOLYSE DES LEVURES SUR LE GOÛT DU VIN



- ▶ La sucrosité du vin augmente pendant l'autolyse des levures

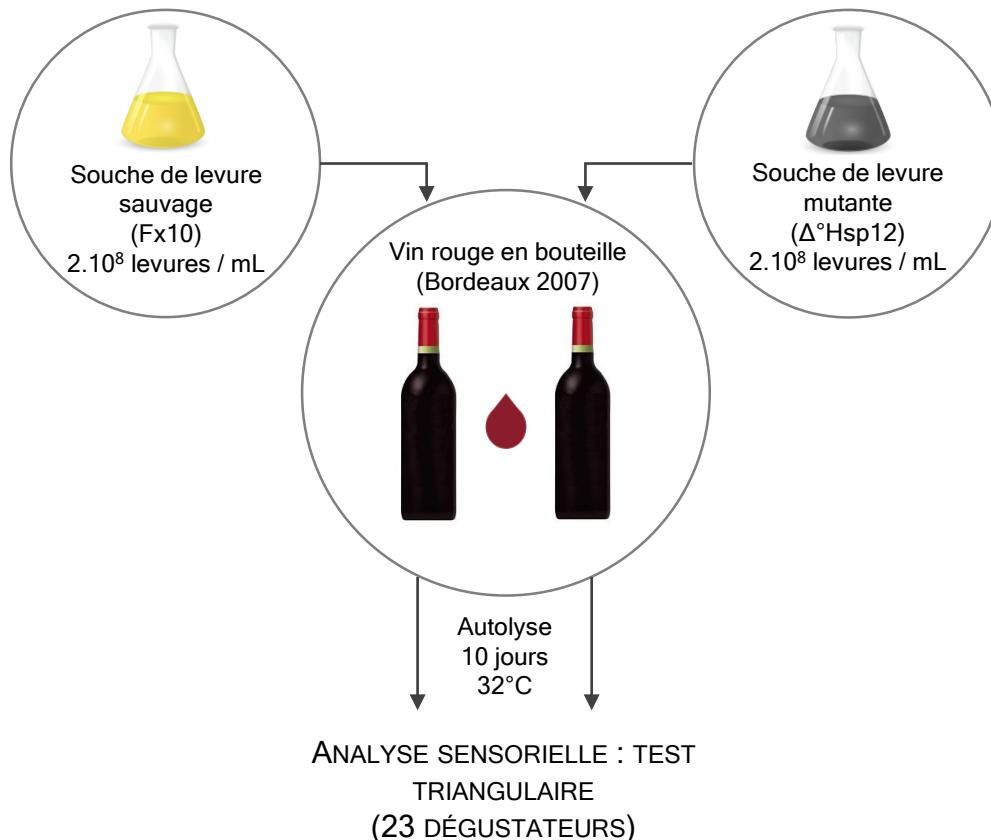
## FRACTIONNEMENT D'UN EXTRAIT DE LEVURES AUTOLYSÉES (V. MOINE)



- ▶ Fraction sucrée contenant des peptides issus de Hsp12  
Rôle édulcorant de Hsp12 ?

# CONTRIBUTION DES LIES DE LEVURES À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## DÉMONSTRATION DU RÔLE ÉDULCORANT DE LA PROTÉINE HSP12

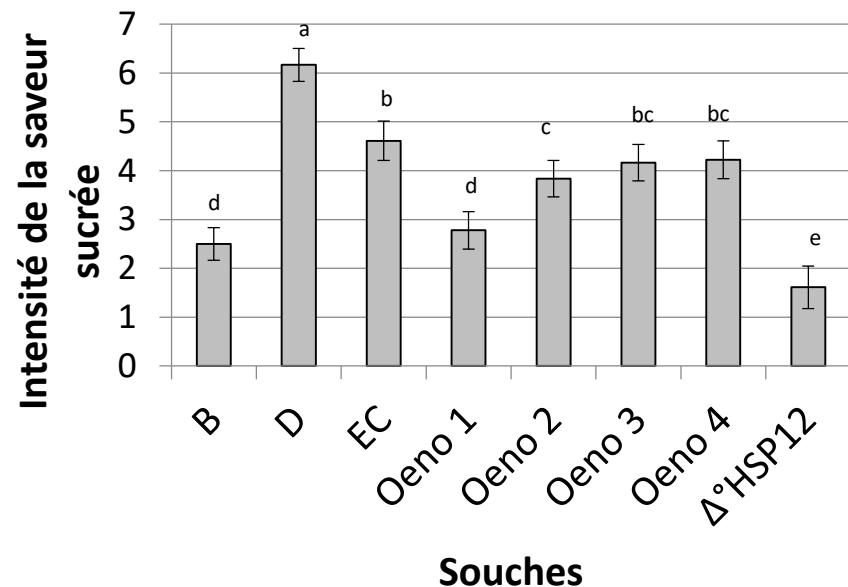
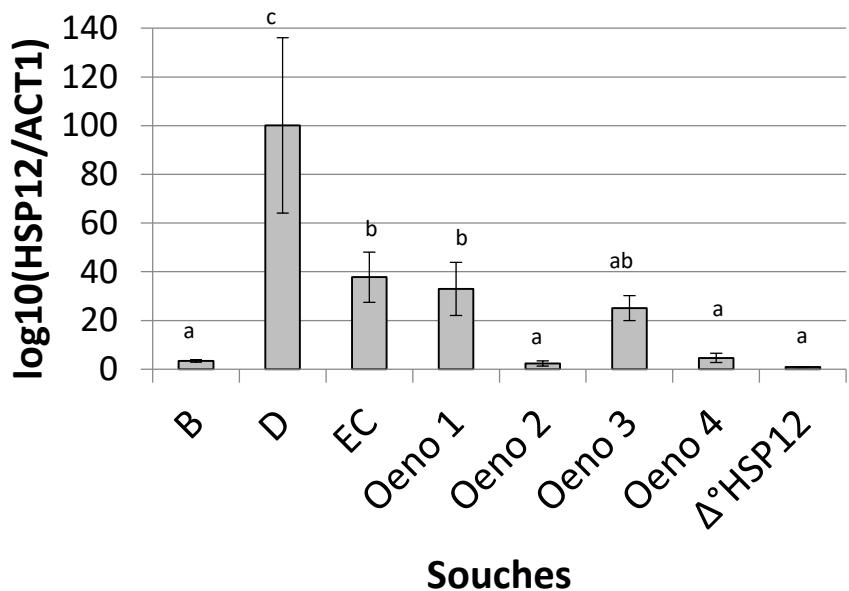


Différences significatives  
Saveur sucrée plus intense  
dans la modalité contenant la  
souche sauvage

- ▶ Démonstration de l'implication de Hsp12 dans le gain de sucrosité  
Applications œnologiques ?

# CONTRIBUTION DES LIES DE LEVURES À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## INFLUENCE DE LA SOUCHE DE LEVURES SUR L'EXPRESSION DE HSP12

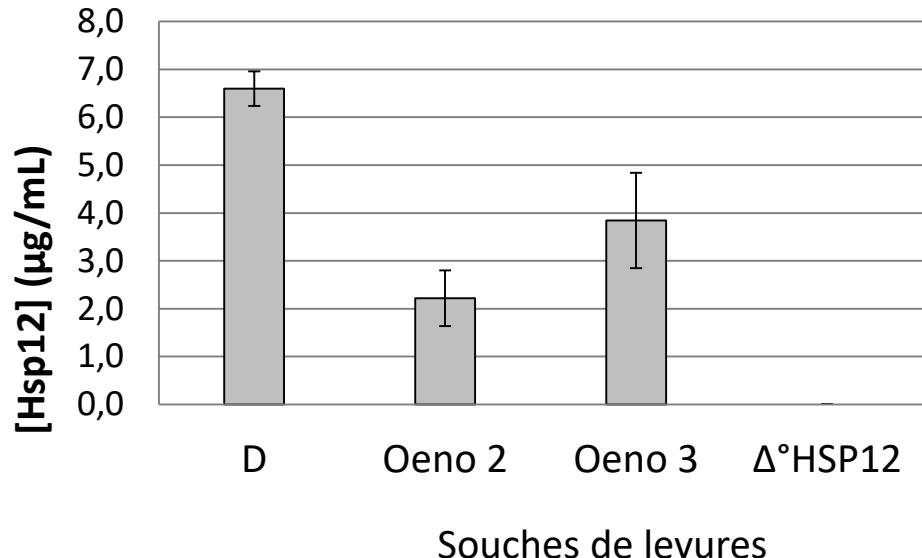


- ▶ L'expression de HSP12, comme l'intensité de la saveur sucrée, varient en fonction de la souche de levures
- Etude des paramètres environnementaux influençant l'expression de HSP12 en lien avec la conduite de la fermentation alcoolique

# CONTRIBUTION DES LIES DE LEVURES À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

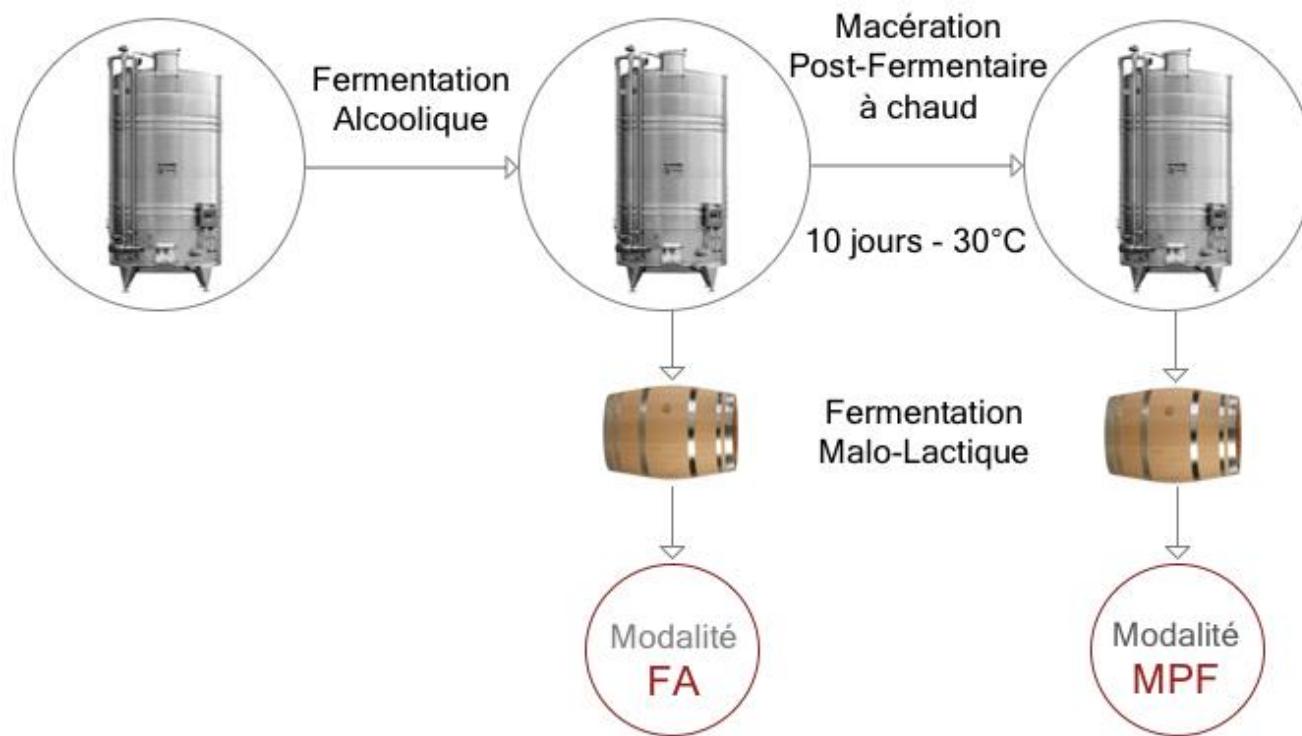
## PURIFICATION DE LA PROTÉINE HSP12 ET QUANTIFICATION DANS LES VINS

- ◆ Production de Hsp12 chez *E. coli*: quantification par ELISA
- ◆ Production de Hsp12 chez *S. cerevisiae*: dégustation
- ◆ Isolement et caractérisation des peptides sapides : étude de leur libération au cours de l'autolyse



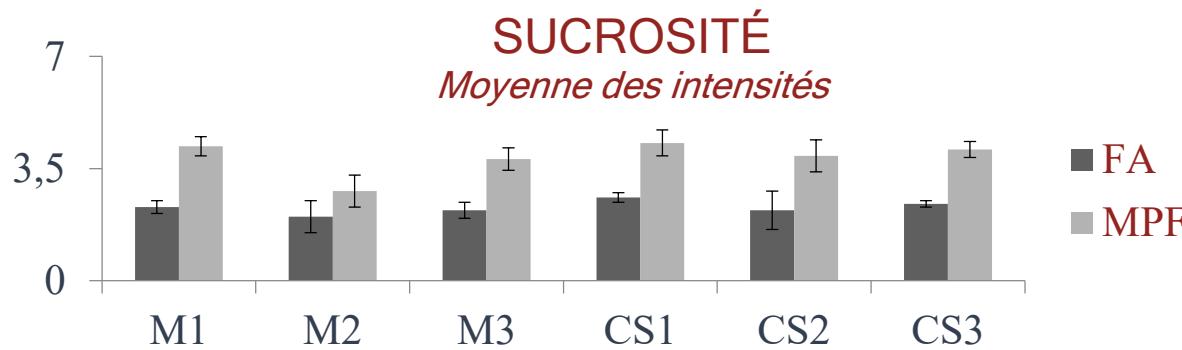
# CONTRIBUTION DES PARTIES SOLIDES DU RAISIN À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

INCIDENCE DE LA MACÉRATION POST-FERMENTAIRE À CHAUD SUR LE GOÛT DES VINS ROUGES

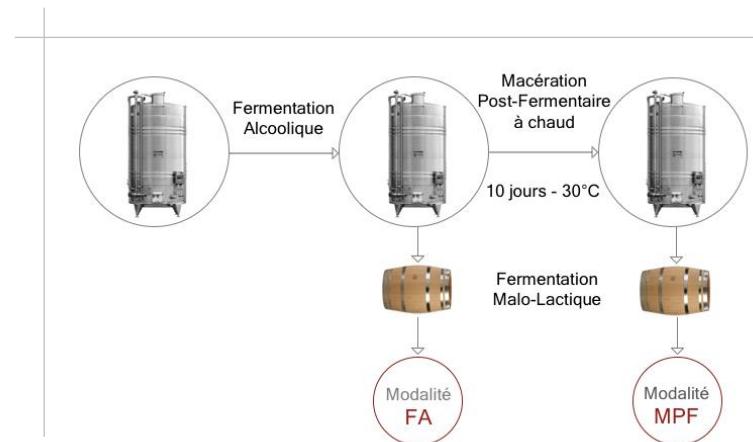


# CONTRIBUTION DES PARTIES SOLIDES DU RAISIN À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

INCIDENCE DE LA MACÉRATION POST-FERMENTAIRE À CHAUD SUR LE GOÛT DES VINS ROUGES

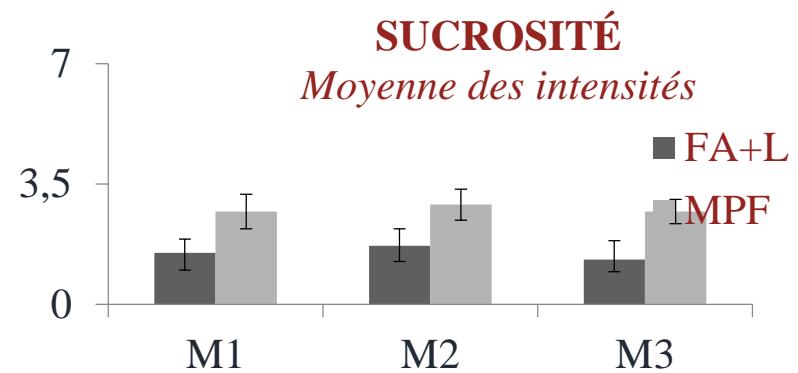
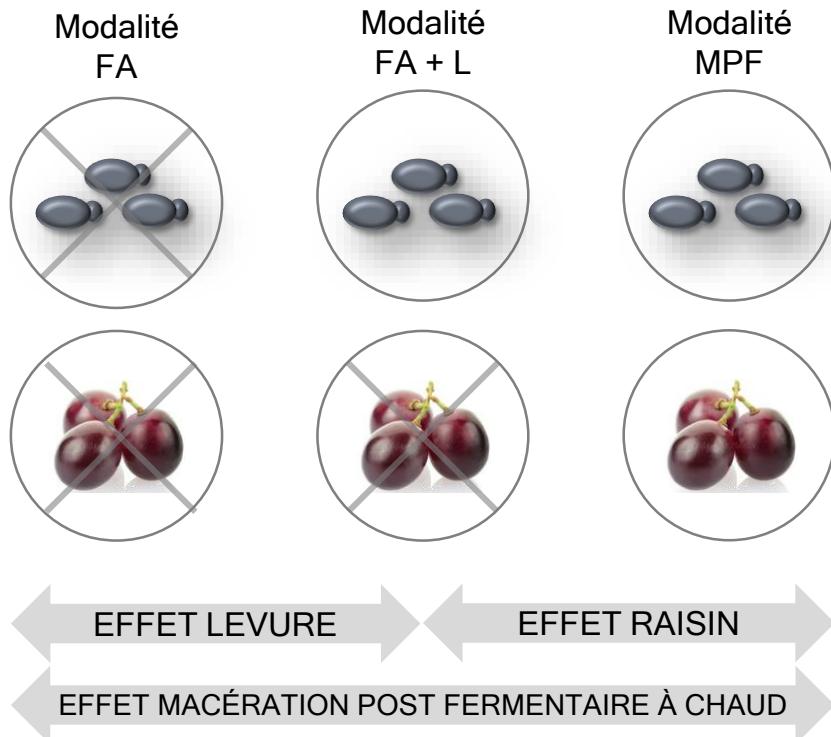


- ▶ La sucrosité des vins rouges augmente pendant la macération post-fermentaire à chaud



# CONTRIBUTION DES PARTIES SOLIDES DU RAISIN À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## DÉMONSTRATION DE L'APPORT GUSTATIF DES PARTIES SOLIDES DU RAISIN



- ▶ L'augmentation de sucrerie observée pendant la macération post-fermentaire est due à l'autolyse des levures mais également au contact avec les parties solides du raisins

# CONTRIBUTION DES PARTIES SOLIDES DU RAISIN À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## DÉMONSTRATION DE L'APPORT GUSTATIF DES PÉPINS DE RAISIN

« *Le moût seul aboutit à un faux vin blanc, gris ou rosé, lourd, nécessitant une acidification. [...]Le vin] qui a infusé avec les seules peaux est coloré, il se goûte souple, mais plat, comme incomplet ; les pellicules cédant rapidement leur contenu, une cuvaison prolongée n'améliore pas ce vin. Enfin celui qui est obtenu avec les pellicules et les pépins est le plus équilibré ; moelleux et velouté, il gagne à cuver.* »

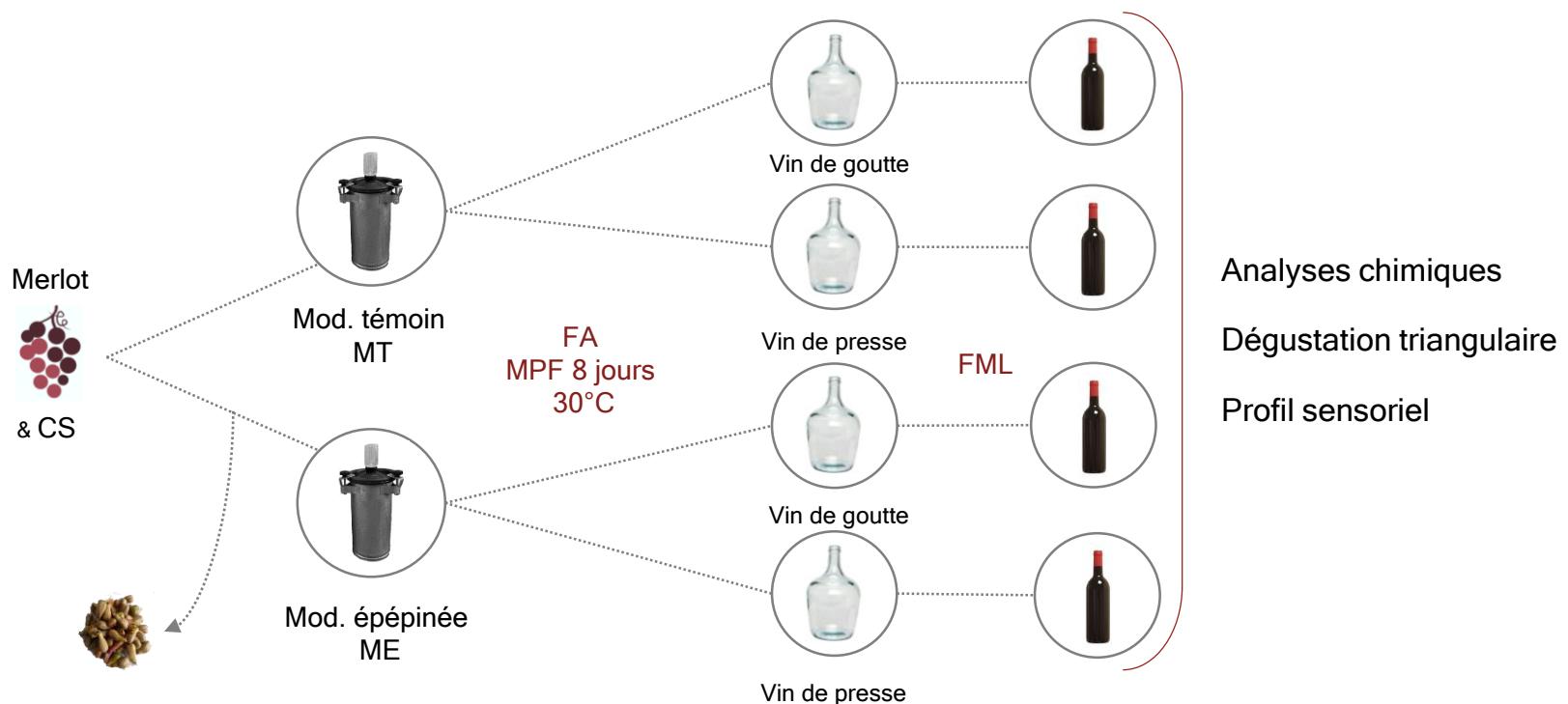
E. Peynaud, Le Vin et les jours

# CONTRIBUTION DES PARTIES SOLIDES DU RAISIN À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## DÉMONSTRATION DE L'APPORT GUSTATIF DES PÉPINS DE RAISIN

« *Le moût seul aboutit à un faux vin blanc, gris ou rosé, lourd, nécessitant une acidification. [...]Le vin] qui a infusé avec les seules peaux est coloré, il se goûte souple, mais plat, comme incomplet ; les pellicules cédant rapidement leur contenu, une cuvaison prolongée n'améliore pas ce vin. Enfin celui qui est obtenu avec les pellicules et les pépins est le plus équilibré ; moelleux et velouté, il gagne à cuver.* »

E. Peynaud, Le Vin et les jours

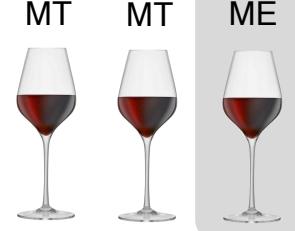


# CONTRIBUTION DES PARTIES SOLIDES DU RAISIN À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

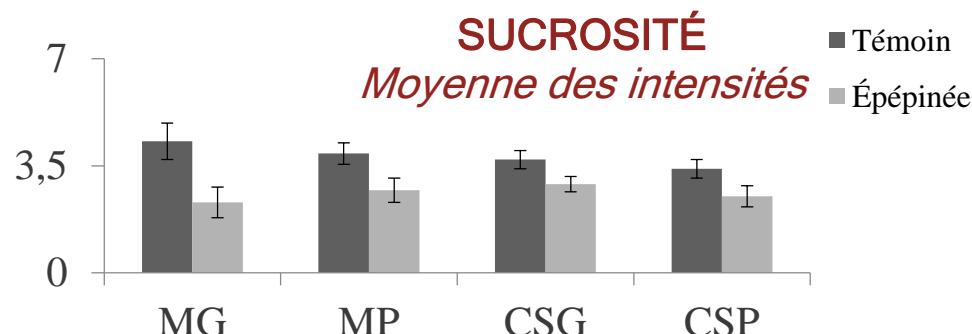
## DÉMONSTRATION DE L'APPORT GUSTATIF DES PÉPINS DE RAISIN

### TESTS TRIANGULAIRES

		Significativité		
Vin de goutte	Merlot Cabernet-Sauvignon	✓	5%	
Vin de presse	Merlot Cabernet-Sauvignon	✓ ✓	0,1% 5%	MT MT ME



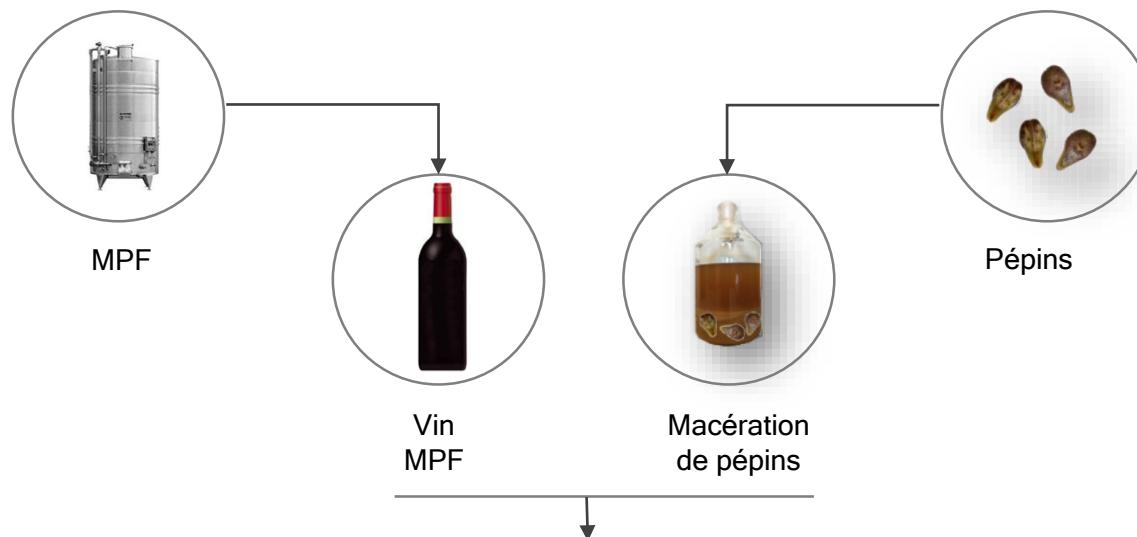
### PROFILS SENSORIELS



- ▶ La présence des pépins lors de la cuvaison modifie le profil sensoriel des vins : elle s'accompagne d'un gain de saveur sucrée

# CONTRIBUTION DES PARTIES SOLIDES DU RAISIN À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## RECHERCHE DE MARQUEURS DE LA SUCROSITÉ PROVENANT DES RAISINS



### Techniques Séparatives



Extraction L/L, SPE, Flash, CPC,  
LC semi-préparative...

### Analyse Sensorielle



Dégustation des fractions  
en solution hydro-alcoolique

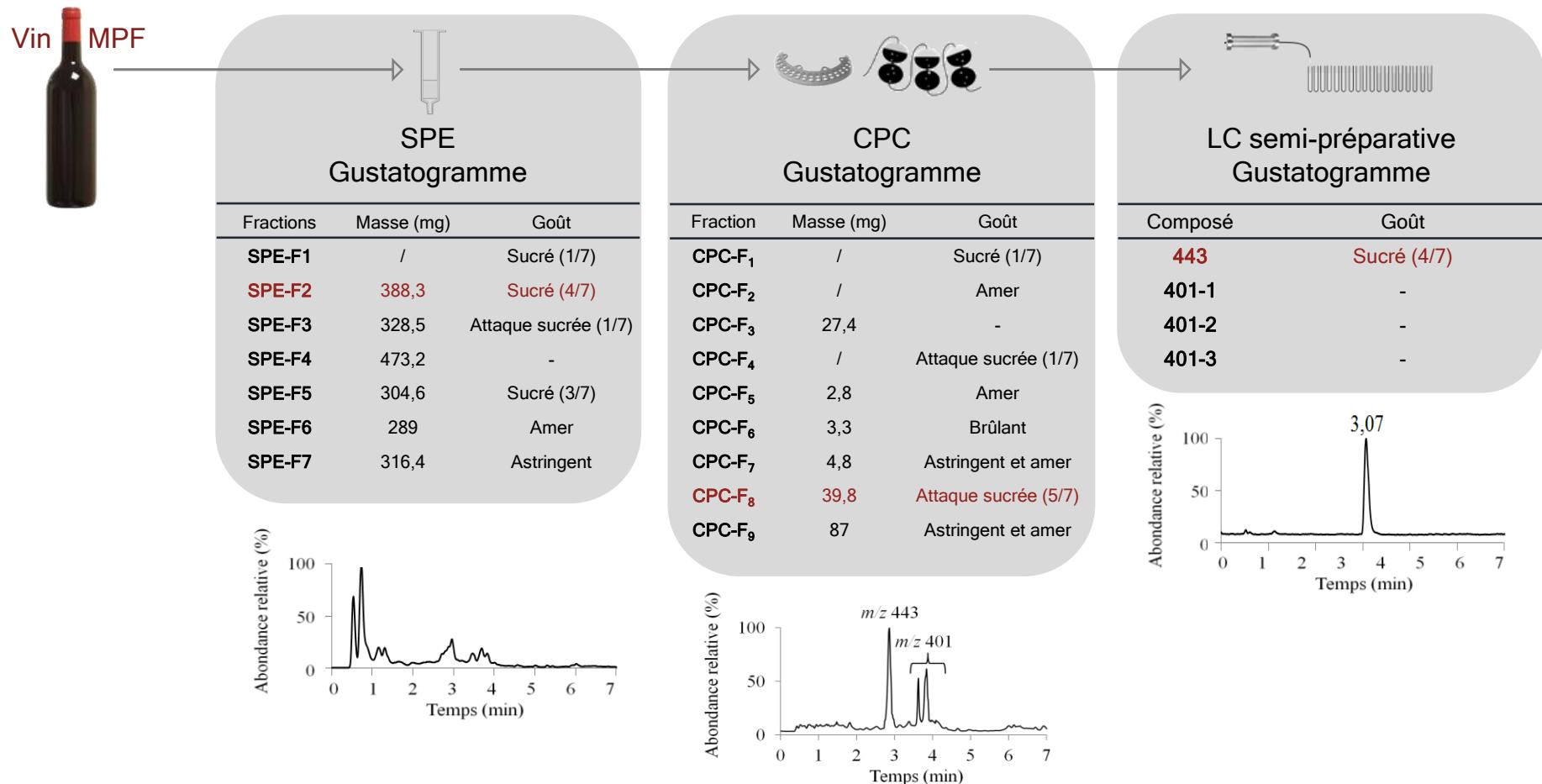
### Elucidation Structurale



LC-HRMS, RMN (MIB)

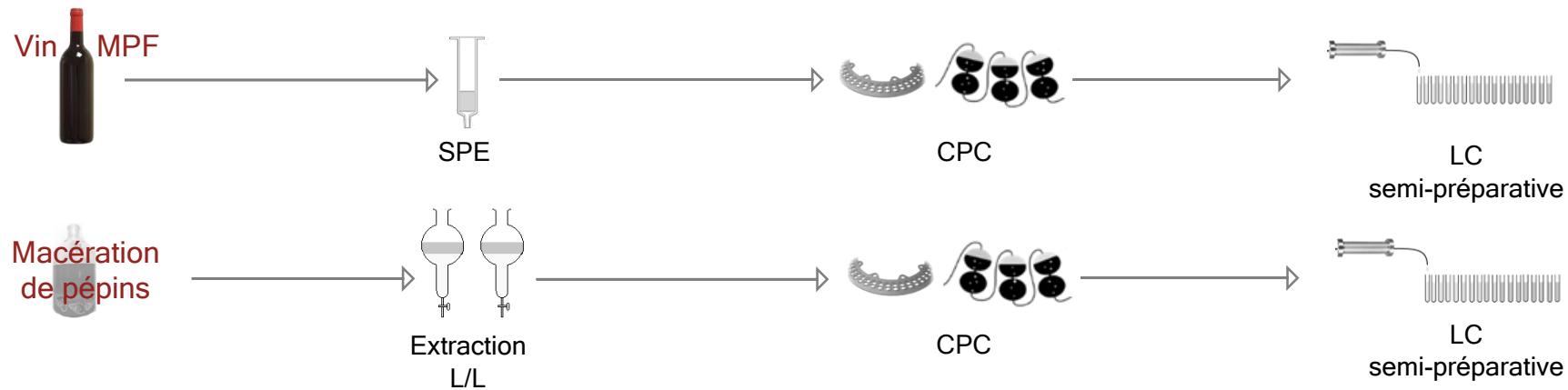
# CONTRIBUTION DES PARTIES SOLIDES DU RAISIN À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## FRACTIONNEMENT GUIDÉ PAR LE GOÛT DE VINS ET D'EXTRAITS DE PÉPINS



# CONTRIBUTION DES PARTIES SOLIDES DU RAISIN À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

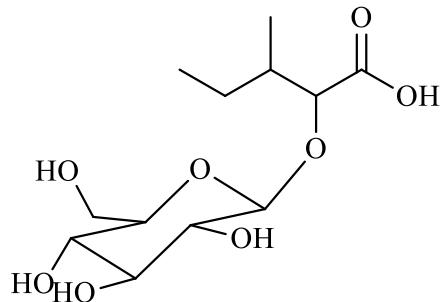
## FRACTIONNEMENT GUIDÉ PAR LE GOÛT DE VINS ET D'EXTRAITS DE PÉPINS



	Masse nominale									
	293-1	293-2	331	366	401-1	401-2	401-3	443	449	521
MPF				○	○	○	○	○	○	
Macération de pépins	○	○	○	○			○	○		○

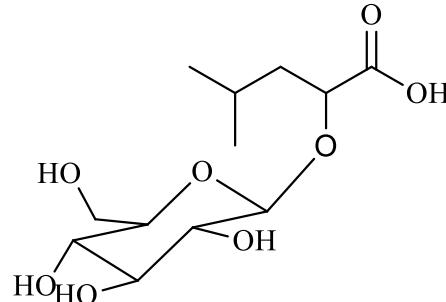
# CONTRIBUTION DES PARTIES SOLIDES DU RAISIN À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## IDENTIFICATION DE COMPOSÉS SAPIDES PROVENANT DES RAISINS



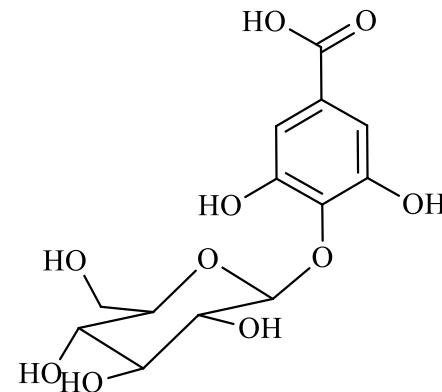
**H3MP-G (293)**  
Sucré 2/7

## Première identification



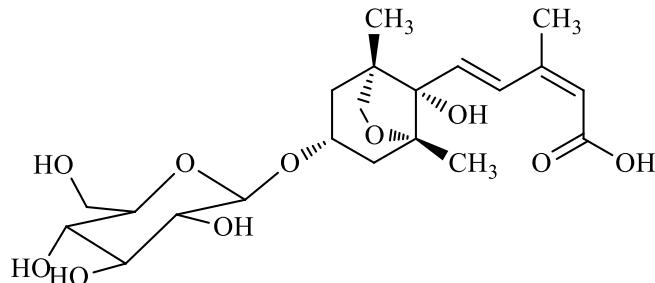
H4MP-G (293)  
Sucré 2/7

## Première identification



AG-G (331)  
Sucré 3/7

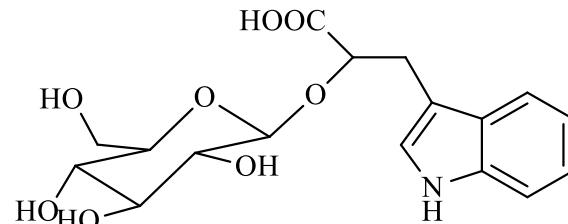
## Première identification dans le vin



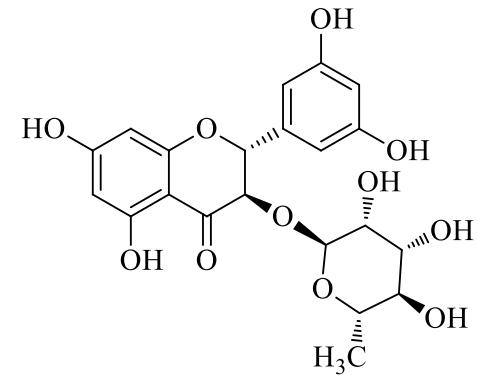
# epi-DPA-G (443)

## Sucré 6/7

## Première identification dans le raisin et le vin



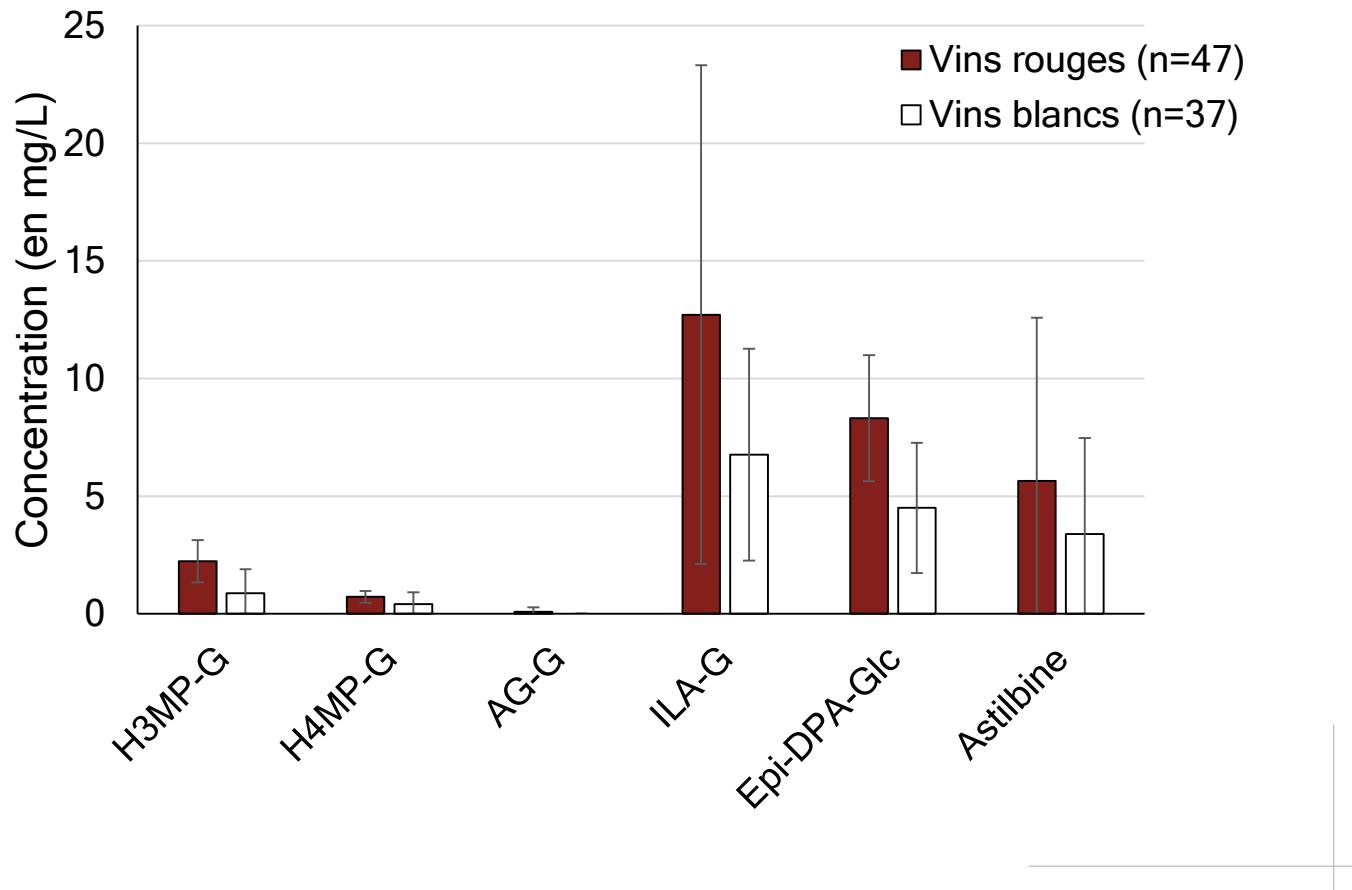
ILA-G (366)  
Sucré 1/7



Astilbine (449)  
Sucré 4/7

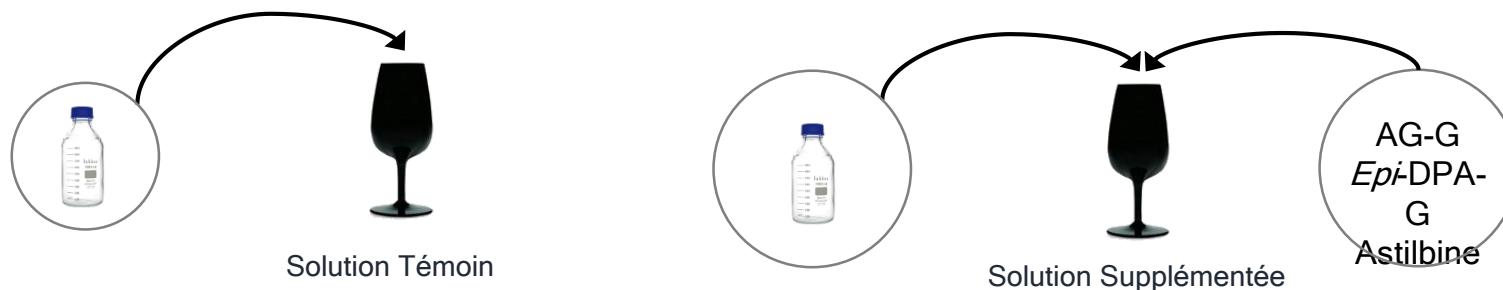
# CONTRIBUTION DES PARTIES SOLIDES DU RAISIN À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

QUANTIFICATION DES COMPOSÉS PURIFIÉS DANS DES VINS ROUGES ET BLANCS

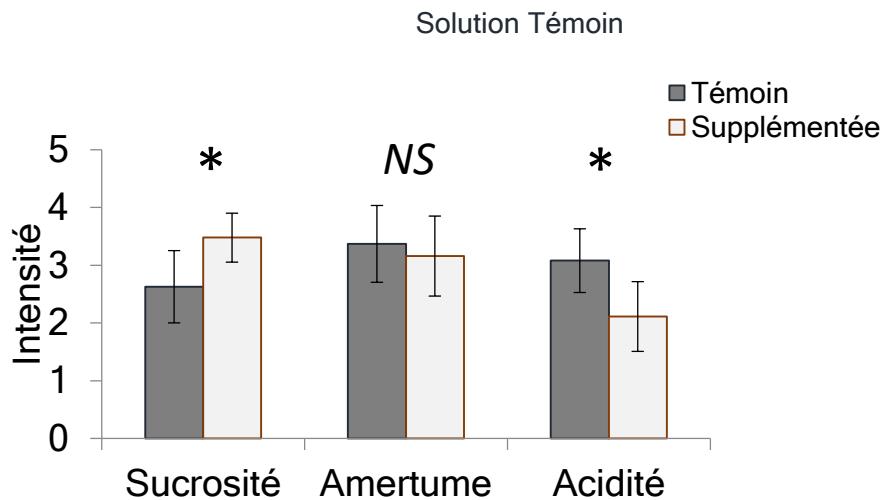


# CONTRIBUTION DES PARTIES SOLIDES DU RAISIN À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## ESTIMATION DE LA CONTRIBUTION GUSTATIVE DES COMPOSÉS PURIFIÉS



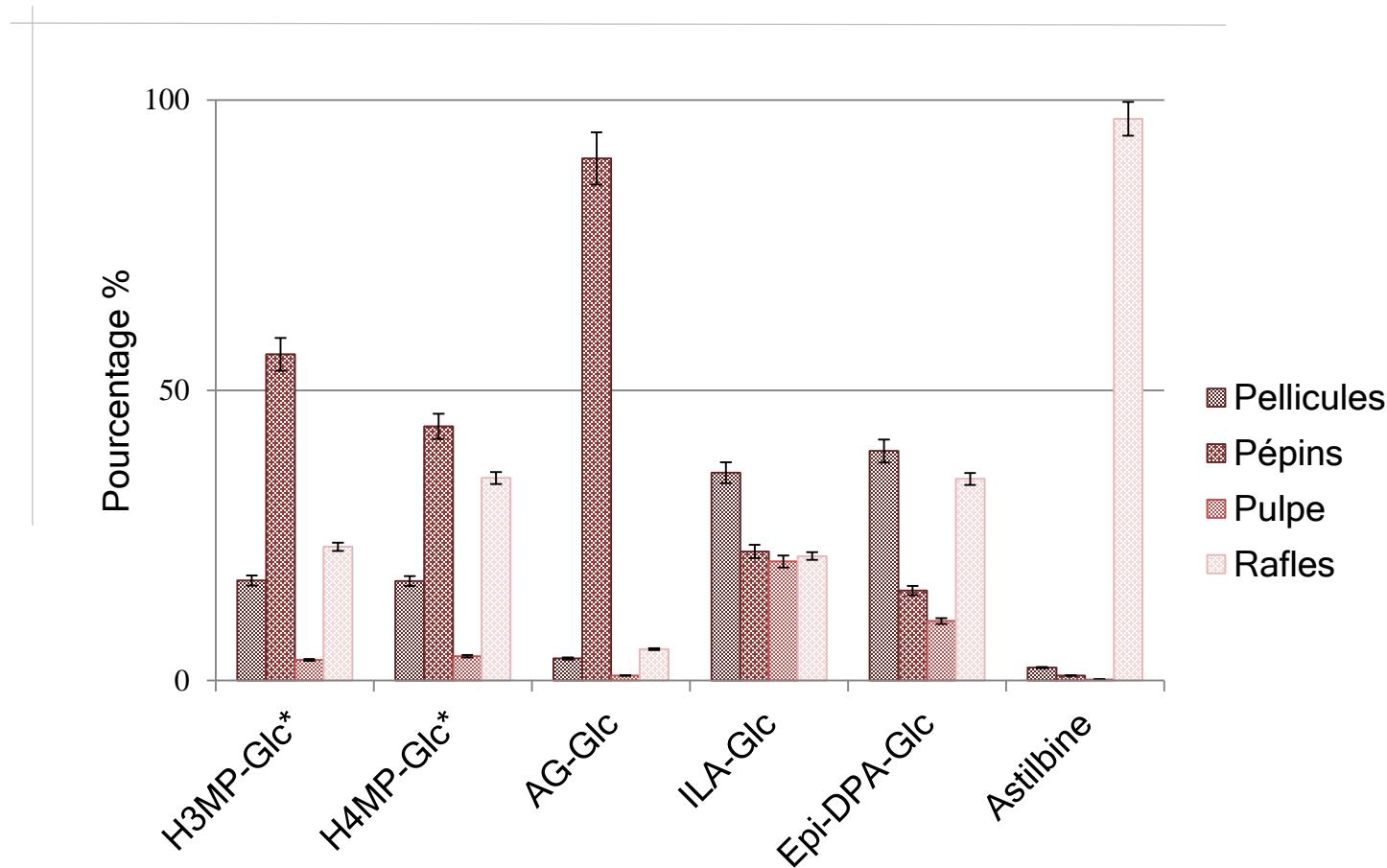
### PROFIL SENSORIEL



► Les composés purifiés à partir du raisin modifient significativement l'équilibre gustatif à des concentrations observées dans les vins : ce sont des composés d'impact

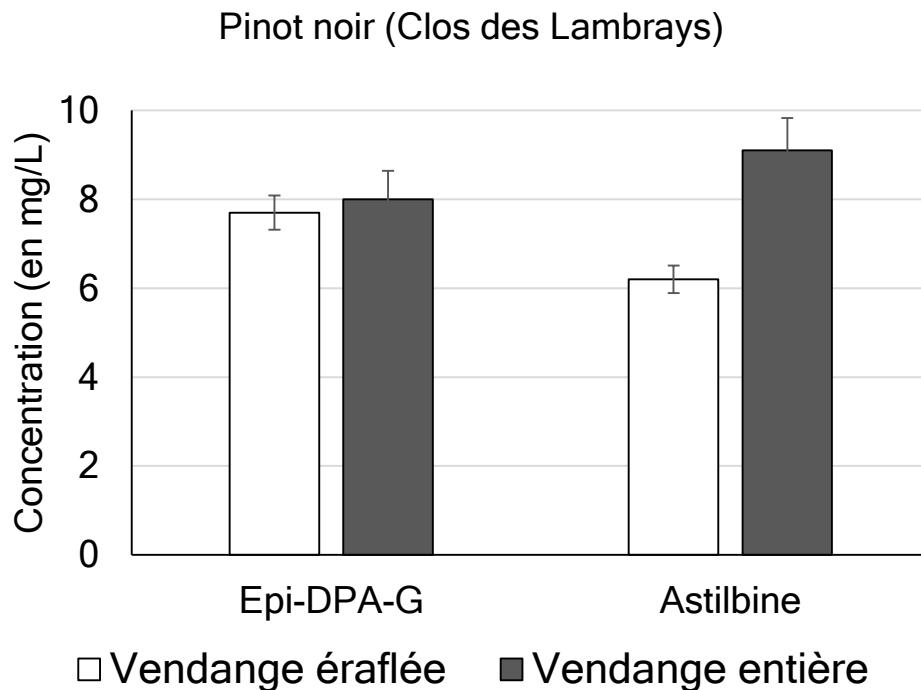
# CONTRIBUTION DES PARTIES SOLIDES DU RAISIN À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## LOCALISATION DES COMPOSÉS DANS LA GRAPPE DE RAISIN



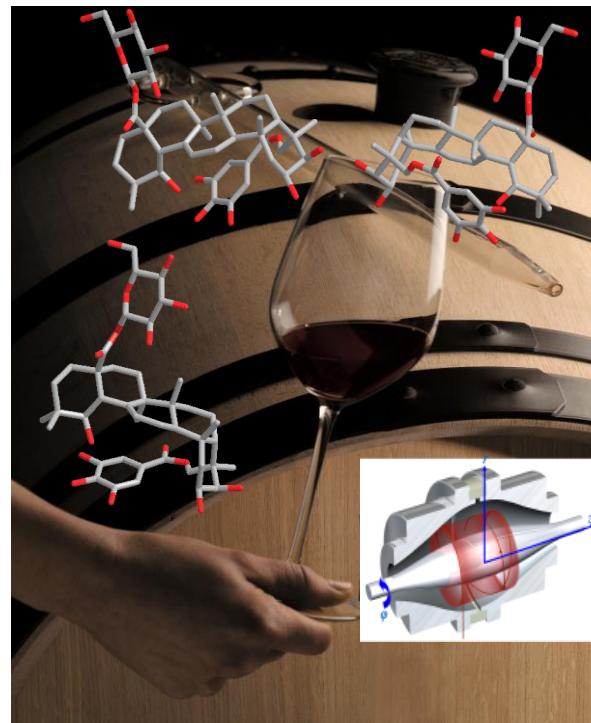
# CONTRIBUTION DES PARTIES SOLIDES DU RAISIN À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## INFLUENCE DE LA RAFLE SUR LA TENEUR EN COMPOSÉS SUCRÉS DES VINS



- ▶ Pour le Pinot noir, la présence de la rafle lors de la vinification entraîne une augmentation de la teneur en astilbine

# RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS SAPIDES LIBÉRÉS LORS DE L'ÉLEVAGE SOUS BOIS DE CHÊNE



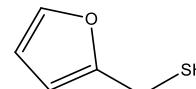
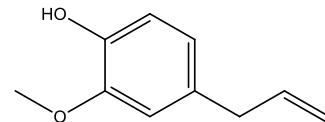
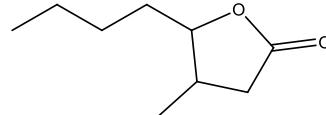
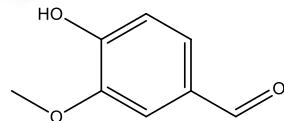
A. Marchal, D. Winstel, B. Cretin, P. Waffo-Téguo, N. Daugey,  
Th. Buffeteau et Pr. D. Dubourdieu

# CONTRIBUTION SENSORIELLE DE L'ÉLEVAGE SOUS BOIS

Elevage en barriques  
12 à 18 mois



# LA RELATION SUBTILE MAIS CRUCIALE ENTRE LE VIN ET LE BOIS



?

Amertume



Douceur

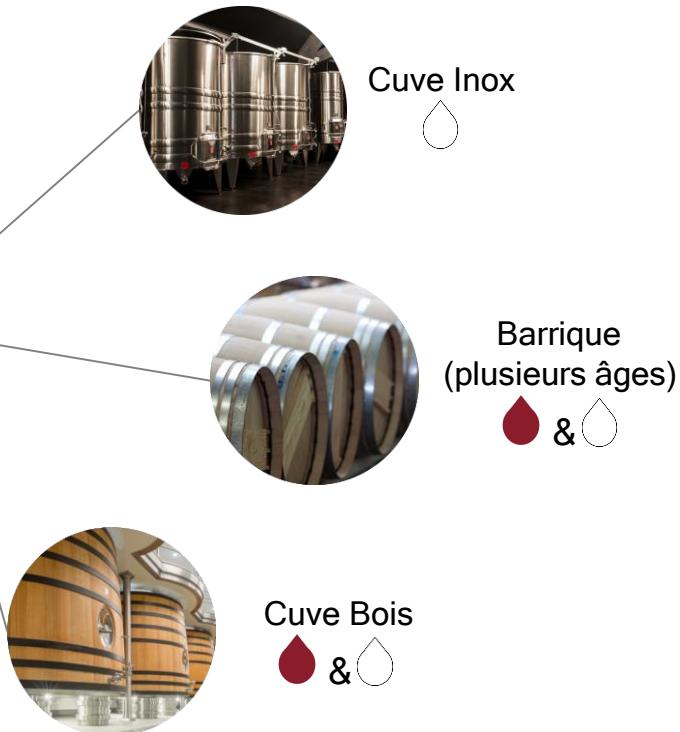
?



# CONTRIBUTION DU BOIS DE CHÊNE À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## DÉMONSTRATION DE L'INFLUENCE DU CONTENANT D'ÉLABORATION SUR LA SAVEUR SUCRÉE

### MISE EN PLACE D'EXPÉRIMENTATIONS AU CHAI



### ANALYSE SENSORIELLE : TEST DE CLASSEMENT

Différences significatives

Indépendant des composés volatils

- ▶ L'intensité de la saveur sucrée des vins secs est influencée par le contenu d'élaboration, elle augmente au contact du bois de chêne

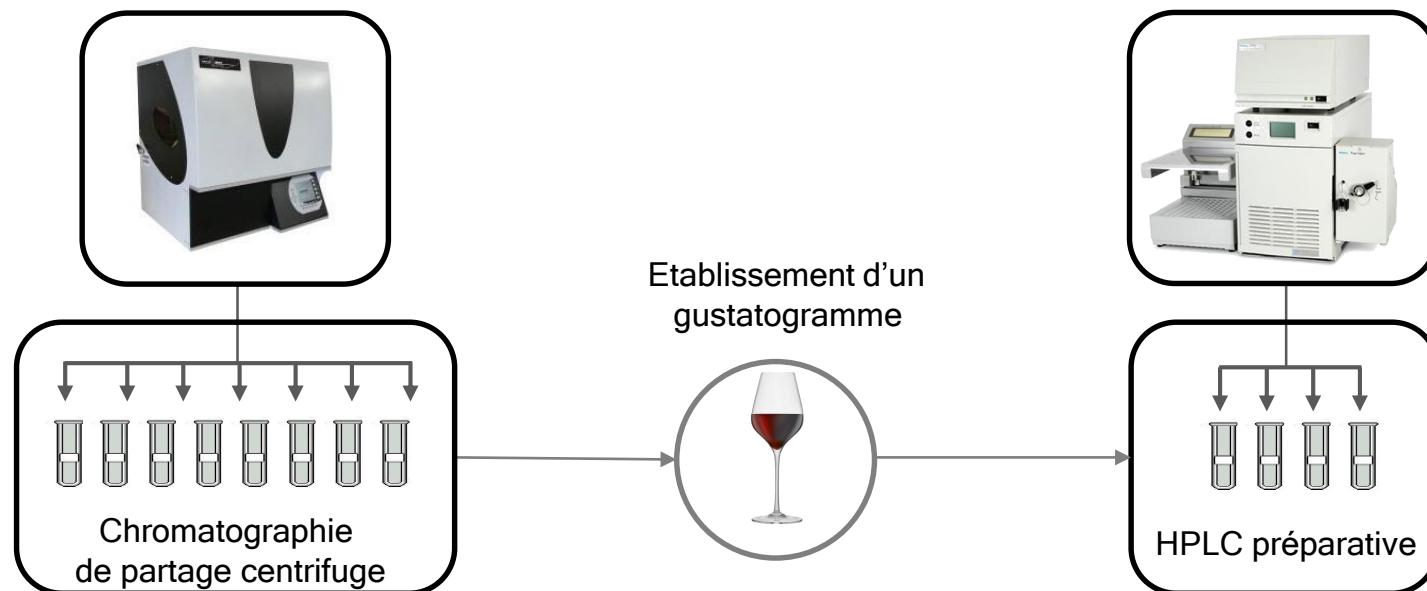
# CONTRIBUTION DU BOIS DE CHÊNE À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## DÉVELOPPEMENT D'UN PROTOCOLE DE PURIFICATION GUIDÉ PAR LA DÉGUSTATION

Préparation d'extraits de bois de chêne par extraction solide/liquide en solution hydro-alcoolique

Pré-purification par extraction liquide/liquide avec des solvants de polarité croissante

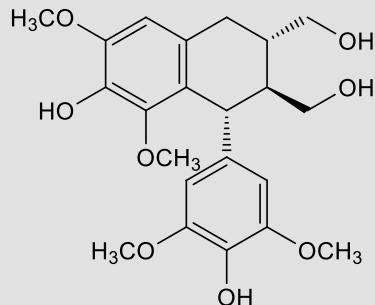
### FRACTIONNEMENT PAR CPC-GUSTATOMÉtrie ET PURIFICATION PAR HPLC



# CONTRIBUTION DU BOIS DE CHÊNE À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

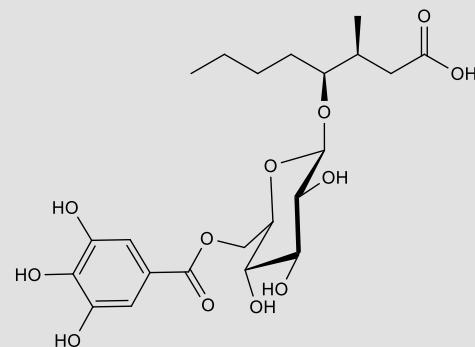
IDENTIFICATION DE COMPOSÉS SAPIDES DANS LE BOIS DE CHÊNE

Elucidation structurale par LC-HRMS et RMN



Lyoniresinol

Kato, 1963 ; Seikel *et al.*, 1971 ;  
Nabeta *et al.*, 1987 ; Moutounet *et al.*, 1989



Dérivé galloylé et glucosylé de  
l'acide 3-méthyoctanoïque

Tanaka *et al.*, 1996 ; Masson *et al.*, 2000

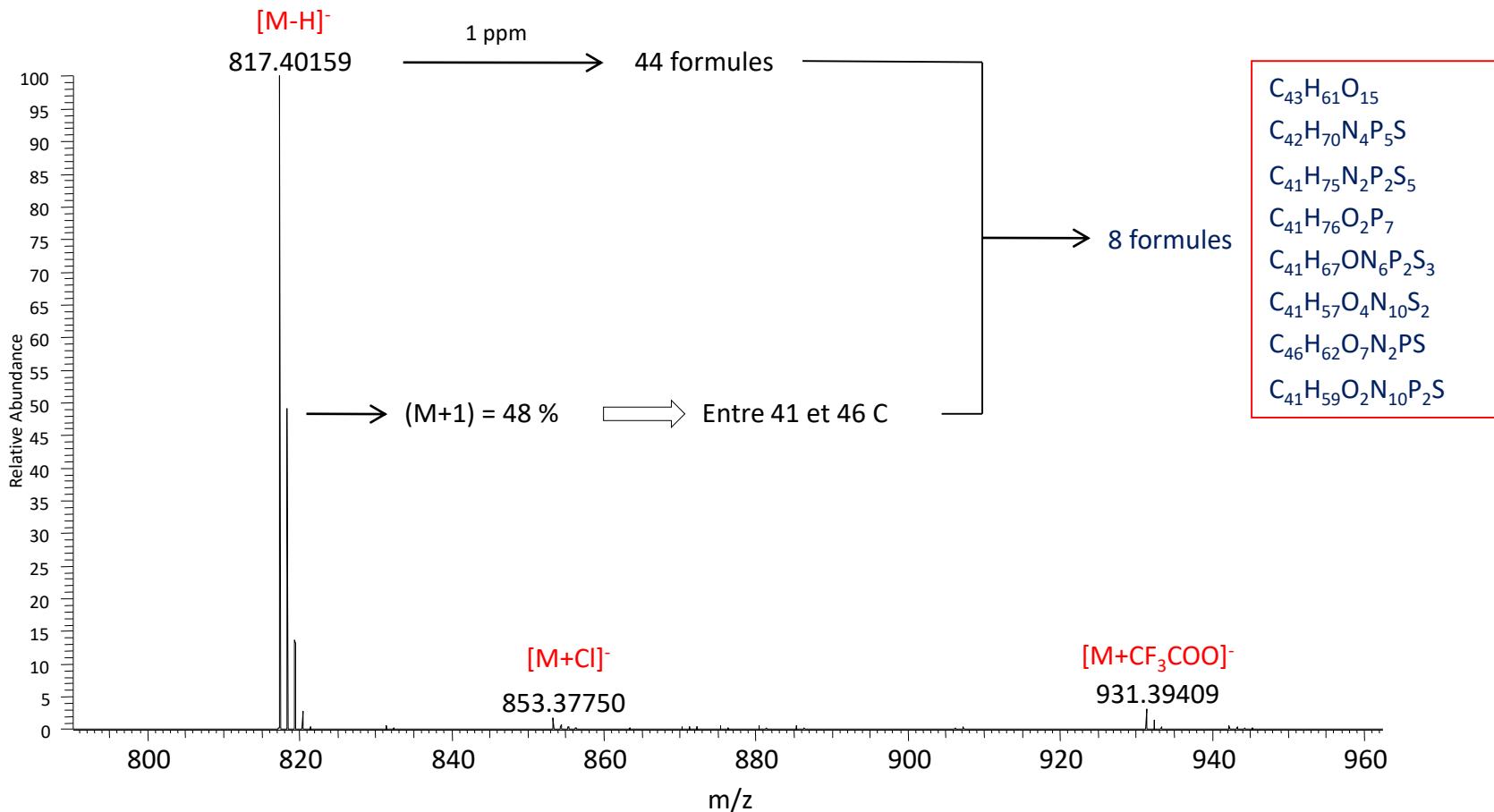
Amer



Pas de saveur

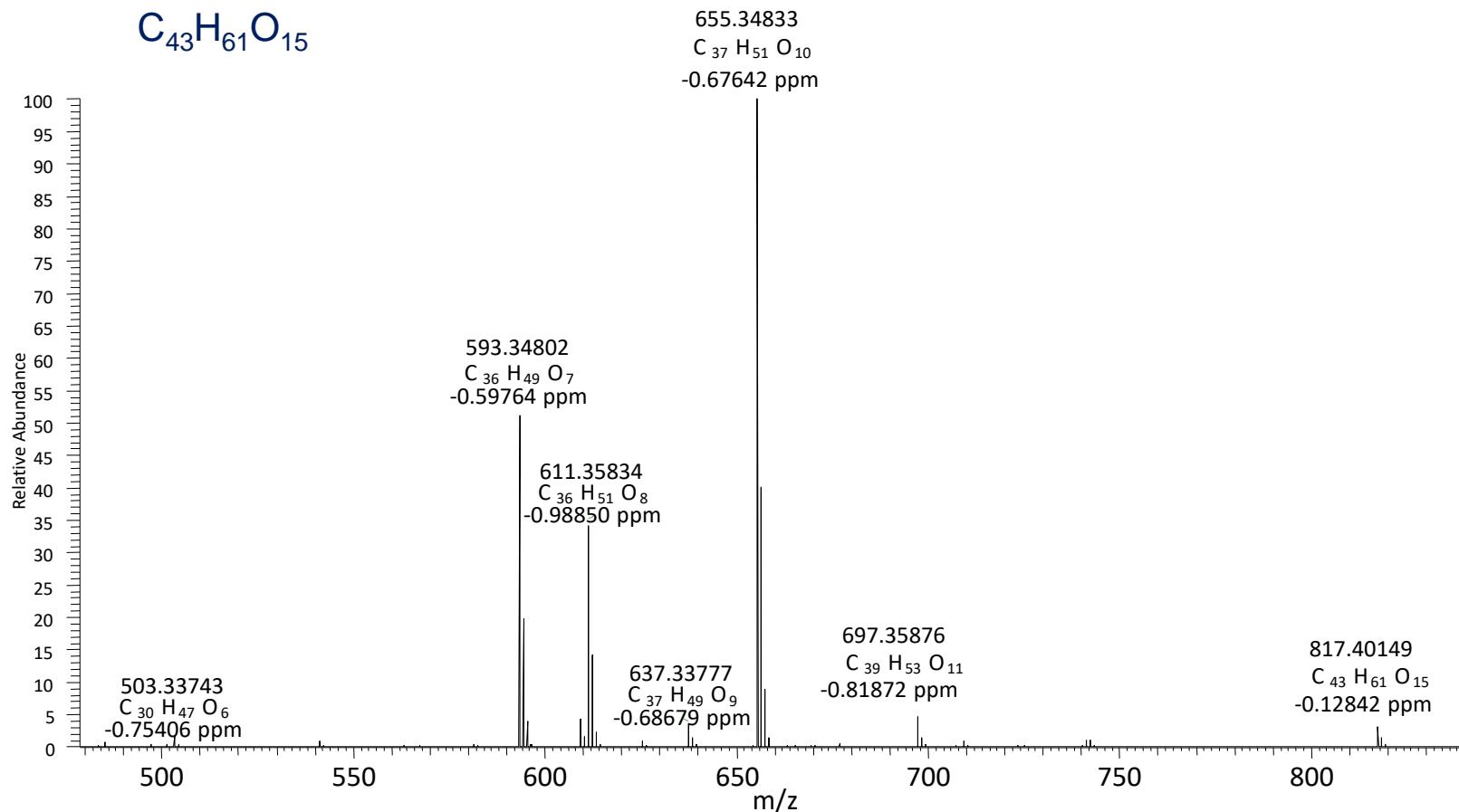
# IDENTIFICATION STRUCTURALE DES MOLÉCULES PURIFIÉES

LC-FTMS en mode négatif  
(Exactive )



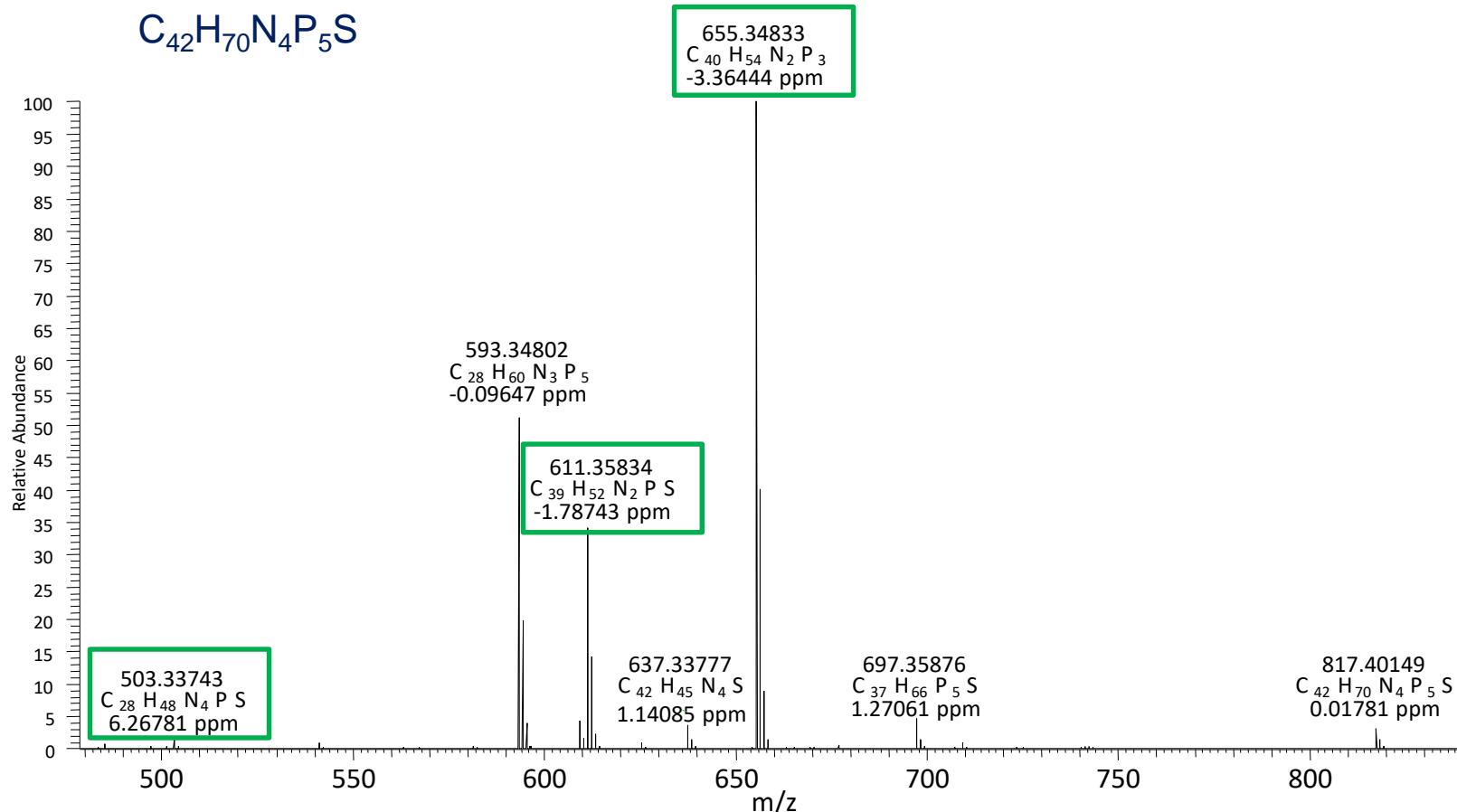
# IDENTIFICATION STRUCTURALE DES MOLÉCULES PURIFIÉES

LC-FTMS en mode négatif  
(Exactive )



# IDENTIFICATION STRUCTURALE DES MOLÉCULES PURIFIÉES

LC-FTMS en mode négatif  
(Exactive )



# IDENTIFICATION STRUCTURALE DES MOLÉCULES PURIFIÉES

Identification du composé C

LC-FTMS

Analyse des fragments HCD

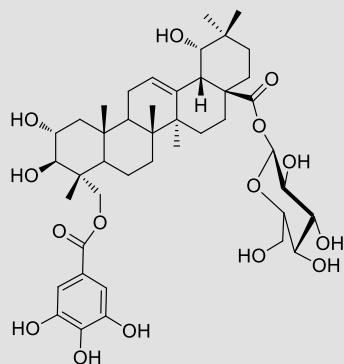


Le composé C a pour formule brute  $\text{C}_{43}\text{H}_{62}\text{O}_{15}$  (13 insaturations)  
Fragmentation : présence d'un hexose et d'un galloyle ?

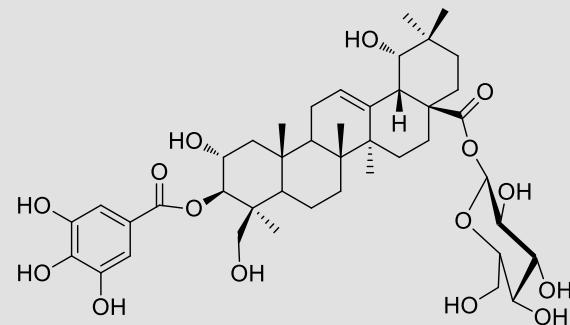
# CONTRIBUTION DU BOIS DE CHÊNE À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## IDENTIFICATION DE COMPOSÉS SAPIDES DANS LE BOIS DE CHÊNE

# Elucidation structurale par LC-HRMS et RMN



# Quercotriterpénoside I (QTT I)



## Quercotriterpénoside II (QTT II)

## Sucré

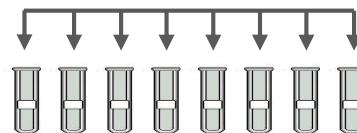
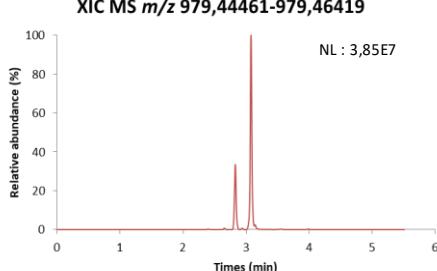
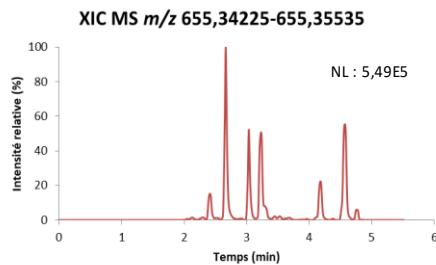
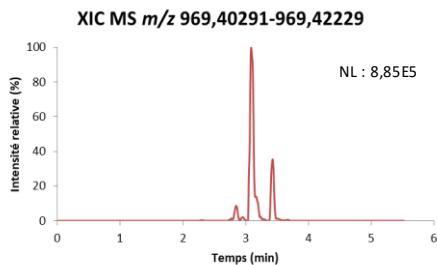
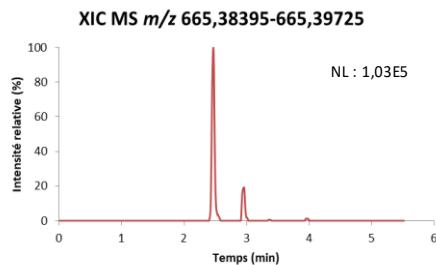
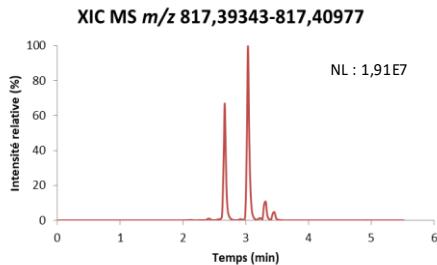
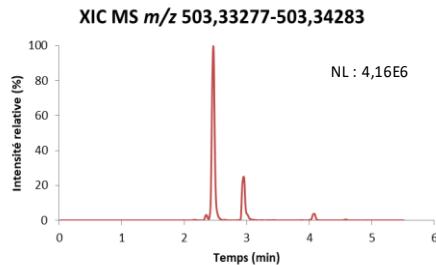


Sucré

# CONTRIBUTION DU BOIS DE CHÊNE À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## RECHERCHES DE NOUVEAUX TRITERPÈNES DANS LE BOIS DE CHÊNE

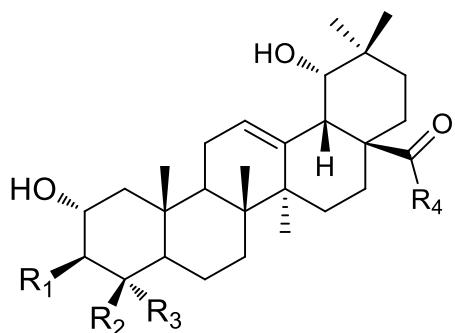
Criblage d'extraits de bois de chêne et purification guidée par LC-HRMS



# CONTRIBUTION DU BOIS DE CHÊNE À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## RECHERCHES DE NOUVEAUX TRITERPÈNES DANS LE BOIS DE CHÊNE

Identification de triterpènes du bois de chêne et caractérisation sensorielle

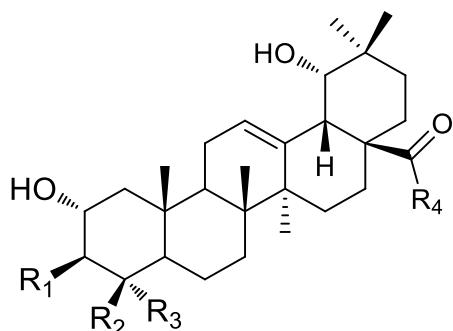


Composé	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Références	Saveur sucrée
Arjungénine	OH	OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	OH	Honda et al. 1976	5/5
Arjunglucoside I	OH	OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	Glc	Honda et al. 1976	2/5
Acide 23- <i>O</i> -galloylarjunique	OH	OH	CH <sub>3</sub>	OGall	OH	Machumi et al. 2013	0/5
Acide 3- <i>O</i> -galloylarjunique	OH	OGall	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	OH		1/5
Acide 24- <i>O</i> -galloylserique	OH	OH	OGall	CH <sub>3</sub>	OH		3/5
Acide 3- <i>O</i> -galloylserique	OH	OGall	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	OH		4/5
QTT III	OH	OGall	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	Glc	Marchal et al. 2015	2/5
QTT VI	OGall	OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	Glc	Marchal et al. 2015	4/5
QTT VII	OH	OH	OGall	CH <sub>3</sub>	Glc		4/5
QTT VIII	OGall	OH	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	Glc		n.d.
QTT IX	OH	Glc-Gall	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	OH		0/5
QTT X	OH	Glc-Gall	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	OH		2/5
QTT IV	OH	Glc-Gall	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	Glc	Marchal et al. 2015	0/5
QTT XI	OH	Glc-Gall	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	Glc		3/5
QTT V	OH	OGall	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OGall	Glc	Marchal et al. 2015	n.d.

# CONTRIBUTION DU BOIS DE CHÊNE À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## RECHERCHES DE NOUVEAUX TRITERPÈNES DANS LE BOIS DE CHÊNE

Identification de triterpènes du bois de chêne et caractérisation sensorielle



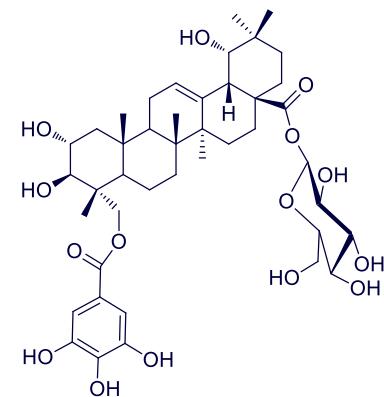
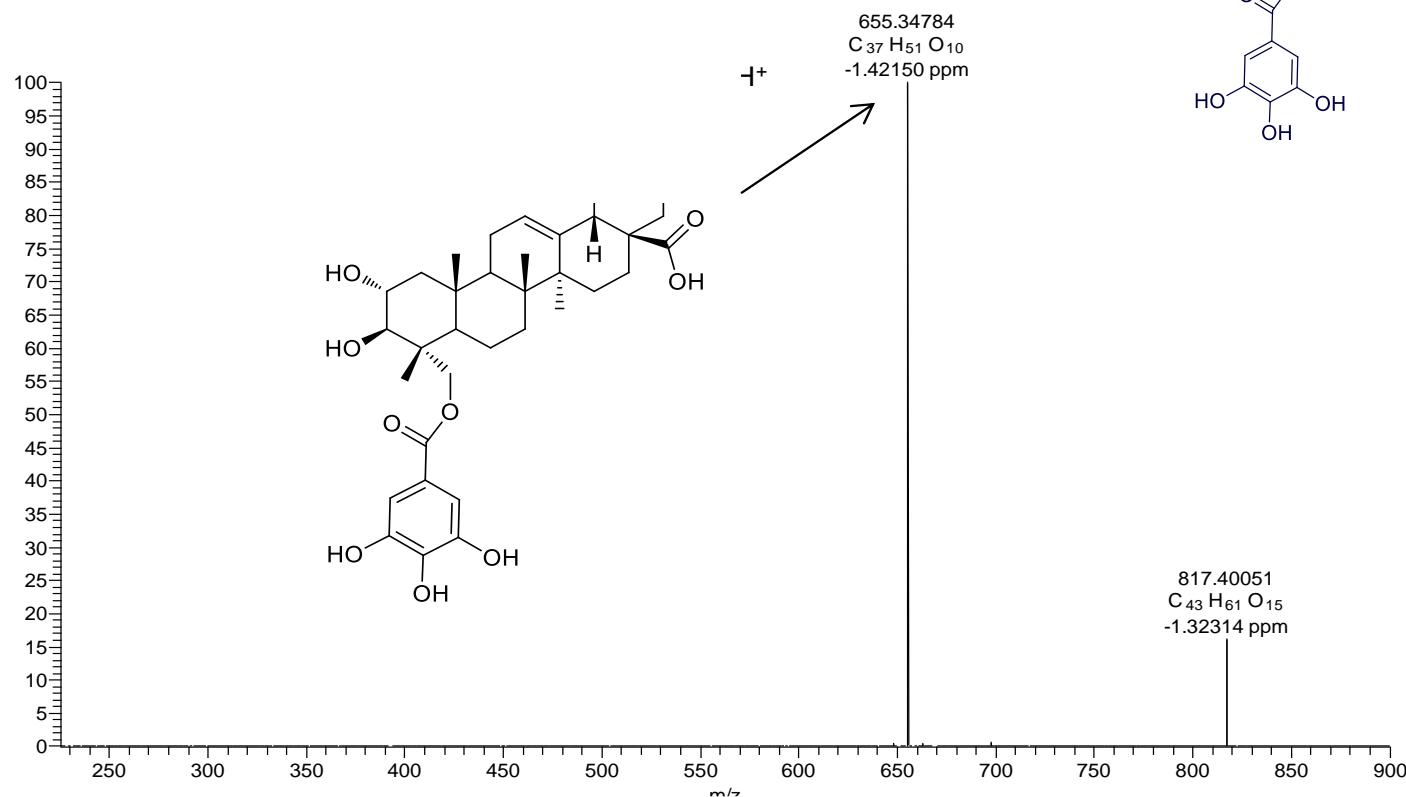
Composé	R1	R2	R3	R4	Génine
3Gall-Robural A	OGall	CH <sub>2</sub> OH	CHO	OH	Robural A
3Gall-AB II	OGall	CH <sub>3</sub>	COOH	OH	Acide barrinique
3Gall-Glu-AB I	Glu-Gall	COOH	CH <sub>3</sub>	OH	Acide bartogénique
3Gall-Glu-AB II	Glu-Gall	CH <sub>3</sub>	COOH	OH	Acide barrinique
3GluGall-Glu-AB I	Glu-Gall	COOH	CH <sub>3</sub>	Glu	Acide bartogénique
3GluGall-Glu-AB II	Glu-Gall	CH <sub>3</sub>	COOH	Glu	Acide barrinique
23Gall-Glu-TSG E	OH	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OGall	Glu	Trachelosperogénine E
23Gall-Glu-HAB	OH	COOH	CH <sub>2</sub> OGall	Glu	Acide 23-hydroxybartogénique
3Gall-23Gall-Glu-HAB	OGall	COOH	CH <sub>2</sub> OGall	Glu	Acide 23-hydroxybartogénique

# APPLICATION DE LA HRMS À L'ÉLUCIDATION STRUCTURALE

## ÉTUDE DE LA FRAGMENTATION DU QTT I

# LTQ Orbitrap Velos

## LIT CID MS/MS at 22% resonant collision energy

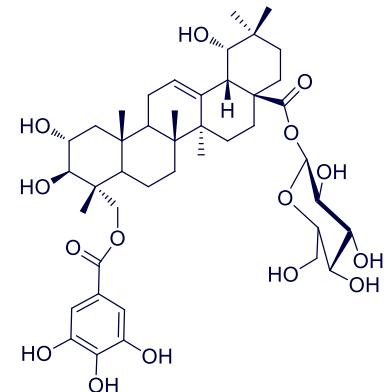
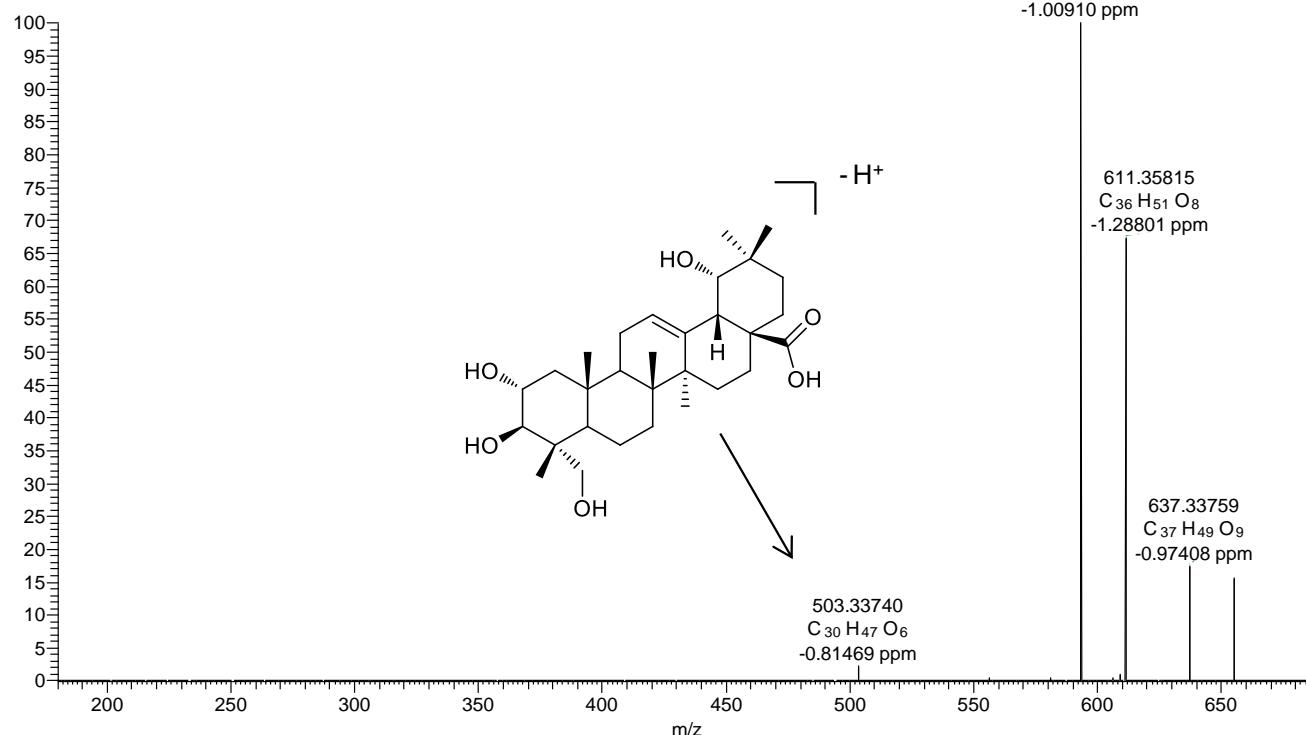


# APPLICATION DE LA HRMS À L'ÉLUCIDATION STRUCTURALE

## ETUDE DE LA FRAGMENTATION DU QTT I

LTQ Orbitrap Velos

LIT MS<sub>3</sub> spectrum of the product ion at m/z 655, 30% resonant collision energy

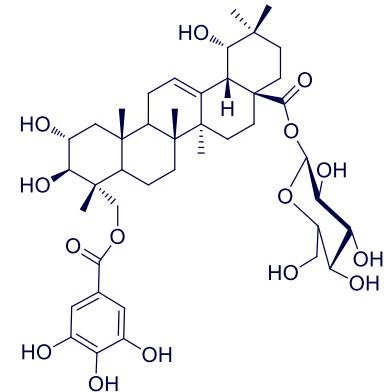
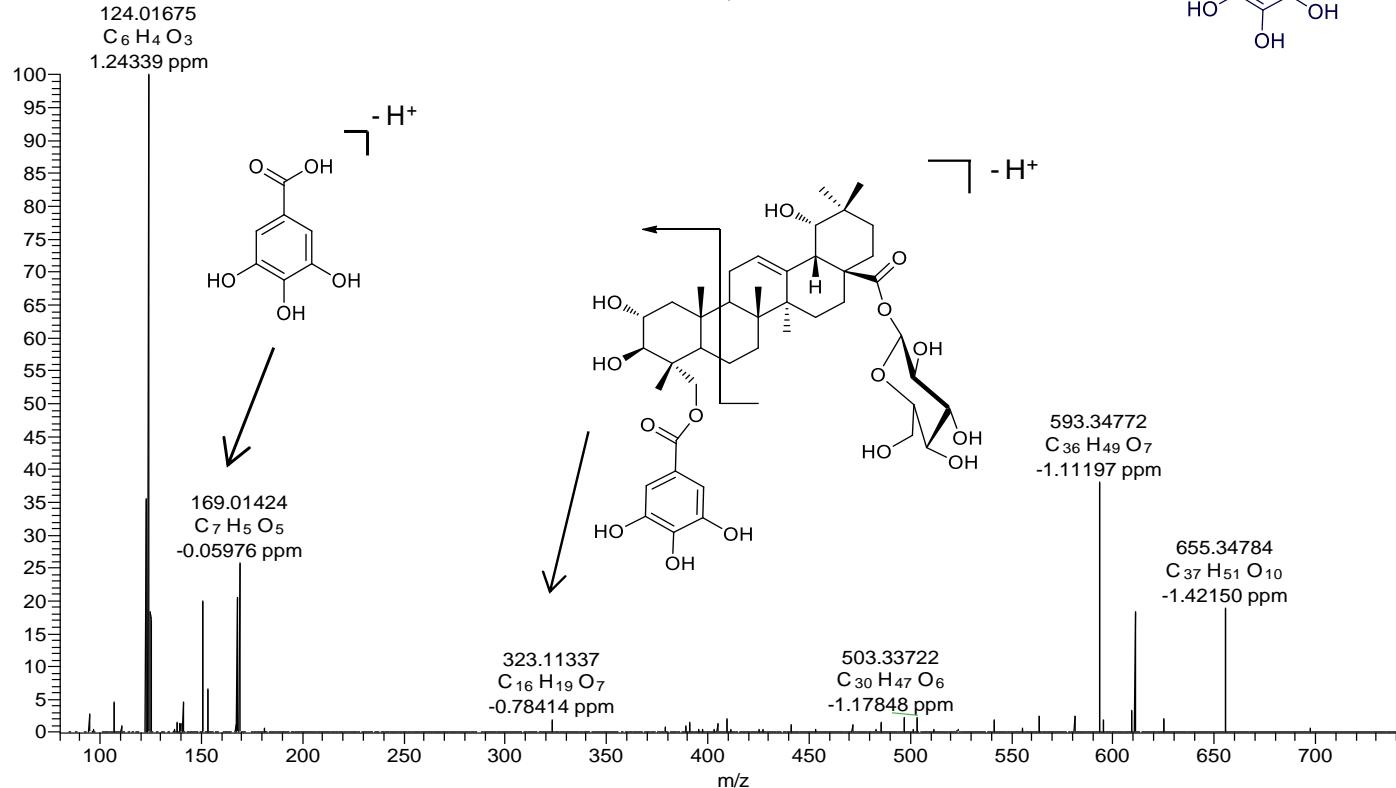


# APPLICATION DE LA HRMS À L'ÉLUCIDATION STRUCTURALE

## ETUDE DE LA FRAGMENTATION DU QTT I

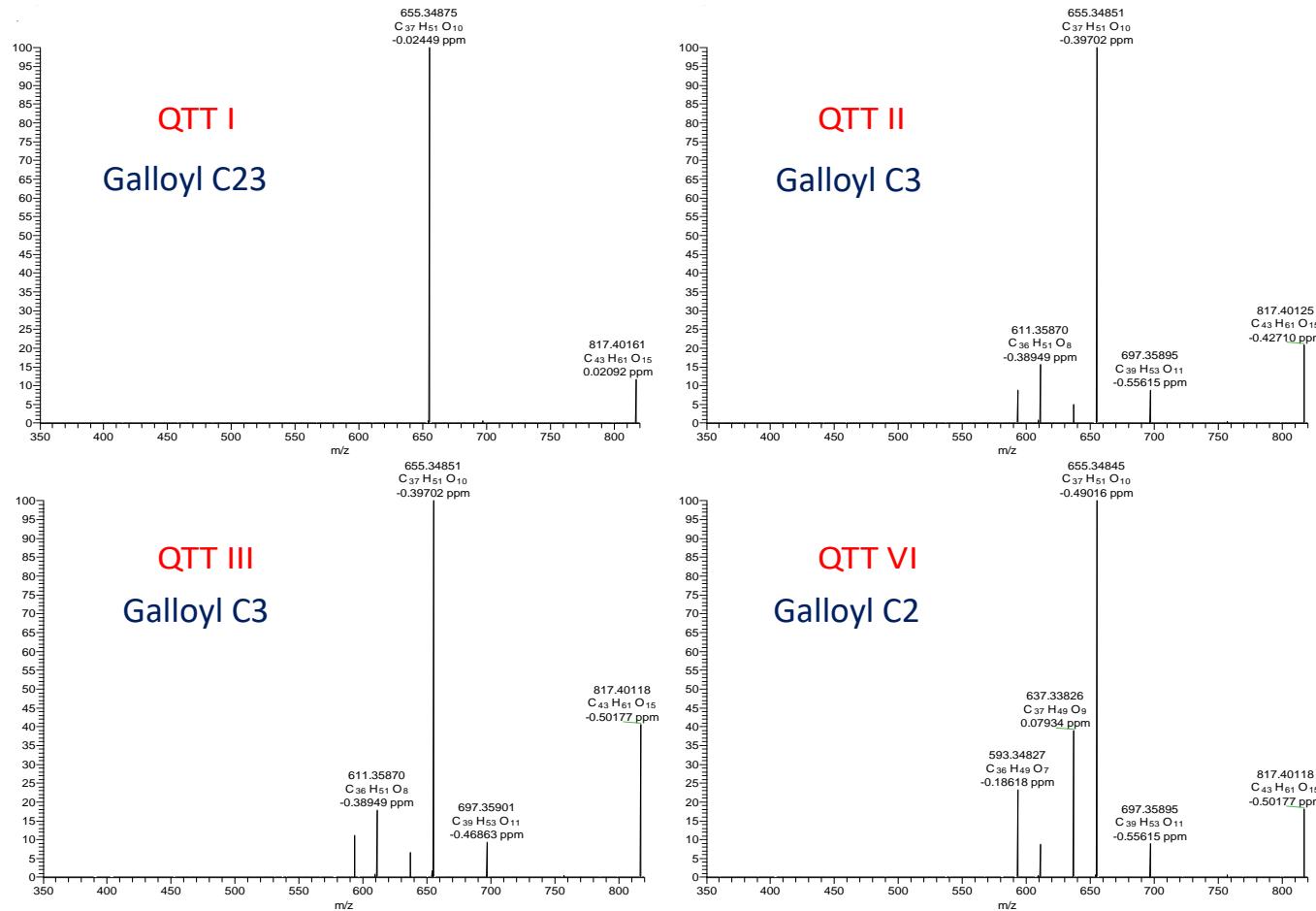
LTQ Orbitrap Velos

HCD MS/MS at 150V collision energy



# APPLICATION DE LA HRMS À L'ÉLUCIDATION STRUCTURALE

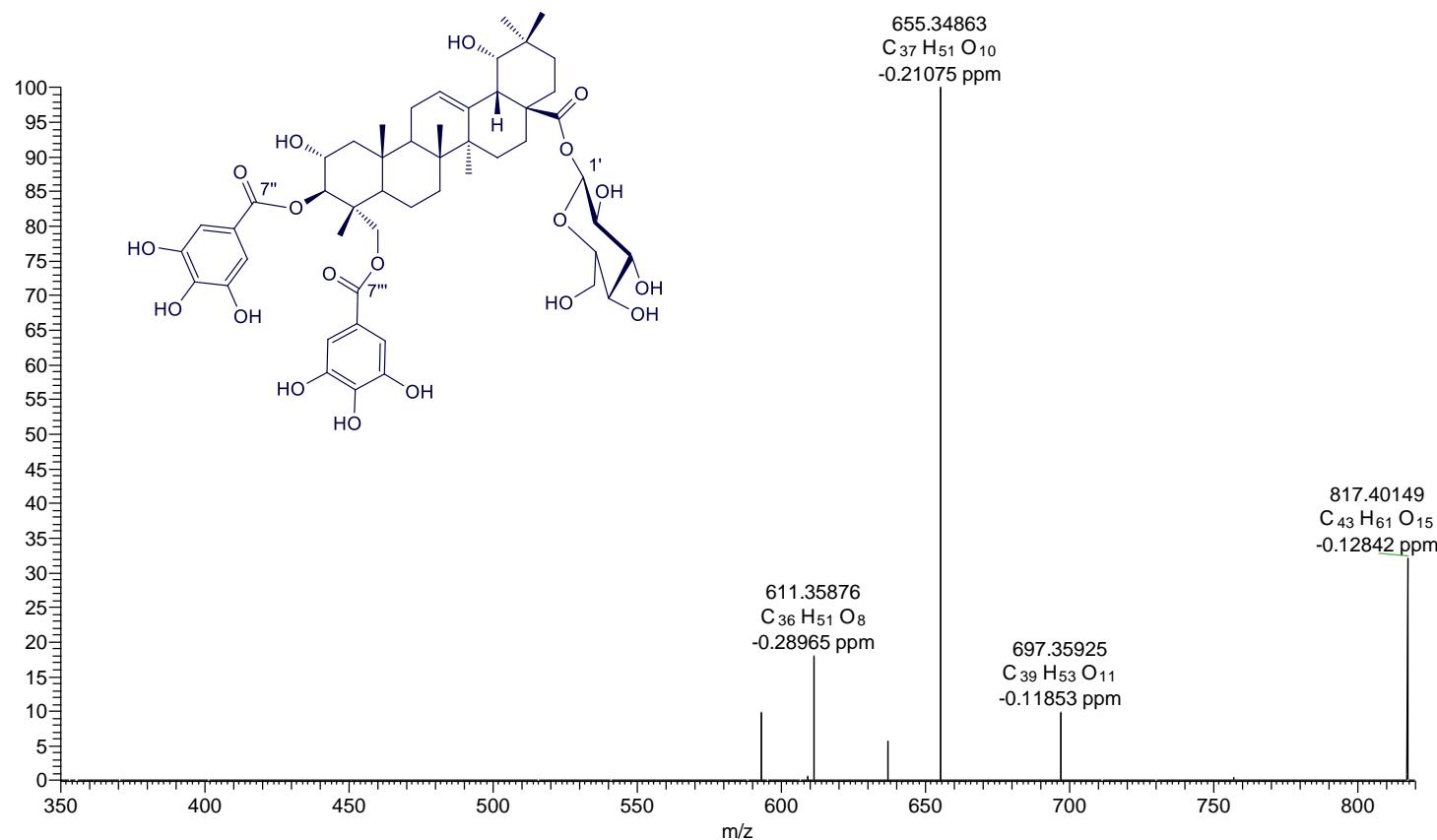
## ETUDE DE LA FRAGMENTATION D'ISOMÈRES



# APPLICATION DE LA HRMS À L'ÉLUCIDATION STRUCTURALE

## ETUDE DE LA FRAGMENTATION DU QTT V

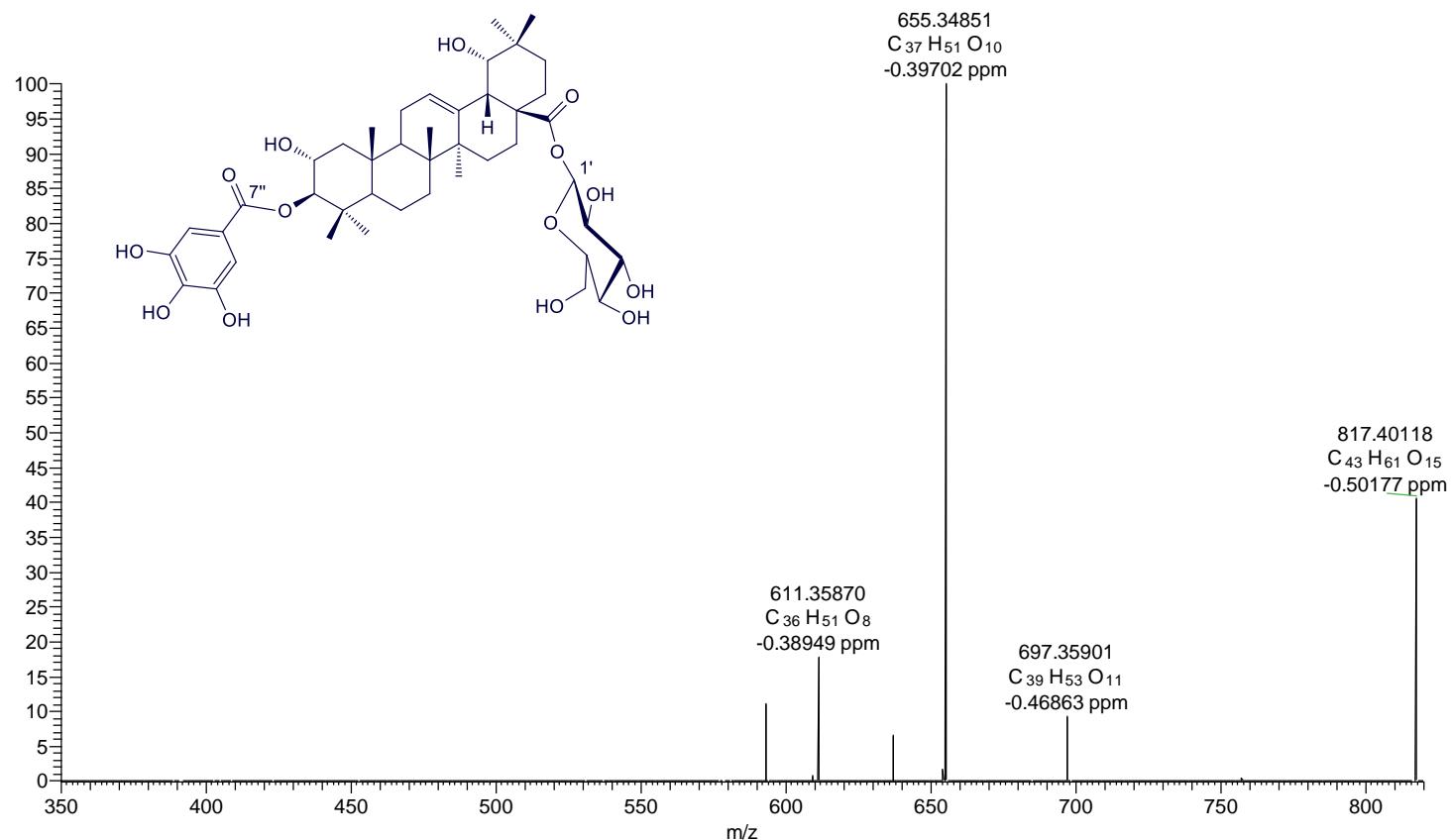
LIT MS3 spectrum of the product ion at  $m/z$  817, 25% resonant collision energy



# APPLICATION DE LA HRMS À L'ÉLUCIDATION STRUCTURALE

## ETUDE DE LA FRAGMENTATION DU QTT V

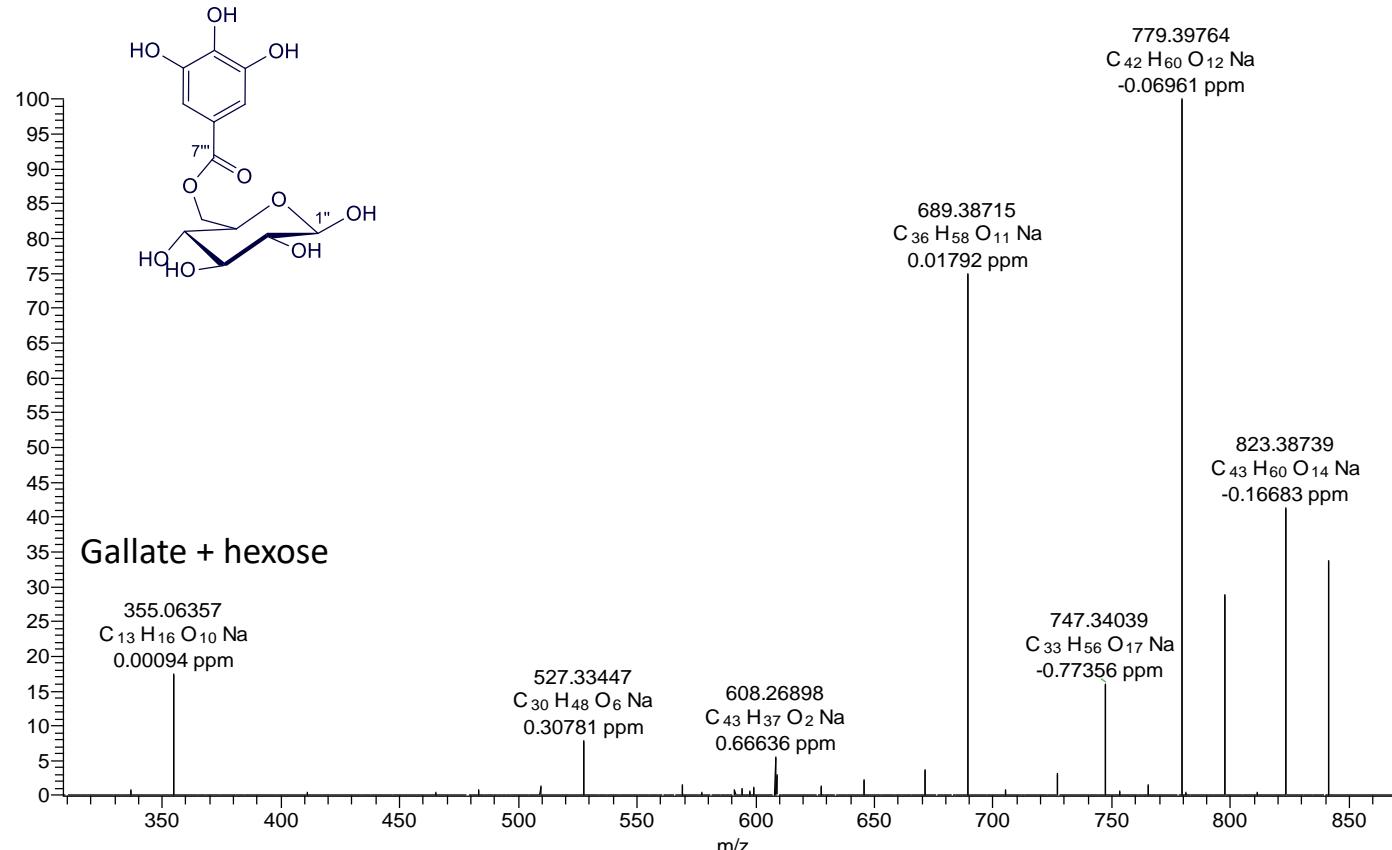
LIT MS<sub>2</sub> spectrum of the product ion at m/z 817, 25% resonant collision energy



# APPLICATION DE LA HRMS À L'ÉLUCIDATION STRUCTURALE

## ETUDE DE LA FRAGMENTATION DU QTT IV

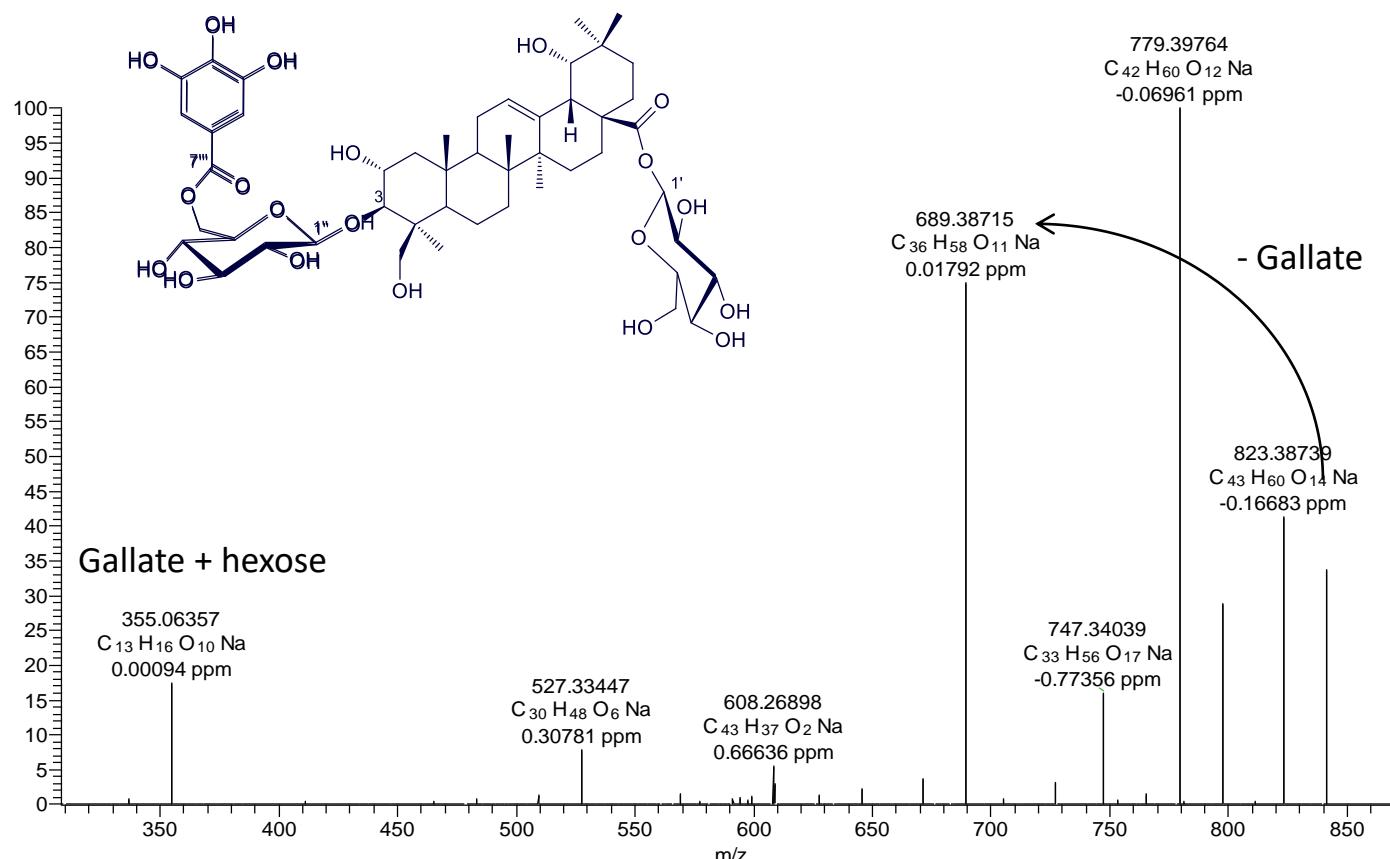
LIT MS3 spectrum of the product ion at m/z 841, 25% resonant collision energy



# APPLICATION DE LA HRMS À L'ÉLUCIDATION STRUCTURALE

## ETUDE DE LA FRAGMENTATION DU QTT IV

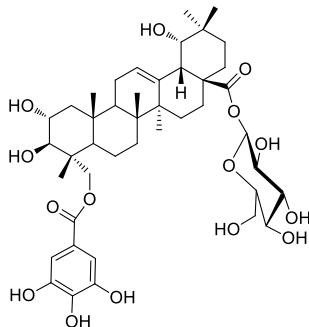
LIT MS3 spectrum of the product ion at m/z 841, 25% resonant collision energy



# CONTRIBUTION DU BOIS DE CHÊNE À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

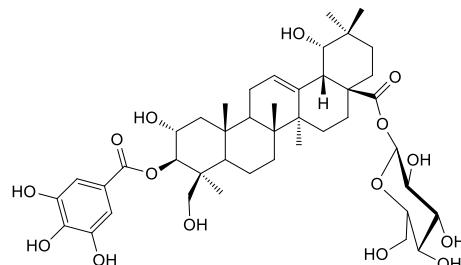
## QUANTIFICATION DE TRITERPÈNES SAPIDES DANS LE BOIS DE CHÊNE ET APPLICATIONS PRATIQUES

- ◆ Prélèvement d'échantillons (46 échantillons, 8 forêts)
  - ◆ Affectation à l'espèce botanique par des analyses génétiques (UMR BIOGECO - E. Guichoux)
  - ◆ Développement d'une méthode de quantification par LC-HRMS



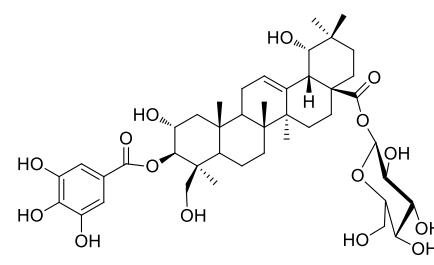
# QTT I

## doux

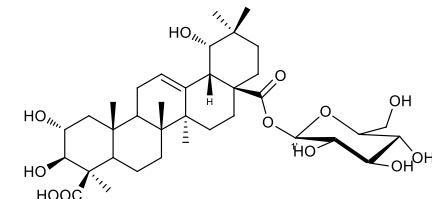


# QTT II

## doux



## QTT III doux



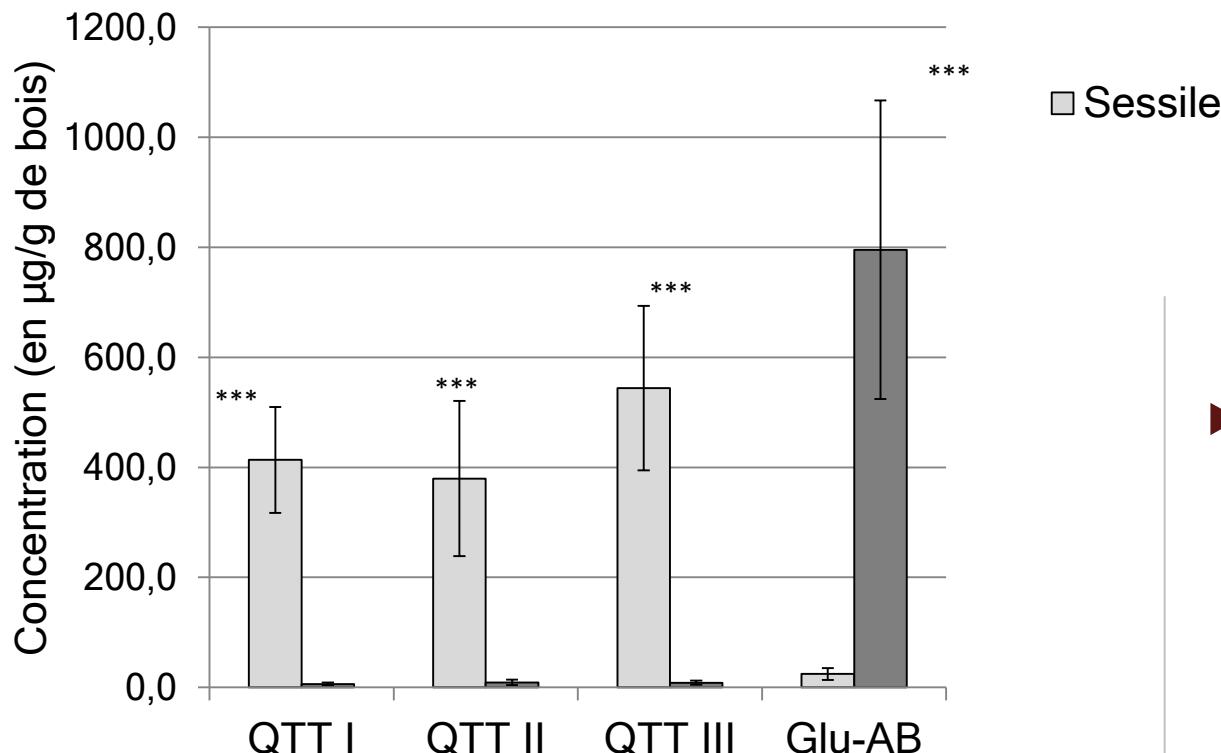
Glu-AB  
amer



Arramon et al., Phytochem. Anal., 2002

# CONTRIBUTION DU BOIS DE CHÊNE À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

QUANTIFICATION DE TRITERPÈNES SAPIDES DANS LE BOIS DE CHÊNE ET APPLICATIONS PRATIQUES



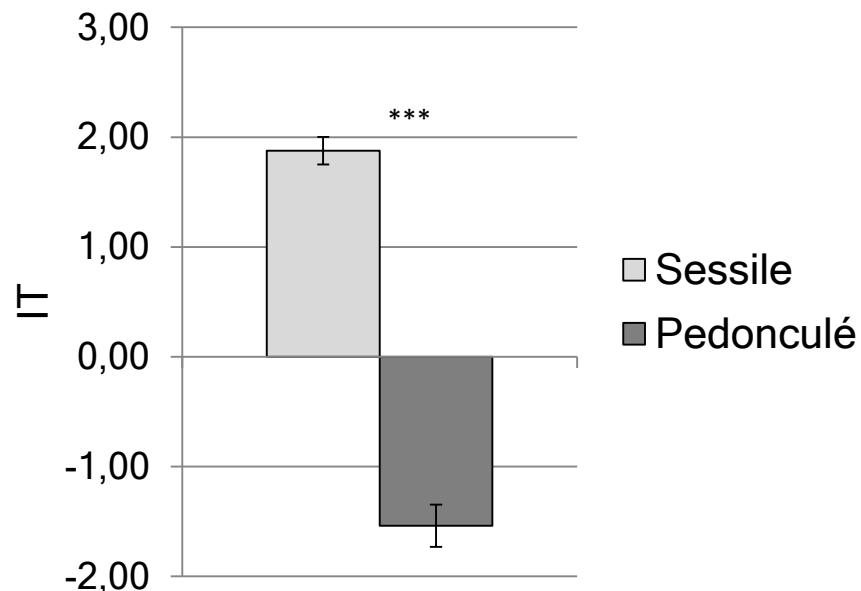
□ Sessile

- Le chêne sessile contient significativement plus de triterpènes sucrés et moins de triterpènes amers que le chêne pédonculé

# CONTRIBUTION DU BOIS DE CHÊNE À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

IDENTIFICATION DE L'ESPÈCE DE CHÊNE SUR LA BASE DE LA COMPOSITION TRITERPÉNIQUE

$$IT = \log \frac{[QTT\ I] + [QTT\ II] + [QTT\ III]}{[Glu - AB]}$$



- ▶ La composition triterpénique du bois permet de discriminer sans ambiguïté l'espèce de chêne

# CONTRIBUTION DU BOIS DE CHÊNE À LA SAVEUR SUCRÉE DES VINS SECS

## INFLUENCE DE LA SÉLECTION DU BOIS SUR LA PERCEPTION GUSTATIVE DU VIN

- ◆ Analyse des bois en amont, 2 modalités : sélectionnée et non-sélectionnée
- ◆ Expérimentations en triplicat, dans 6 chais

Dégustation	Test	Saint-Emilion	Pessac-Léognan	Margaux	Graves	Haut-Médoc	Côtes de Gascogne
Après 3 mois d'élevage	Triangulaire	**	***	**	**	*	ns
	Sucrosité	**	**	**	**	*	**
Après 15 mois d'élevage	Amertume	*	***	ns	ns	(*)	ns
	Qualité du boisé	**	**	***	*	***	***

► La sélection du bois influence significativement la sucrosité et la qualité du boisé des vins

# DISCRIMINATION DE L'ESPÈCE BOTANIQUE DE CHÊNE EN FONCTION DE SA COMPOSITION TRITERPÉNIQUE

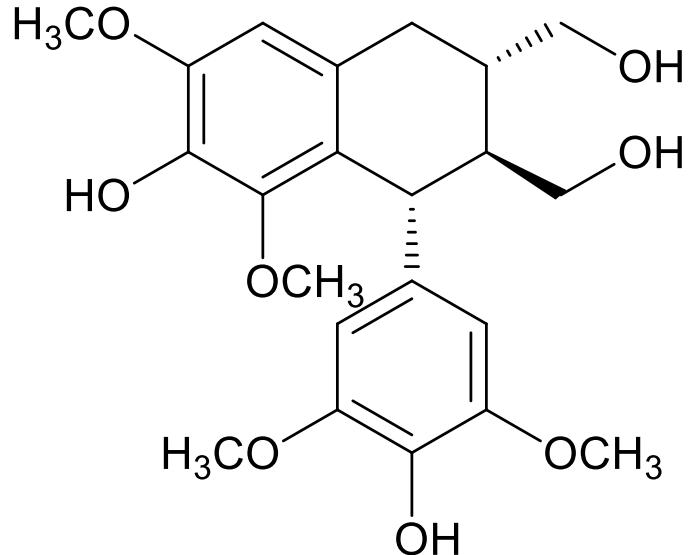
Outil de sélection du bois pour déterminer l'origine botanique ?

Dépôt de brevet européen et US

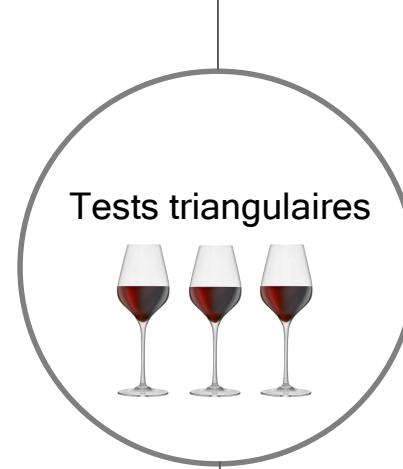


# RÔLE DES LIGNANES DU BOIS DE CHÊNE DANS L'AMERTUME DES VINS

## CARACTÉRISATION SENSORIELLE DU LYONIRÉSINOL



Détermination du seuil de détection

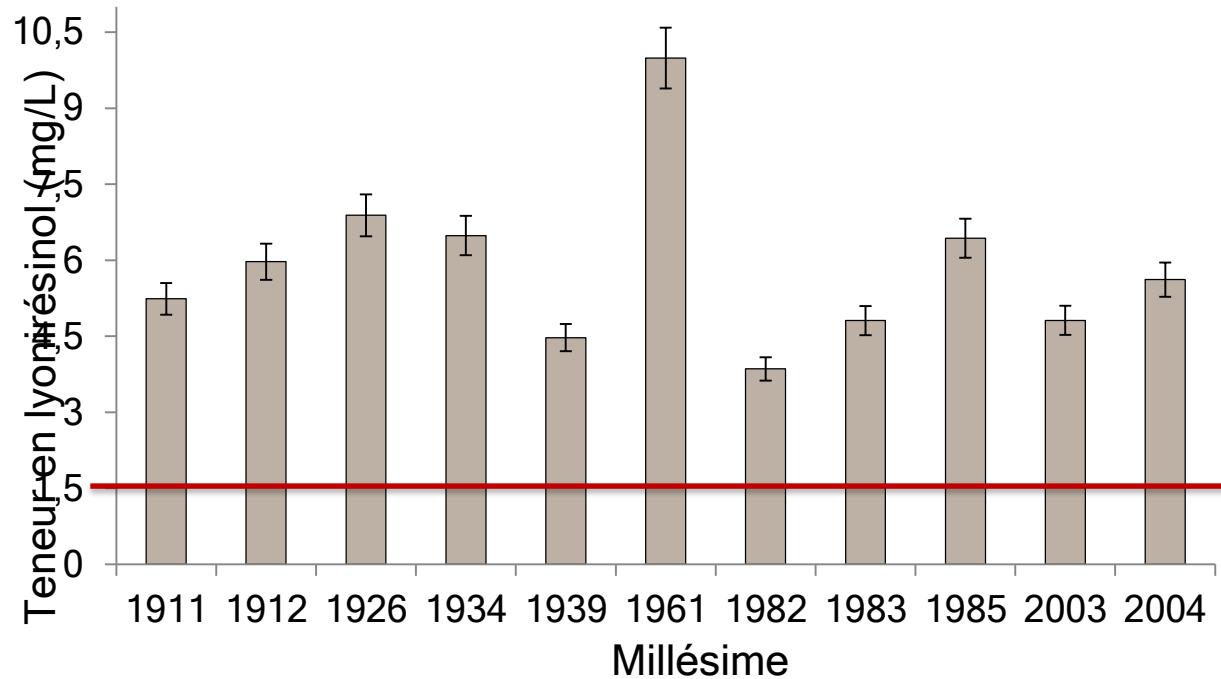


$$S_d = 1,5 \text{ mg/L}$$



# RÔLE DES LIGNANES DU BOIS DE CHÊNE DANS L'AMERTUME DES VINS

QUANTIFICATION PAR LC-HRMS DU LYONIRÉSINOL DANS UNE VERTICALE DE VINS ROUGES

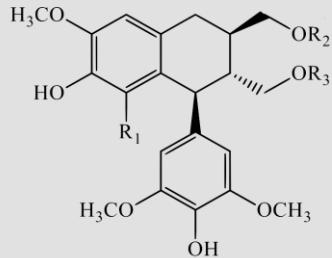


- Le lyonirésinol contribue significativement et durablement à l'amertume des vins élevés sous bois de chêne

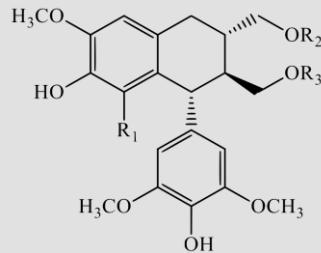
# RÔLE DES LIGNANES DU BOIS DE CHÊNE DANS L'AMERTUME DES VINS

## RECHERCHE DE NOUVEAUX LIGNANES DANS LE BOIS DE CHÊNE

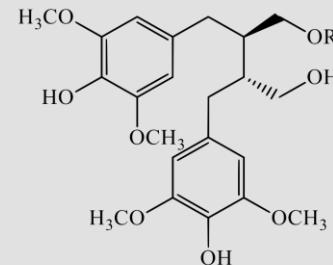
- ◆ Criblage d'extraits de bois de chêne et purification guidée par LC-HRMS
- ◆ Identification par RMN



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
(+)-1	H	H	H
(+)-2	OCH <sub>3</sub>	Gall	H
3	OCH <sub>3</sub>	H	Xyl
5	OCH <sub>3</sub>	H	Glu
7	OCH <sub>3</sub>	H	Glu-Gall



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
(-)-1	H	H	H
(-)-2	OCH <sub>3</sub>	Gall	H
4	OCH <sub>3</sub>	H	Xyl
6	OCH <sub>3</sub>	H	Glu
8	OCH <sub>3</sub>	H	Glu-Gall
9	OCH <sub>3</sub>	Gall	Xyl

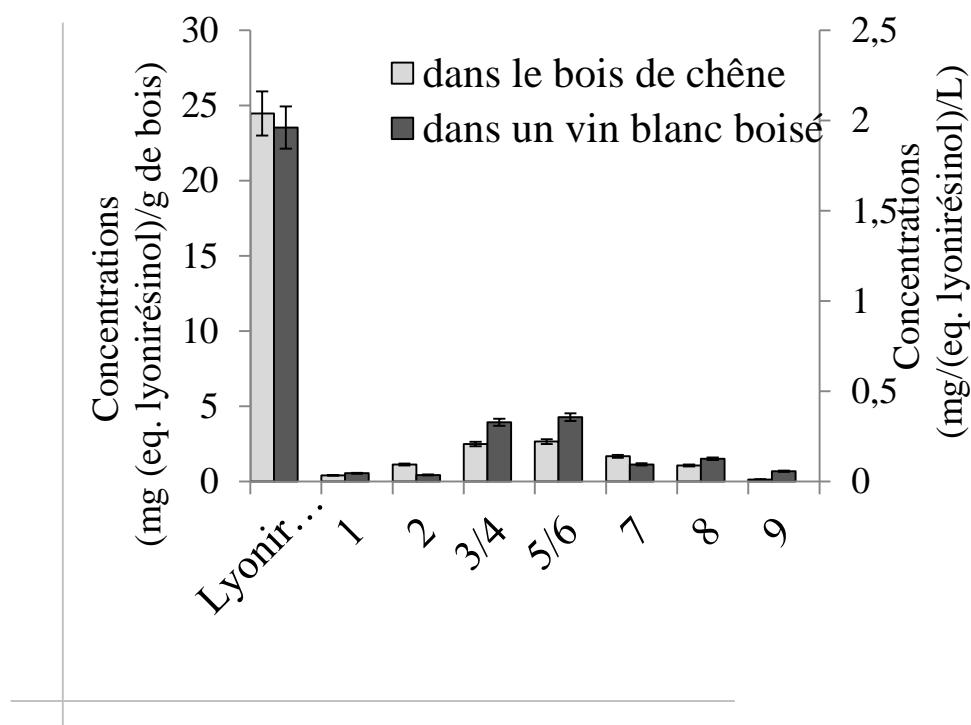


10	H
11	Xyl

# RÔLE DES LIGNANES DU BOIS DE CHÊNE DANS L'AMERTUME DES VINS

## CARACTÉRISATION SENSORIELLE ET QUANTIFICATION DES LIGNANES IDENTIFIÉS

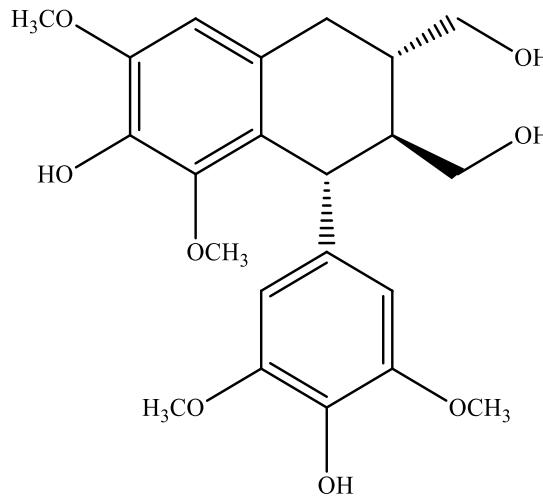
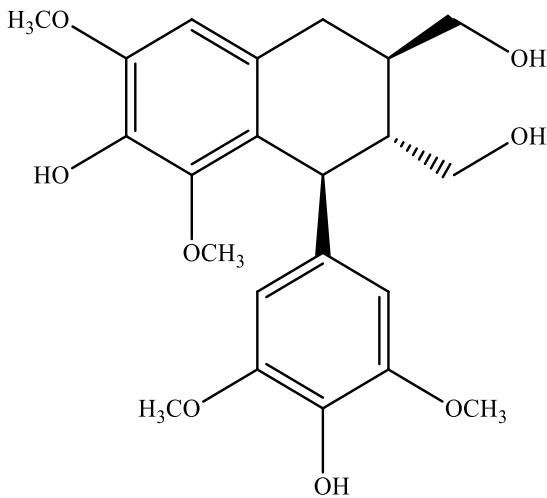
Composés	Goût dans l'eau	Intensité de l'amertume (sur 7)	
		Solution modèle	Vin
Lyonirésinol	Amer	7	7
1	-	-	-
2	Doux	-	-
3	-	-	-
4	-	-	-
5	Amer	4	3
6	Amer	5	4
7	Amer	3	4
8	Amer	7	7
9	-	-	-
10	Amer	3	3
11	Amer	7	7



► Le Lyoniresinol est à la fois le plus amer et le plus abondant des lignanes du bois

# RÔLE DES LIGNANES DU BOIS DE CHÊNE DANS L'AMERTUME DES VINS

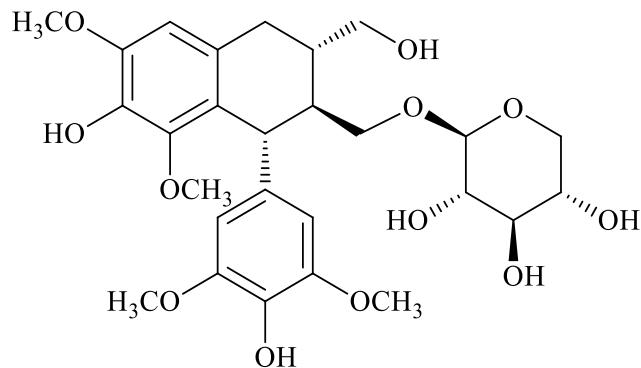
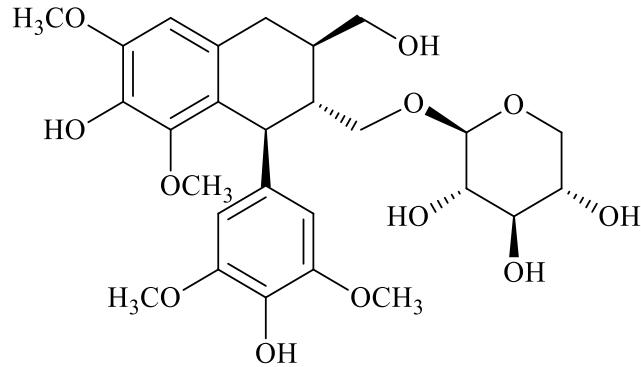
## INFLUENCE DE LA STÉRÉOCHIMIE DU LYONIRÉSINOL SUR SES PROPRIÉTÉS GUSTATIVES



- ◆ Purification des énantiomères par dédoublement racémique à partir de dérivés naturels

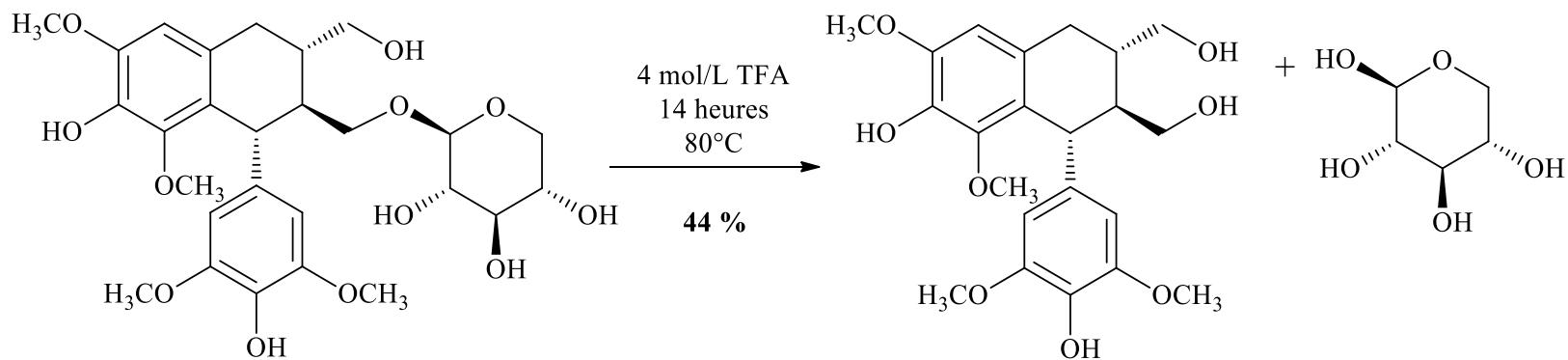
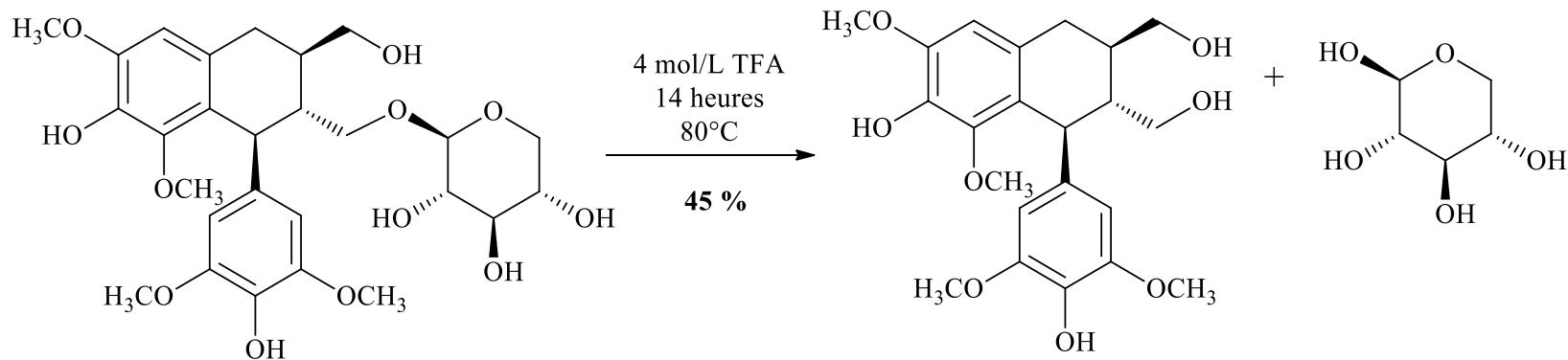
# RÔLE DES LIGNANES DU BOIS DE CHÊNE DANS L'AMERTUME DES VINS

INFLUENCE DE LA STÉRÉOCHIMIE DU LYONIRÉSINOL SUR SES PROPRIÉTÉS GUSTATIVES



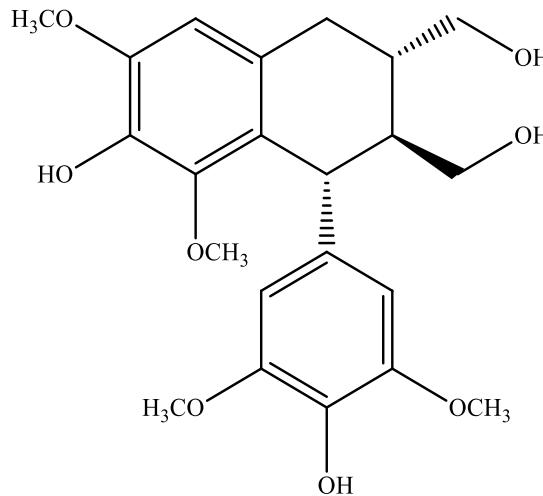
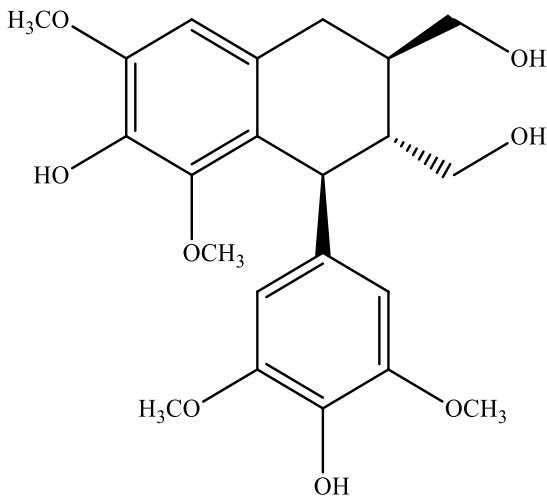
# RÔLE DES LIGNANES DU BOIS DE CHÊNE DANS L'AMERTUME DES VINS

## INFLUENCE DE LA STÉRÉOCHIMIE DU LYONIRÉSINOL SUR SES PROPRIÉTÉS GUSTATIVES



# RÔLE DES LIGNANES DU BOIS DE CHÊNE DANS L'AMERTUME DES VINS

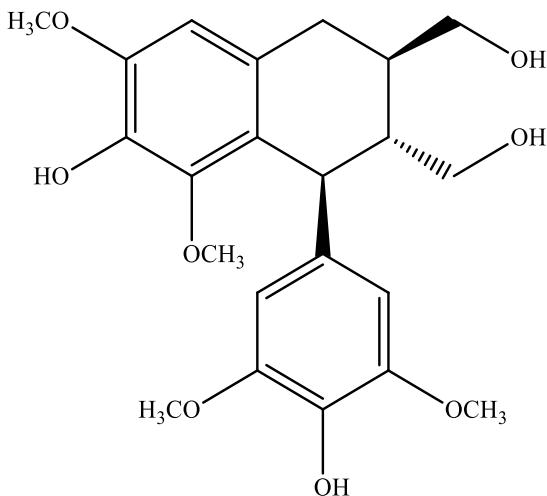
# INFLUENCE DE LA STÉRÉOCHIMIE DU LYONIRÉSINOL SUR SES PROPRIÉTÉS GUSTATIVES



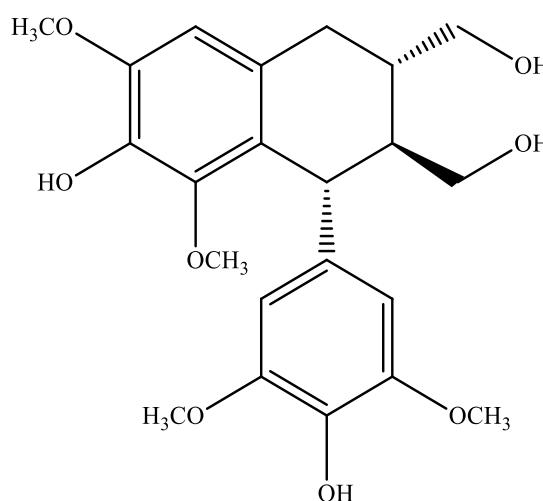
- ◆ Purification des énantiomères par dédoublement racémique à partir de dérivés naturels
  - ◆ Détermination de la configuration absolue par dichroïsme circulaire vibrationnel

# RÔLE DES LIGNANES DU BOIS DE CHÊNE DANS L'AMERTUME DES VINS

## INFLUENCE DE LA STÉRÉOCHIMIE DU LYONIRÉSINOL SUR SES PROPRIÉTÉS GUSTATIVES



(*8R, 8'R, 7'S*)-(+)-lyoniresinol



(*8S, 8'S, 7'R*)-(-)-lyoniresinol

Amer ——————  
 $S_d = 0,5 \text{ mg/L}$   
Concentrations = 0,3 à 5,5 mg/L



Pas de goût

*Merci de votre  
attention !*



FranceAgriMer



[axel.marchal@u-bordeaux.fr](mailto:axel.marchal@u-bordeaux.fr)

Bordeaux

*M. Tolmer*