

# Méthodes analytiques de mesure du potentiel aromatique des raisins

Àgnes DIENES-NAGY<sup>1</sup>, Danielle NARDONE<sup>1</sup>, Marilyn CLÉROUX<sup>2</sup>, Roland RIESEN<sup>2</sup>, Urban FREY<sup>3</sup> et Fabrice LORENZINI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Agroscope, Institut des sciences en denrées alimentaires IDA, 1260 Nyon

<sup>2</sup>CHANGINS, Haute Ecole de viticulture et œnologie, 1260 Nyon

<sup>3</sup>HES-SO VS, 1950 Sion

Renseignements: Àgnes Dienes-Nagy, e-mail: agnes.dienes-nagy@agroscope.admin.ch, tél. +41 58 460 43 34, www.agroscope.ch



## Introduction

L'arôme et le bouquet d'un vin sont le résultat d'un subtil mélange de centaines de composants, produits pendant la maturation du raisin (arômes variétaux) et la fermentation (arômes fermentaires) et durant tout le vieillissement du vin (arômes de vieillissement). Dans le raisin, les molécules d'arômes sont présentes sous forme libre ou de précurseurs, qui sont inodores. Dans la plupart des cas, ces précurseurs sont constitués d'une molécule d'arôme liée à une molécule de glucose, de

cystéine ou d'autres composants. Le potentiel aromatique du raisin peut être défini comme la somme de ces deux formes de l'arôme. La partie aromatique des précurseurs peut être libérée par hydrolyse enzymatique pendant la fermentation alcoolique ou par des réactions chimiques pendant le vieillissement.

Le potentiel aromatique du raisin est un paramètre important de la qualité de la vendange et de la typicité du vin. Il est influencé par de nombreux facteurs, comme la variabilité génétique (cépage, clone), les techniques culturales, la physiologie de la vigne (ali-

mentation hydrique et minérale, maturité des raisins) et les conditions pédoclimatiques. Cependant, il n'existe aucune méthode générale pour évaluer ce paramètre, en raison de la grande diversité des arômes et des précurseurs. Certaines molécules aromatiques sont spécifiques à certains vins et leur confèrent leur typicité, comme les thiols dans la Petite Arvine (Fretz *et al.* 2005) ou le Sauvignon blanc (Tominaga *et al.* 1998a) et les terpènes dans le Muscat ou le Gewürztraminer (Dziadas *et al.* 2010), tandis que d'autres composants aromatiques, notamment les esters et les alcools, sont présents en quantité variable dans tous les cépages.

La littérature mentionne trois différentes approches pour l'évaluation du potentiel aromatique, toutes basées sur la mesure des précurseurs d'arômes (fig. 1):

- la mesure globale du potentiel aromatique par la méthode glycosyl-glucose (G-G) (Williams *et al.* 1995);
- la quantification des arômes libres après l'hydrolyse des précurseurs (Peyrot des Gachons *et al.* 2000; Dziadas *et al.* 2010);
- la quantification directe des précurseurs aromatiques (Luisier *et al.* 2008; Roland *et al.* 2010).

La première (méthode G-G) est basée sur la détermination de la quantité de glucose libérée des précurseurs aromatiques glycosylés. Le glucose, produit en quantité par les plantes, est le premier à se lier à des métabolites secondaires pour les stabiliser ou augmenter leur solubilité. Pendant la fermentation alcoolique, le glucose peut être coupé par une hydrolyse enzymatique. Cette méthode est basée sur l'hypothèse que la quantité de glucose produite par cette hydrolyse est proportionnelle à la quantité de molécules aromatiques, permettant ainsi d'estimer le potentiel aromatique. Cependant, l'hydrolyse ne concerne pas que les précurseurs aromatiques, elle sépare tous les composés glycosylés présents dans le moût et la valeur obtenue reflète ainsi la quantité de toutes les molécules glycosylées, sans différencier les aglycones.

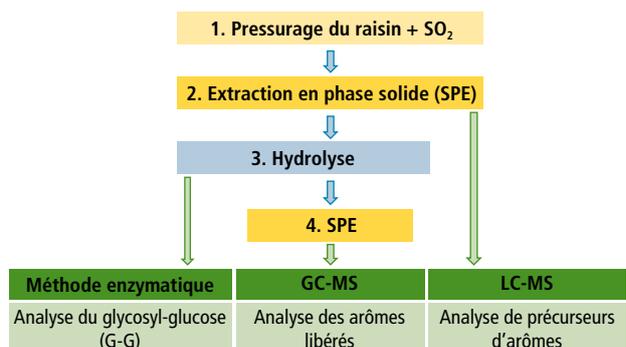
Dans les vins blancs aromatiques tels que le Muscat et le Gewürztraminer, les monoterpènes jouent un rôle important dans l'arôme. Les monoterpènes prédominants dans ces cépages sont le linalool, le géraniol, le nérol, l' $\alpha$ -terpinéol, le  $\beta$ -citronellol, l'hotrienol et le limonène. On estime que les monoterpènes sont deux à huit fois plus abondants sous forme glycosylée que sous forme libre dans les vins et dans les moûts (Dziadas *et al.* 2010).

L'analyse de ces monoterpènes glycosylés nécessite une séparation par extraction en phase solide (SPE), suivie d'une hydrolyse enzymatique pour séparer le

**Résumé** Le potentiel aromatique donne d'importantes informations sur la qualité du raisin. Son estimation est un défi pour les chercheurs du fait de la complexité chimique des arômes et de leurs précurseurs présents dans le raisin. Les méthodes actuelles pour déterminer le potentiel aromatique se basent sur la quantification directe et indirecte des précurseurs aromatiques et des arômes libres. Les précurseurs sont des substances inodores contenant une molécule d'arôme liée à une molécule de glucose, de cystéine ou d'autres composants. Ils peuvent être hydrolysés pendant la fermentation alcoolique et libérer ainsi la partie aromatique. Cette étude examine trois méthodes et leurs applications. Les résultats montrent que la méthode glycosyl-glucose (G-G), basée sur la quantification de toutes les molécules glycosylées du raisin, n'est pas utilisable pour l'estimation du potentiel aromatique des huit cépages blancs étudiés, car aucune corrélation significative ne se dégage avec les résultats de l'analyse sensorielle des vins. En revanche, les résultats obtenus avec la quantification des monoterpènes par GC-MS après hydrolyse enzymatique des précurseurs ou avec la quantification directe des précurseurs aromatiques par LC-MS sont bien corrélés avec l'analyse sensorielle. Ces deux méthodes sont donc fiables pour l'estimation du potentiel aromatique du raisin.

glucose du monoterpène. La quantification des différents composés aromatiques est ensuite faite par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) (fig. 1).

Dans certains cépages, les arômes typiques ne se présentent pas sous forme glycosylée dans le raisin, mais sous forme cystéinée ou glutathionée. C'est le cas



**Figure 1** | Schéma des étapes de préparation pour l'estimation du potentiel aromatique du raisin.

des thiols volatils, comme le 3-mercaptohexanol (3MH). Le premier précurseur de 3MH identifié par Tominaga (1998b) s'avère être composé d'une molécule aromatique (thiol) et d'une molécule de cystéine. Comme les thiols volatils sont très sensibles à l'oxydation, il est préférable de mesurer la quantité de précurseurs dans le moût, car ils sont stables et ne s'oxydent pas. Après une pré-concentration sur une cartouche SPE, ils peuvent être quantifiés par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse (LC-MS) (Luisier *et al.* 2008). La principale limite de cette méthode est que les standards synthétiques des précurseurs ne sont pas disponibles dans le commerce et qu'ils doivent être synthétisés dans un laboratoire spécialisé.

L'analyse des précurseurs nécessite des équipements coûteux et des techniques complexes qui ne permettent pas de réaliser les analyses en routine, à l'exception de l'analyse des glycosides modifiée par Schneider (2004).

Cet article a pour objectif de présenter les résultats obtenus par ces différentes méthodes et de les comparer avec ceux de l'analyse sensorielle, dans le but d'évaluer les points forts et les limites de leur application. Les mesures ont été effectuées en collaboration entre les laboratoires d'Agroscope (G-G), de la HES Changins (terpènes libres) et de la HES Sion (précurseurs de 3MH), selon le plan présenté dans le tableau 1.

## Matériel et méthodes

### Echantillons

Les échantillons de raisin des différents cépages (tabl. 1) proviennent des vignobles expérimentaux d'Agroscope à Changins, Pully et Leytron. Les moûts ont été fournis par la cave d'Agroscope à Changins, après foulage et sulfitage. Les échantillons ont été centrifugés et congelés à  $-25^{\circ}\text{C}$  jusqu'à l'analyse.

Tableau 1 | Plan des analyses de l'étude

Cépage	Méthode		
	G-G (nombre d'échantillons)	Précurseurs terpènes (nombre d'échantillons)	Précurseurs 3MH (nombre d'échantillons)
Gewürztraminer	19	2	–
Muscat	4	4	–
Petite Arvine	30	–	30
Chasselas	7	–	–
Chardonnay	4	–	–
Doral	36	–	–
Humagne blanc	6	–	–
Sauvignon blanc	4	–	–

### Vinification

La vinification suit un protocole standardisé. La vendange est foulée, pressée et sulfitée (50 mg/l) lors de l'encuvage. Les moûts sont levurés pour la fermentation alcoolique. En fin de fermentation alcoolique, les lies sont éliminées par centrifugation. Après une fermentation malolactique induite par des bactéries sélectionnées, les vins sont stabilisés avant d'être filtrés. Une filtration fine précède la mise en bouteille.

### Analyse sensorielle

L'analyse sensorielle a été effectuée trois mois après la mise en bouteille par un collège interne à Agroscope composé de dix à douze dégustateurs. L'appréciation organoleptique des différents critères s'est effectuée selon une échelle de notation allant de 1 (mauvais, faible) à 7 (excellent, élevé). La saisie et l'interprétation statistique des données ont été réalisées à l'aide du programme informatique FIZZ de Biosystèmes (F-21560 Couternon).

### Analyse de glycosyl-glucose (G-G)

L'analyse de G-G est effectuée selon la méthode de Williams *et al.* (1995). Les glycosides sont séparés des composants polaires du moût (comme les sucres) par passage sur une colonne SPE C18. Après élution à l'éthanol, ils sont hydrolysés dans une solution d'acide sulfurique pour libérer le glucose. Ce dernier est dosé par méthode enzymatique. Pour s'assurer que le glucose du moût ne fausse pas les résultats, sa quantité est aussi mesurée sans hydrolyse (témoin) et soustraite du résultat. La concentration en glucose est calculée d'après la calibration avec le standard interne n-octyl glucoside, qui tient compte du rendement de l'hydrolyse.

### Analyse des monoterpènes libérés des précurseurs par GC-MS

Les monoterpènes glycosylés sont extraits des moûts et des vins par la méthode proposée par Vilanova (2006). En résumé, ils sont extraits sur une colonne SPE C18, puis hydrolysés en utilisant une  $\beta$ -glycosidase et enfin identifiés et quantifiés par GC-MS.

### Analyse de précurseur de 3-mercaptohexanol par LC-MS

La teneur en précurseur aromatique cystéinylé de 3-mercaptohexanol (P-3MH) est déterminée sur les échantillons de moût selon la méthode de Luisier (2008). Pour cette étude, le précurseur de 3-mercaptohexanol (P-3MH) est synthétisé dans le laboratoire de la HES-Sion (Luisier *et al.* 2007).

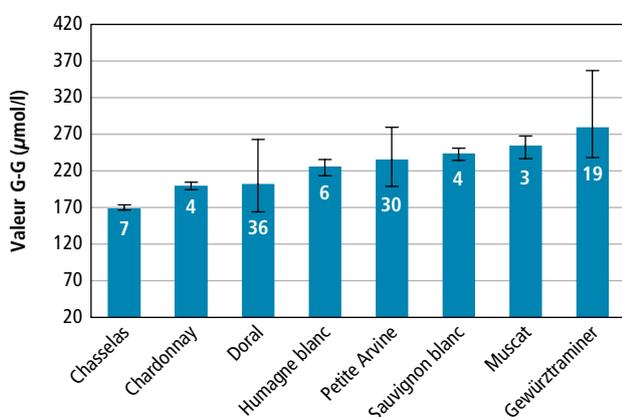
## Résultats et discussion

### Potentiel aromatique de différents cépages mesuré par la méthode G-G

Les résultats obtenus avec la méthode G-G pour le moût de huit cépages blancs sont donnés dans la figure 2. Les valeurs se situent entre 160 et 350  $\mu\text{mol}$  glucose/l de moût, ce qui concorde avec les résultats publiés dans la littérature (Williams *et al.* 1995; Thell *et al.* 2009). La plus haute concentration a été mesurée dans le moût de Gewürztraminer (en moyenne 279  $\mu\text{mol/l}$ ), suivi du Muscat, du Sauvignon blanc, de la Petite Arvine, de l'Humagne blanc, du Chardonnay et du Doral. Le Chasselas, connu pour être un cépage «neutre», contient significativement moins de métabolites glycosylés que les autres cépages (169  $\mu\text{mol/l}$ ).

Les valeurs élevées de G-G du Gewürztraminer et du Muscat étaient attendues, puisque ces cépages ont une haute concentration de monoterpènes dans le vin. Les monoterpènes se trouvent sous forme libre et glycosylée dans le raisin. Pour la Petite Arvine et le Sauvignon blanc, il n'existe aucune information sur les précurseurs aromatiques glycosylés. Ce sont plutôt les précurseurs des thiols volatils, cystéinés (Tominaga *et al.* 1998b; Fretz *et al.* 2005) et glutathionnés (Roland *et al.* 2010), qui sont cités dans la littérature. Dans le Chasselas, aucun de ces deux groupes d'arômes n'est présent en quantité détectable (Barbic *et al.* 1994; Cuenat *et al.* 1997), car ce sont les esters, les alcools supérieurs et les acétates qui constituent le bouquet du vin. Ces composés sont produits par les levures pendant la fermentation alcoolique à partir des sucres et des acides aminés.

La variabilité des précurseurs dans le même cépage, représentée par la barre dans la figure 2, est essentiellement liée à la nature de l'essai viticole. Les essais sur l'ali-



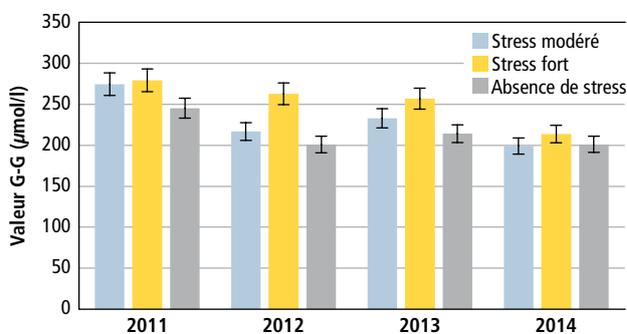
**Figure 2** | Valeurs de G-G ( $\mu\text{mol}$  glucose/l) pour huit cépages blancs. Les numéros sur les colonnes correspondent au nombre d'échantillons analysés. Les barres montrent les valeurs minimales et maximales obtenues pour les différents essais viticoles.

mentation azotée n'ont pas fait apparaître de différences significatives entre les valeurs de G-G pour le Chasselas, le Chardonnay et le Sauvignon blanc. Pourtant, la méthode G-G est communément utilisée dans les études viticoles pour comparer l'effet des différents traitements sur les composés glycosylés (Lafontaine *et al.* 2005; Werwitzke 2003.). Les résultats d'une autre étude d'Agroscope sur la Petite Arvine (fig. 3) montrent un effet intéressant du statut hydrique de la vigne sur les métabolites glycosylés. Les valeurs de G-G les plus élevées ont été obtenues avec un millésime chaud et sec (2011) et lorsque la vigne subissait un stress hydrique modéré à fort durant la saison. Cependant, aucune relation n'a pu être établie entre les valeurs de G-G et la qualité ou la typicité des vins d'Arvine, car les précurseurs des arômes typiques de ce cépage ne sont pas sous forme glycosylée. Dans ce cas, il n'y a pas de relation directe entre les valeurs G-G et le potentiel aromatique du raisin.

L'effet important du millésime sur les valeurs G-G apparaît dans la figure 3; il a également été observé dans des études impliquant d'autres cépages, comme le Doral et le Gewürztraminer.

### Corrélation avec l'analyse sensorielle

Les valeurs de G-G sont-elles de bons indicateurs du potentiel aromatique du raisin? Les analyses statistiques ANOVA effectuées avec les valeurs G-G des moûts et les résultats des analyses sensorielles des vins correspondants (note fruitée et impression générale) confirment qu'il n'y a pas de corrélation significative. Ceci vaut également pour les cépages contenant une quantité importante de monoterpènes libres et une concentration élevée en précurseurs aromatiques glycosylés, comme le Muscat, le Gewürztraminer et le Doral. D'autres métabolites peuvent influencer l'analyse senso-



**Figure 3** | Valeurs de G-G ( $\mu\text{mol}$  glucose/l) mesurées dans les moûts de Petite Arvine soumise à différents régimes hydriques de la vigne (stress modéré, fort et absence de stress hydrique).

rielle et annuler l'effet positif de l'augmentation des précurseurs d'arôme, car ceux-ci ne représentent qu'une petite partie (1–5 %) de tous les composés glycosylés. Effectivement, les teneurs en monoterpènes libres mesurées dans les vins étaient comprises entre 2–16 µmol/l et la valeur G-G correspondante dans le moût entre 200–350 µmol/l. Ceci remet en question l'utilisation de cette méthode pour l'estimation du potentiel aromatique et montre la nécessité de développer d'autres méthodes plus spécifiques.

**Potentiel aromatique mesuré par quantification des arômes libérés**

Contrairement à l'approche utilisée pour le G-G, cette technique analyse les arômes libérés (et non la partie glycosyl) après l'hydrolyse, permettant ainsi d'être plus en phase avec les résultats de l'analyse sensorielle.

Cependant, cette méthode nécessite une bonne connaissance des composants aromatiques des cépages et doit être adaptée à la quantification des molécules aromatiques désirées. Actuellement, elle est utilisée pour la détermination du potentiel aromatique des cépages muscatés, riches en monoterpènes. Dans cette étude, la plupart des aglycones des précurseurs aromatiques de Muscat et de Gewürztraminer ont été quantifiés: le linalool, l'α-terpinéol, le β-citronellol, le nérol et le géraniol. Les seuils de perception de ces monoterpènes dans le vin sont très différents. Celui du nérol est le plus élevé, soit 15 fois plus que celui du géraniol. Dans les hydrolysats des moûts de l'étude, seul le géraniol était présent en concentrations plus élevées que le seuil de perception (fig. 4). C'était d'ailleurs le principal monoterpène dans les deux cépages, suivi du linalool dans le Muscat et du citronellol dans le Gewürztraminer.

Le potentiel aromatique est défini ici comme la somme des concentrations des monoterpènes. Il atteint une valeur plus élevée dans les échantillons de Muscat (2,4 µmol/l) que dans ceux de Gewürztraminer (1,6 µmol/l).

**Corrélation avec l'analyse sensorielle**

Vu le faible nombre d'analyses, il est difficile de tirer une conclusion sur la pertinence de cette méthode pour l'estimation du potentiel aromatique. Dans le cas du Gewürztraminer, aucune différence significative n'a été observée dans les teneurs en monoterpènes des essais «traitement azote foliaire (13-202)» et «témoin (13-201)». La valeur mesurée pour l'échantillon 13-202 dépasse légèrement celle du 13-201 (fig. 5). La même tendance se retrouve dans l'analyse sensorielle, où le 13-202 obtient une note d'impression générale plus

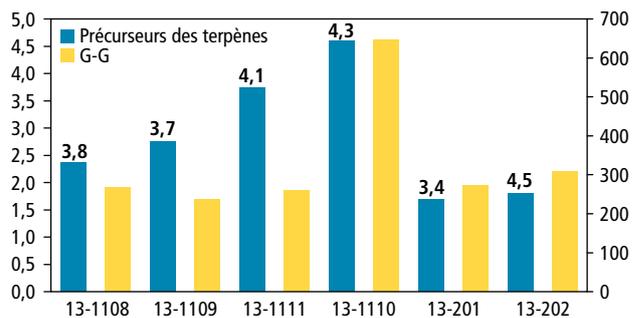


Figure 5 | Comparaison des résultats (µmol/l) de la quantification des précurseurs de monoterpènes (en bleu) sur l'axe de gauche et des valeurs de G-G (en jaune) sur l'axe de droite dans les moûts de Muscat (13-1108 à 13-1111) et de Gewürztraminer (13-201 et 13-202). Les notes de l'impression générale de l'analyse sensorielle sont marquées au-dessus des colonnes de résultats de monoterpènes.

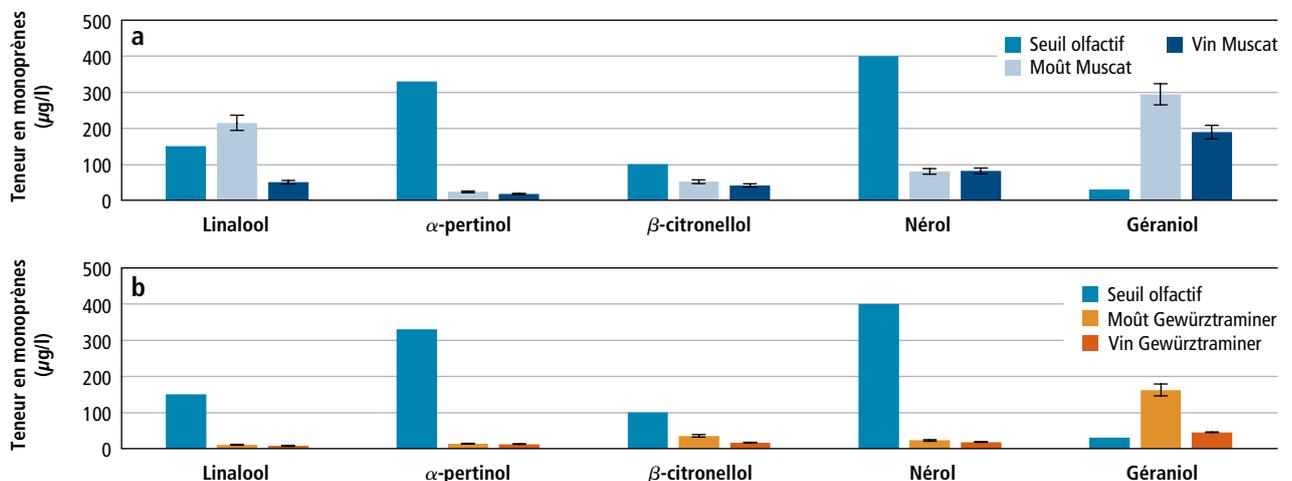


Figure 4 | Seuil de perception olfactive et concentrations en monoterpènes glycosylés dans des moûts et des vins de Muscat (a) et de Gewürztraminer (b).

élevée (4,5) que le 13-201 (3,4). Les résultats montrent la même tendance pour le Muscat, avec des notes entre 3,8 et 4,3. Cependant d'autres mesures sont nécessaires pour établir la corrélation entre la concentration en monoterpènes mesurée et les descripteurs de l'analyse sensorielle.

### Mesure directe des précurseurs aromatiques

La figure 6 présente les teneurs en P-3MH analysées dans le moût de Petite Arvine de 2006 à 2014. Les valeurs moyennes montrent une très grande variabilité entre les millésimes (facteur 15 entre 2006 et 2009), mais moins importantes entre les variantes des essais viticoles (maximum facteur 5 en 2007). L'état sanitaire joue un rôle très important dans la qualité de la Petite Arvine: une attaque de *Botrytis cinerea* sur les raisins, par exemple, peut élever la quantité de P-3MH (Spring *et al.* 2014). Thibon *et al.* (2011) ont montré qu'en présence de ce champignon, la baie surproduit le précurseur de 3-mercaptophexanol. Les valeurs très élevées de P-3MH en 2006 pourraient être dues à ce phénomène, le taux de pourriture variant de 35 à 65 % dans les quatre variantes de l'essai, contre 0 à 25 % les autres années.

### Corrélation avec l'analyse sensorielle

Vu l'importance du millésime sur la concentration en précurseurs aromatiques, les notes de l'analyse sensorielle des vins ne peuvent être confrontées à la teneur en P-3MH sans en tenir compte. Toutes les valeurs, qu'il s'agisse des notes de fruité à l'analyse sensorielle ou des concentrations de P-3MH ont ainsi été normalisées sur la moyenne de chaque année. Comme prévu, la figure 7 montre une bonne corrélation ( $R^2 = 0,63$ ) entre l'analyse sensorielle des vins et la teneur en précurseurs d'arômes du moût. Spring *et al.* (2014) ont montré sur les mêmes données que la concentration en

3MH dans les vins est hautement corrélée avec les P-3MH dans les moûts ( $R^2 = 0,95$ ). Récemment, un nouveau précurseur de 3MH lié à une molécule de glutathion a été identifié dans le Sauvignon blanc (Roland *et al.* 2010). Sa concentration n'est pas encore connue dans la Petite Arvine mais serait, selon des résultats préliminaires, du même ordre de grandeur que la P-3MH. Par la suite, ce précurseur devrait aussi être quantifié pour mieux caractériser le potentiel aromatique de la Petite Arvine.

### Comparaison des méthodes

Les analyses G-G ont été effectuées sur tous les échantillons de cette étude. Ceci permet de comparer les résultats avec ceux de la méthode d'analyse des monoterpènes libérés pour le Gewürztraminer et le Muscat. Les résultats obtenus par les deux techniques sont présentés dans la figure 5. La quantité de précurseurs des cinq monoterpènes déterminée dans le Muscat par exemple ( $2,4 \mu\text{mol/l}$  dans l'échantillon 13-1108) ne représente que 1 % de tous les glycosides ( $255 \mu\text{mol/l}$ ). La grande majorité des substances glycosylées n'est donc pas liée à des aglycones terpéniques. Ceci permet d'expliquer également que, malgré l'augmentation de la concentration en monoterpènes dans les échantillons 13-1109 et 13-1111, la valeur de G-G reste constante. Cette teneur n'augmente que dans l'échantillon 13-1110, où la valeur de G-G est multipliée par deux, ce qui ne peut être dû uniquement aux monoterpènes.

Cet exemple montre les limites de la méthode G-G: elle ne permet pas de mesurer les nuances plus petites que l'erreur de mesure, qui peut atteindre 12 %. Par contre, elle peut être utile pour signaler des changements dans le métabolisme du raisin, en fonction de différents traitements. Les substances impliquées dans ces changements doivent faire l'objet d'investigations supplémentaires pour être déterminées plus précisément. >

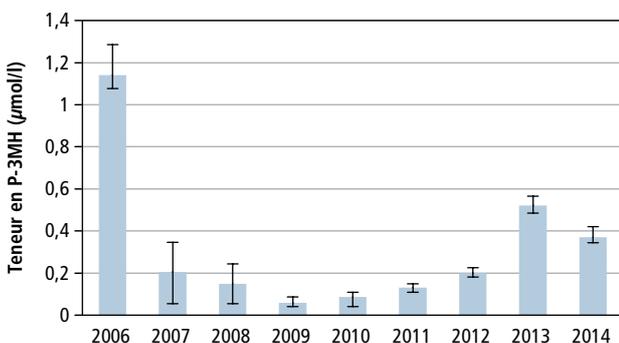


Figure 6 | Teneur moyenne en P-3MH dans les moûts de Petite Arvine de 2006 à 2014. Les barres d'erreurs correspondent aux valeurs minimales et maximales mesurées dans l'année.

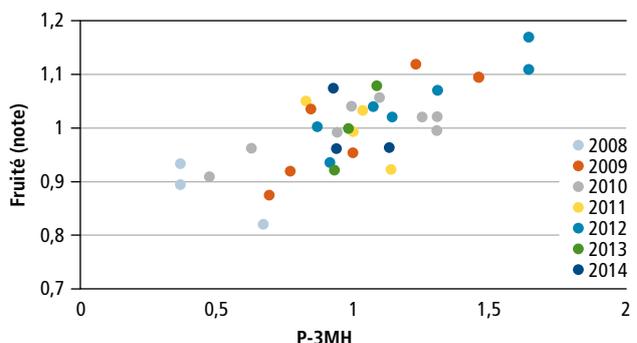


Figure 7 | Corrélation entre la concentration en précurseur aromatique (P-3MH) et les résultats d'analyse sensorielle (note de fruité). Les valeurs sont normalisées sur la moyenne de l'année.

Dans le cas de la Petite Arvine, les résultats des deux méthodes ne sont comparés que depuis 2008, car les analyses G-G ont été introduites dans notre laboratoire cette année-là (fig. 8). Aucune corrélation n'est observée entre les résultats de G-G et la teneur en P-3MH.

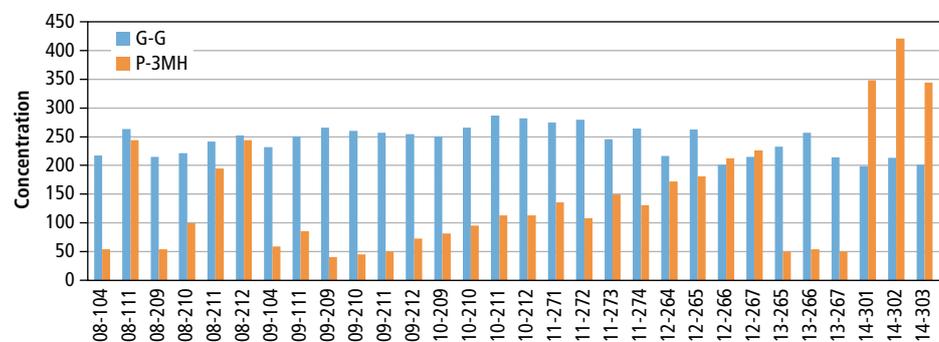
## Conclusions

- Il n'existe pas de méthode générale pour mesurer le potentiel aromatique. La technique doit être choisie en fonction des cépages, ce qui rend la connaissance de leur profil aromatique indispensable.
- La méthode glycosyl-glucose (G-G) peut être utilisée pour comparer les teneurs en composés glycosylés

de différentes modalités agronomiques, indépendamment du cépage. Cependant, pour les variantes étudiées dans cet article, elle n'est pas corrélée avec les résultats de l'analyse sensorielle.

- L'analyse des arômes libérés demande une connaissance préalable du profil aromatique du cépage. Pour le Muscat et le Gewürztraminer, l'analyse des monoterpènes par GC-MS permet une estimation de leur potentiel aromatique.
- L'analyse directe du précurseur aromatique P-3MH par LC-MS est la méthode la plus coûteuse parmi les trois présentées ici. Néanmoins, elle permet une bonne estimation du potentiel aromatique et de la typicité des cépages Petite Arvine et Sauvignon blanc. ■

**Figure 8 | Concentrations de glycosyl-glucose (G-G) en  $\mu\text{mol/l}$  et du précurseur aromatique cystéiné du 3-mercaptohexanol (P-3MH) en  $\text{nmol/l}$  dans les moûts de Petite Arvine de 2008 à 2014.**



## Remerciements

Les groupes de recherche en viticulture et en œnologie sont vivement remerciés pour la mise à disposition des échantillons et des informations pour cette étude.

## Bibliographie

- Barbic I., Schneider K., Amadó R., Cuénat Ph. & Hesford F., 1994. Beeinflussung des Aromas von Chasselas-Wein durch unterschiedliche Gärtemperaturen. *Vitic. Enol. Sci.* **49** (6), 240–246.
- Cuénat Ph., Brégy Ch. & Zufferey E., 1997. Influence de la température de fermentation alcoolique sur la qualité gustative et la composition de l'arôme des vins de Chasselas. *Revue suisse Vitic., Arboric., Hortic.* **29** (4), 209–213.
- Dziadas M. & Jelen H. H., 2010. Analysis of terpenes in white wines using SPE-SPME-GC/MS approach. *Analytica Chimica Acta* **677**, 43–49.
- Fretz C. B., Luisier J.-L., Tominaga T. & Amado R., 2005. 3-Mercaptohexanol: An Aroma Impact Compound of Petite Arvine Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **56** (4), 407–410.
- Lafontaine M., Schultz H. R., Lopes C., Bálo B. & Váradi G., 2005. Leaf and Fruit Responses of 'Riesling' Grapevines to UV-Radiation in the Field. *Acta Hort.* **689**, ISHS 2005, Proc. VIth IS on Grapevine. L. E. Williams (ed.), 125–131.
- Luisier J.-L., Buettner H., Völker T., Rausis T. & Frey U., 2008. Quantification of cysteine S-conjugate of 3-sulfanylhexan-1-ol in must and wine of Petite Arvine vine by stable isotope dilution analysis. *J. Agric. Food. Chem.* **56** (9), 2883–2887.
- Luisier J.-L., Veyrand J. & Piantini U., 2007. Characterisation simple synthesis of S-[3-hydroxy-1-propylpropyl]-L-cysteine. *Chimia* **61** (7-8), 533–535.
- Peyrot des Gachons C., Tominaga T. & Dubourdieu D., 2000. Measuring the Aromatic Potential of *Vitis Vinifera* L. cv. Sauvignon Blanc Grapes by Assaying S-Cysteine Conjugates, Precursors of the Volatile Thiols Responsible for Their Varietal Aroma. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 3387–3391.
- Roland A., Schneider R., Le Guernev Ch., Razungles A. & Cavellier F., 2010. Identification and quantification by LC-MS/MS of a new precursor of 3-mercaptohexan-1-ol (3MH) using stable isotope dilution assay: Elements for understanding the 3MH production in wine. *Food Chemistry* **121** (3), 847–855.
- Schneider R., Charrier F., Moutounet M. & Baumes R., 2004. Rapid analysis of grape aroma glycoconjugates using Fourier-transform infrared spectrometry and chemometric techniques. *Analytica Chimica Acta* **513**, 91–96.
- Spring J.-L., Zufferey V., Dienes-Nagy Á., Lorenzini F., Frey U., Thibon C., Darriet Ph. & Viret O., 2014. Effet de l'alimentation azotée sur le comportement et la typicité des vins de l'Arvine. *Revue suisse Vitic., Arboric., Hortic.* **46** (4), 244–253.
- Thell M. & Eder R., 2009. Bestimmung des glykosidisch gebundenen Aromapotenzials in weissen Trauben österreichischer Herkunft. *Mitteilungen Klosterneuburg* **59**, 166–177.
- Thibon C., Cluzet S., Mérillon J.-M., Darriet Ph. & Dubourdieu D., 2011. 3-sulfanylhexanol precursor biogenesis in grapevine cells: the stimulating effect of *Botrytis cinerea*. *J. Agric. Food Chem.* **59** (4), 1344–1351.
- Tominaga T., Furrer A., Henry R. & Dubourdieu D., 1998a. Identification of new volatile thiols in the aroma of *Vitis vinifera* L. var. Sauvignon blanc wines. *Flavour and Fragrance Journal* **13**, 152–159.
- Tominaga T., Peyrot des Gachons C. & Dubourdieu D., 1998b. A new type of flavor precursors in *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon Blanc: S-cysteine conjugates. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 5215–5219.
- Vilanova M. & Sieiro C., 2006. Determination of Free and Bound Terpene Compounds in Albarino Wine. *Journal of Food Composition and Analysis.* **19** (6-7), 694–697.
- Williams P. J., Cynkar I., Francis I. L., Gray J. D., Iland P. G. & Coombe B. G., 1995. Quantification of Glycosides in Grapes, Juices and Wines through a Determination of Glycosyl Glucose. *J. Agric. Food Chem.* **43**, 121–128.
- Werwitzke U., 2003. Einfluss der Pflanzenernährung, weinbaulicher Massnahmen und der mikrobiologischen Rahmenbedingungen auf glykosidisch gebundene Inhaltsstoffe in *Vitis vinifera* L. cv. Riesling. *Geisenheimer Berichte Band 52*, 234 p.

**Summary** ■ Analytical methods to determine the aroma potential of grapes

The aroma potential of grapes is an important parameter linked to quality. Its determination remains a challenge because of the complexity of the aroma compounds and aroma precursors. Existing methods used to estimate the aroma potential are based on the direct measurement of the free aroma components and the direct and indirect measurement of the aroma precursors. Aroma precursors are odorless compounds consisting of an odor-active part linked to an odorless part, such as glucose, cysteine or glutathione. They can be hydrolyzed enzymatically during the alcoholic fermentation, thus releasing the odor-active part. In this study, 3 methods used to estimate the aroma potential and their application are described. Results show that the glycosyl-glucose method (G-G), based on the quantitation of all glycosylated compounds, is not suited to estimate the aroma potential of the 8 white cultivars studied. The results are not correlated with the sensory analysis. Those of the two other methods, though, are significantly correlated with the sensory analysis: 1) Quantitation of the free monoterpenes by GC-MS after enzymatic hydrolysis of the aroma precursors, and 2) Quantitation of the aroma precursors by LC-MS. These two methods are therefore well suited to estimate the aroma potential of grapes.

**Key words:** aroma potential, glycosyl-glucose, monoterpenes, aroma precursors, grapevine.

**Zusammenfassung** ■ Analytische Methoden zur Bestimmung des Aromapotentials in Trauben

Das Aromapotential der Traube ist ein wichtiger Parameter, der eng mit der Qualität verbunden ist. Seine Bestimmung ist aufgrund der Komplexität der Aromakomponenten und der Aromavorstufen eine Herausforderung für den Wissenschaftler. Die heute angewandten Methoden basieren auf der direkten und indirekten Bestimmung der Aromavorstufen und der freien Aromakomponenten. Die Aromavorstufen sind geruchslose Substanzen, in denen ein aromatischer Teil mit einem geruchslosen Teil, z.B. Glukose, Cystein oder Glutathion, verbunden ist. Sie können während der alkoholischen Gärung durch Enzyme hydrolysiert werden, wodurch der aromatische Teil freigesetzt wird. In dieser Studie werden 3 Methoden, die zur Bestimmung des Aromapotentials benutzt werden, und deren Anwendungen vorgestellt. Die Resultate zeigen, dass die Methode Glykosyl-Glukose (G-G), die auf der Quantifizierung aller glykolisierten Verbindungen basiert, nicht geeignet ist, das Aromapotential der 8 in dieser Studie untersuchten Rebsorten zuverlässig zu bestimmen. Die Resultate sind nicht mit der sensorischen Analyse korreliert. Die Resultate der beiden anderen Methoden hingegen sind signifikant mit der sensorischen Analyse korreliert. Es handelt sich um die Quantifizierung der freien Monoterpene durch GC-MS nach der enzymatischen Hydrolyse der Aromavorstufen, und der direkten Bestimmung der Aromavorstufen durch LC-MS. Diese beiden Methoden sind demnach zur Abschätzung des Aromapotentials geeignet.

**Riassunto** ■ Metodi analitici per misurare il potenziale aromatico delle uve

Il potenziale aromatico dell'uva è un'importante informazione legata alla sua qualità. Considerando la complessità chimica degli aromi e dei loro precursori presenti nell'uva, la sua stima è una sfida per i ricercatori. I metodi utilizzati oggi per determinare il potenziale aromatico si basano sulla quantificazione diretta e indiretta dei precursori aromatici e degli aromi liberi. I precursori aromatici sono delle sostanze inodore che contengono una molecola d'aroma legata a una molecola di glucosio, di cisteina o di glutatione. Essi possono essere idrolizzati durante la fermentazione alcolica e, quindi, liberare la parte aromatica. In questo studio sono presentati tre metodi e la loro applicazione. I risultati mostrano che il metodo glicosil-glucosio (G-G), che si basa sulla quantificazione di tutte le molecole glicosilate dell'uva, non può essere considerato come valido per la stima del potenziale aromatico degli 8 vitigni bianchi studiati. Essi non mostrano una correlazione significativa con i risultati dell'analisi sensoriale. Per contro, i risultati degli altri due metodi, in particolare la quantificazione dei monoterpeni con GC-MS dopo l'idrolisi enzimatica dei precursori o la quantificazione diretta dei precursori aromatici con LC-MS sono ben correlati con l'analisi sensoriale. Questi due metodi sono, dunque, affidabili per la stima del potenziale aromatico dell'uva.