

GRAND PRIX 2021
SCIENCES & RECHERCHE

Delphine WINSTEL

Recherches sur
les composés du bois de chêne
modulant la saveur des vins
et des eaux-de-vie

ACADEMIE  MORIM

PRÉFACE

C'était le début des années 90, quand de grands scientifiques, qui ont donné leurs lettres de noblesse à l'œnologie, s'appelaient Pascal Ribéreau-Gayon, Jacques Puisais, Suzanne Brun... ceux-là même qui ont été à l'origine de l'Académie Amorim.

Contribuer à une meilleure connaissance du vin et de son environnement, tel était l'objectif poursuivi par ces passionnés, bientôt rejoints par leurs confrères universitaires, journalistes, artistes, juristes, économistes, tous animés par cette même passion.

Aujourd'hui, Jacques Puisais, Président-fondateur de l'Académie Amorim, nous a quitté. Tout comme Robert Tinlot, ancien directeur général de l'OIV, qui lui avait succédé à la présidence de notre institution avec talent. Et il en fallait pour donner un deuxième souffle à cette Académie et l'ouvrir sur l'économie, les marchés, le juridique, l'environnement... autant de disciplines indissociables du monde viti-vinicole, autant de sujets dont Jean-Marie Aurand s'est emparé avec enthousiasme en succédant à ses illustres prédécesseurs.

La modeste contribution du bouchon de liège, fleuron de l'activité du groupe Amorim, a été d'initier, de soutenir et promouvoir ce concours international visant à récompenser les travaux de jeunes chercheurs en œnologie et en sciences humaines dans le domaine du vin.

Cette collection, dédiée aux Lauréats du Grand Prix Sciences & Recherche de l'Académie Amorim, est devenue, au fil des ans, une référence et la mémoire vivante des efforts et des travaux engagés dans le monde entier pour servir la noble cause du Vin. Je ne peux que souhaiter la voir poursuivre dans la voie de l'excellence qu'elle s'est tracée durant ces dernières décades.

Antonio Rios de Amorim

Président directeur général Corticeira Amorim

Vice-Président de l'Académie Amorim

ÉDITORIAL

Tonnelliers et viticulteurs, soyez à l'écoute de ce que nous enseigne Delphine Winstel dans cette thèse car elle nous apporte de nouvelles connaissances sur des molécules non-volatiles, sucrées ou amères, apportées par l'élevage sous bois de chêne.

Grâce à une stratégie inductive, adoptant conjointement des techniques analytiques et sensorielles, plusieurs molécules sapides du bois de chêne, dont la plupart n'avaient jamais été décrites dans les vins et spiritueux, ont été identifiées.

Amertume, sucrosité : notre lauréate a fait un pas de géant dans la compréhension moléculaire de l'élevage du vin. L'identification de nouvelles substances naturelles à activité gustative permet de mieux comprendre la naissance de la représentation du goût dans la tête du dégustateur.

Autant dire que Delphine Winstel nous permet de pénétrer un mystère, source de fascination pour le chimiste et pour l'amateur de vin.

En attribuant son Grand Prix Sciences & Recherche à Delphine Winstel, le jury de l'Académie Amorim a souhaité récompenser des travaux extrêmement novateurs par leur méthodologie tout en ouvrant des perspectives d'application pratiques comme l'influence de la chauffe du bois sur la teneur en composés sapides.

Merci à tous ses membres et merci aux candidats moins chanceux dont l'excellence des travaux a été remarquée de tous.

Jean-Marie Aurand

Président de l'Académie Amorim

Recherches sur les composés du bois de chêne modulant la saveur des vins et des eaux-de-vie

Delphine Winstel

Thèse pour le Doctorat en Œnologie de l'Université de Bordeaux
Soutenue publiquement le 20 décembre 2019.

Directeur de Thèse
Monsieur **Axel Marchal**
Professeur de l'Université de Bordeaux

Membres du jury
Monsieur **Philippe Darriet** (Président)
Professeur de l'Université de Bordeaux

Madame **Céline Riviere** (Rapporteur)
Maître de Conférences de l'Université de Lille

Monsieur **Jean-Hugues Renault** (Rapporteur)
Professeur de l'URCA (Reims)

Monsieur **Loïc Briand** (Examineur)
Directeur de Recherche, CSGA (Dijon)

Monsieur **Eric Frérot** (Examineur)
Principal scientist, société Firmenich (Genève)

INTRODUCTION

Les vins et les eaux-de-vie sont des matrices complexes, constituées de plusieurs dizaines de milliers de composés dont une faible part seulement est connue. Depuis plusieurs années, la recherche œnologique a permis la caractérisation moléculaire des arômes intervenant dans la qualité, mais également dans les défauts des vins et des eaux-de-vie [1]. Les composés non-volatils, déterminant la perception des sensations tactiles ainsi que des saveurs, ont également fait l'objet de plusieurs études. En effet, la qualité du vin dépend non seulement de sa typicité aromatique, mais également de son équilibre gustatif. Selon Emile Peynaud, ces équilibres s'articulent autour des saveurs moelleuses et acides dans les vins blancs, et entre les saveurs moelleuses, acides et amères dans les vins rouges [2]. De la vendange au vieillissement en bouteille, plusieurs étapes interviennent dans l'élaboration du vin. Au cours de ces étapes, le goût du vin évolue, en lien avec l'évolution de sa composition. Les molécules clés de l'acidité sont bien connus, il s'agit des acides organiques, en particulier l'acide tartrique, mais aussi les acides malique, lactique ou citrique [1]. Les vins moelleux, dont le goût sucré est dû au glucose et au fructose du raisin, non transformés par les levures, se distinguent des vins secs. Ces derniers présentent un caractère moelleux qui ne peut être attribué aux oses, dont les teneurs sont inférieures à leur seuil de détection. Le terme de « sucrosité » sans sucre est alors employé. Les déterminants moléculaires associés à ce goût n'ont été que partiellement élucidés. Cette perception sucrée est notamment liée à la présence de plusieurs composés appartenant à diverses familles chimiques et libérés, au cours de l'élaboration du vin, par les raisins [3], les levures [4] ou encore le bois de chêne [5-7]. La perception de l'amertume dans les vins et les eaux-de-vie est classiquement reliée à la présence de composés phénoliques. Toutefois, il existe peu de données reliant structure moléculaire, seuil de détection et concentrations dans ces matrices. Parmi celles-ci, les propriétés amères du lyonirésinol, un lignane extrait du bois, ont été récemment caractérisées [8,9].

Malgré ces acquisitions significatives, de nombreuses perceptions gustatives demeurent inexplicables d'un point de vue moléculaire. L'élevage en barriques de bois de chêne est une étape cruciale, qui intervient dans l'élaboration de la plupart des grands vins, blancs ou rouges. Comme l'écrivait Emile Peynaud, dans son oeuvre « Le vin et les jours » [10], « La barrique, ou la pièce, n'est pas qu'un simple récipient de deux cent vingt et quelques litres, un simple contenant, c'est un merveilleux engin à conserver les vins. Sous des apparences simples, les rapports entre le vin et son fût sont d'une grande complexité. ». En effet, au contact du bois, l'arôme du vin et des spiritueux est modifié. Ils s'enrichissent d'un certain nombre de molécules volatiles contribuant de manière plus ou moins significative au caractère boisé de ces deux matrices [1]. Parmi elles, on peut définir quelques composés clés comme la vanilline, la whisky-lactone, des phénols volatils comme l'eugénol ou le gaiacol et des thiols volatils comme le 2-furanéméthanthiol. Contrairement aux substances aromatiques, les déterminants moléculaires des saveurs amère et sucrée provenant du bois de chêne ont fait l'objet de peu d'études jusqu'à présent. Par conséquent, une meilleure compréhension de l'effet de l'élevage en fûts sur le goût des vins et des spiritueux est primordiale et constitue un enjeu majeur pour les professionnels de la filière. Elle requiert une plus grande connaissance des molécules non-volatiles, sucrées ou amères, apportées par l'élevage.

Le premier axe de ce travail a consisté à apporter de nouvelles connaissances sur des familles de molécules déjà identifiées dans le bois de chêne : les lignanes et les coumarines. Dans un second axe, la sensation de sucrosité conférée au vin par la chauffe des douelles lors de la fabrication des barriques a été étudiée. Ce travail visait à isoler de nouvelles molécules sapides, selon trois méthodologies différentes : une approche inductive faite de fractionnements successifs et guidée par l'analyse sensorielle, une stratégie de criblage des fractions par mesure de l'activation des récepteurs à l'amertume et une approche par analyse différentielle non-ciblée. Plusieurs molécules ont alors été purifiées, dont la plupart n'avaient jamais été décrites jusqu'à présent dans les vins et les spiritueux.

I. Étude de la contribution des lignanes et des coumarines du bois de chêne au goût du vin et des eaux-de-vie

I.1 Diversité chimique des lignanes du bois de chêne et des propriétés sensorielles du lyonirésinol dans les eaux-de-vie

Contrairement aux composés aromatiques, les molécules non-volatiles présentes dans l'eau-de-vie sont acquises exclusivement après la distillation. La plupart d'entre elles sont libérées par le bois de chêne pendant le vieillissement des eaux-de-vie, une étape cruciale au cours de laquelle les propriétés organoleptiques des spiritueux sont améliorées [11]. Parmi les composés non-volatils présents dans cette matrice, les lignanes occupent une place particulière puisque des études antérieures ont démontré les propriétés amères du lyonirésinol [5,8] et de divers dérivés [9]. Le lyonirésinol a été décrit comme le lignane le plus abondant dans le bois de chêne et son seuil de détection gustative a été établi à 1,5 mg/L dans le vin [9]. Une étude complémentaire a montré que seul le (+)-lyonirésinol était amer [12], avec un seuil de détection de 0,5 mg/L dans les vins [13]. Cet énantiomère a été quantifié dans divers vins à des concentrations supérieures à cette valeur, démontrant sa contribution significative à l'amertume des vins [13]. Néanmoins, les propriétés sensorielles d'une molécule, et en particulier son seuil de détection, peuvent être fortement influencées par la nature de la matrice d'un point de vue olfactif ou gustatif. La contribution sensorielle des lignanes au goût des eaux-de-vie ne peut donc être présumée à partir des résultats obtenus dans le vin. Une meilleure connaissance de la composition du bois de chêne et des spiritueux apparaît stratégique pour améliorer la qualité de ces produits à fort intérêt économique. Ainsi, ces travaux visaient dans un premier temps à préciser l'incidence gustative des lignanes du bois de chêne dans les eaux-de-vie.

A l'aide d'un protocole de purification guidé par Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse à Haute Résolution (LC-HRMS), onze lignanes (composés I à II, Figure 1), dérivés naturels du lyonirésinol, avaient été isolés et identifiés au laboratoire à partir d'un extrait de bois de chêne [9,14]. Afin d'étudier la présence de ces principaux lignanes du bois de chêne dans les eaux-de-vie, ces 11 composés ont été recherchés en criblant une eau-de-vie de Cognac et un extrait de bois de chêne. Des signaux similaires ont été détectés pour les deux matrices. En effet, la comparaison des temps de rétention, des masses précises des ions [M-H]⁻ et des produits de fragmentation ont démontré que les lignanes I à II étaient tous présents dans l'eau-de-vie analysée. Les lignanes I-6 et 9-11 avaient déjà été identifiés dans le vin mais jamais dans les spiritueux.

En outre, la comparaison de l'intensité du signal de tous les composés suggère que le lyonirésinol est le lignane le plus abondant dans les spiritueux, confirmant de précédentes études sur le vin [9,15]. Son seuil de détection a alors été déterminé dans une eau-de-vie blanche dont le taux d'alcool volumique a été réduit à 40 %. Celui-ci a été estimé à 2,6 mg/L soit plus que dans le vin (1,5 mg/L), démontrant l'influence de la matrice sur les propriétés sensorielles de ce composé.

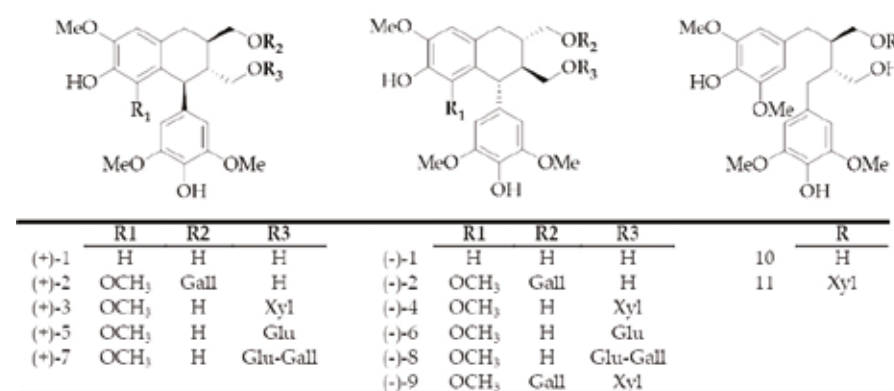
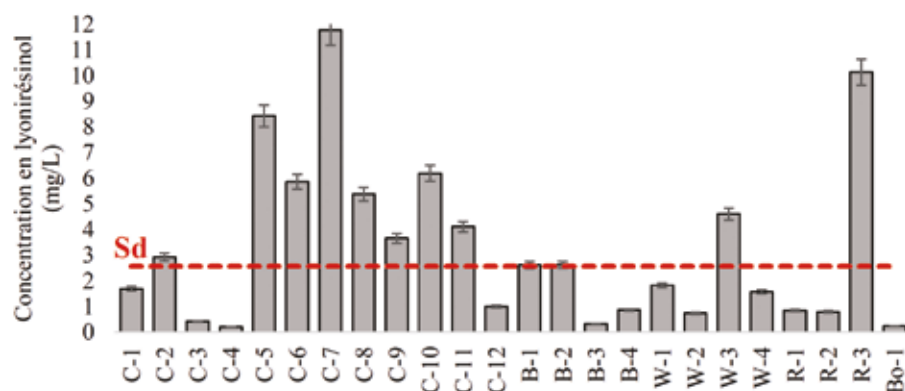


Figure 1 : Structure chimique des lignanes I à II. Xyl, Glu et Gall correspondent, respectivement, au xylopyranose, glucoxyranose et galloyle.

Après le développement et la validation d'une méthode de quantification par LC-HRMS, le lyonirésinol a été dosé dans plusieurs eaux-de-vie commerciales élevées en fûts de chêne, incluant 12 cognacs (C), 4 eaux-de-vie de vin (B), 3 rhums (R), 4 whiskies (W) et 1 bourbon (Bo). Ce lignane a été détecté dans tous les échantillons, à des concentrations allant de 0,2 à 11,8 mg/L avec une valeur moyenne de 3,3 mg/L (Figure 2).

Figure 2 : Concentrations en lyonirésinol dans 24 eaux-de-vie commerciales.

La ligne en rouge représente le seuil de détection gustative (Sd) dans l'eau-de-vie.



La comparaison avec les données sensorielles a montré que la concentration en lyonirésinol était supérieure au seuil de détection gustative (Sd) pour 12 de ces spiritueux. Ces résultats démontrent la pertinence sensorielle du lyonirésinol puisqu'il est susceptible de contribuer à l'amertume des eaux-de-vie élevées en barriques.

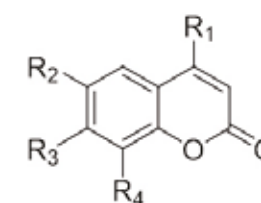
1.2. Rôle des coumarines du bois de chêne au goût du vin et des eaux-de-vie

En œnologie, plusieurs travaux ont été consacrés aux coumarines du bois de chêne [16]. Notamment, quelques études ont examiné l'influence des paramètres de tonnellerie sur les concentrations en coumarines d'extraits de chêne, comme le type de séchage de bois ou la température de chauffe [17,18]. D'un point de vue gustatif, certains auteurs décrivent les coumarines, sous forme glycosylées, comme amères tandis que les formes aglycones sont perçues comme acides [19,20]. Lors d'une de ces études, leur seuil de détection a été estimé à 2 µg/L dans un vin rouge [20], ce qui semble étonnamment bas, mais la méthodologie employée, et en particulier le nombre de dégustateurs, ne sont pas décrits, ce qui affecte la robustesse de ce résultat. Si le seuil de détection des coumarines était effectivement aussi bas, ces molécules seraient susceptibles d'avoir un effet gustatif important. Or, cette hypothèse a été contestée par d'autres auteurs au regard des très faibles concentrations mesurées pour ces molécules et de leurs propriétés sensorielles [17]. Ces contradictions, conjuguées au manque de données dans la littérature, ont justifié d'examiner plus en détail la contribution des coumarines du bois de chêne au goût des vins et des spiritueux.

L'utilisation d'un criblage par LC-HRMS d'un extrait de bois de chêne a permis de repérer les coumarines majoritaires et six molécules ont été ciblées (Figure 3).

Cette étude a notamment permis de confirmer la présence des six principales coumarines du bois de chêne, dont la fraxétine jamais observée jusqu'à présent, dans les vins et les eaux-de-vie. Bien que cette présence ait été partiellement décrite dans quelques travaux, leur contribution sensorielle devait être précisée. Les coumarines ont été dégustées à une concentration d'1 mg/L en solution hydro-alcoolique, par comparaison avec la solution témoin. Si l'amertume perçue diffère par rapport à cette solution contrôle, l'intensité de cette perception est évaluée sur une échelle de 1 à 5 (Tableau 1).

Figure 3 : Structure chimique des six coumarines ciblées.



	R1	R2	R3	R4
Esculétine	H	OH	OH	H
Fraxétine	H	O-CH ₃	OH	OH
Ombelliférone	H	H	OH	H
Scopolétine	H	O-CH ₃	OH	H
4-Méthylombelliférone	CH ₃	H	OH	H
Coumarine	H	H	H	H

Tableau 1 : Caractérisation sensorielle des six coumarines dans une solution hydro-éthanolique.

Molécules	Goût dans une solution hydro-éthanolique à 12 % alc. vol.	Intensité de l'amertume ^a
Esculétine	Amer	3/5
Fraxétine	Acide	-
Ombelliférone	Amer	1/5
Scopolétine	Amer	2/5
4-Méthylombelliférone	Amer	5/5
Coumarine	Amer	1/5

*L'intensité a été évaluée sur une échelle de 0 (non détecté) à 5 (fortement détecté).

Cinq des six coumarines ciblées ont été décrites comme amères. La 4-méthylombelliférone était la plus intense, suivie par l'esculétine, la scopolétine, la coumarine et l'ombelliférone. L'amertume perçue pour la coumarine confirme de précédentes observations [21]. Cette dégustation préliminaire a permis de mettre en évidence l'amertume de certaines coumarines. L'esculétine, la scopolétine et la 4-méthylombelliférone sont les plus amères d'entre elles, leur seuil de détection gustative a donc été établi dans un vin blanc non boisé et dans une eau-de-vie blanche réduite à 40 % d'alcool (Tableau 2).

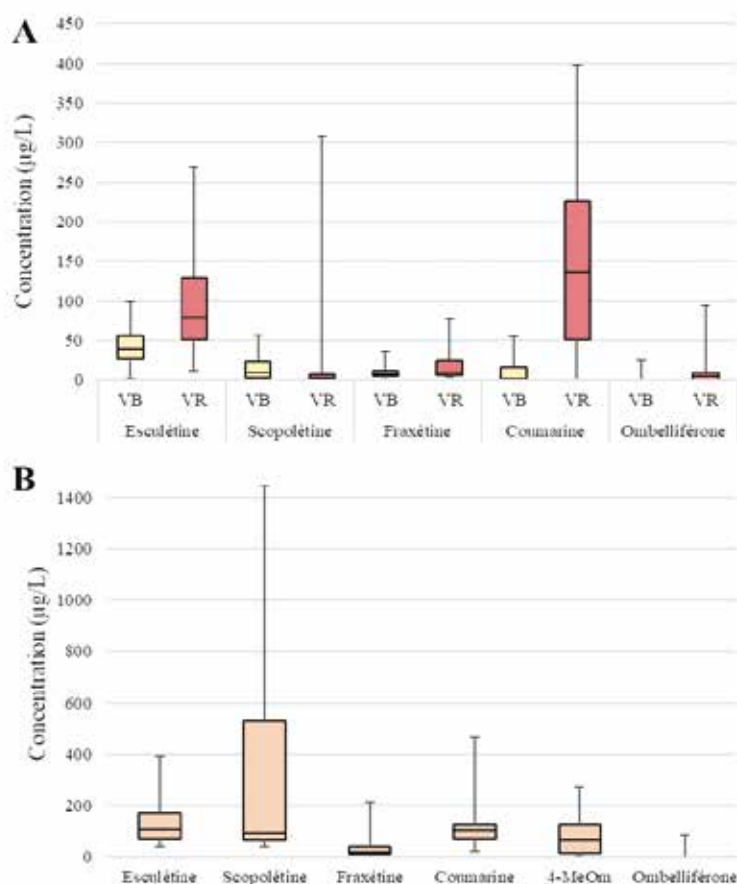
Tableau 2 : Seuils de détection de l'esculétine, la scopolétine et la 4-méthylombelliférone dans un vin blanc non boisé et une eau-de-vie jeune.

Molécules	Seuil de détection dans un vin blanc non boisé	Seuil de détection dans une eau-de-vie jeune
Esculétine	125 µg/L	1108 µg/L
Scopolétine	702 µg/L	789 µg/L
4-Méthylombelliférone	320 µg/L	397 µg/L

La mesure des teneurs en coumarines dans les vins et les eaux-de-vie nécessitait le développement d'une méthode de dosage robuste et fiable. La LC-HRMS, qui est une technique de choix pour quantifier des composés peu abondants dans des matrices complexes, a alors été utilisée. Les six coumarines ont été dosées dans 90 vins commerciaux et 28 eaux-de-vie commerciales (Figure 4). Puis, la confrontation des données sensorielles et quantitatives a permis de montrer que les trois coumarines les plus amères ne contribuaient pas, individuellement, à l'amertume des vins et des eaux-de-vie. Néanmoins, des phénomènes de masquage, d'addition et de synergie ont déjà été observés en œnologie, principalement pour des molécules aromatiques [22]. De ce fait, il serait possible que les coumarines, via des interactions perceptives, influencent le goût des vins et des eaux-de-vie. Pour vérifier cette hypothèse, de nouvelles analyses sensorielles ont été mises

en place. L'objectif de ces dégustations était de déterminer la contribution des six coumarines en mélange sur l'équilibre des vins et des eaux-de-vie et de mesurer à partir de quelle concentration un effet significatif était observable.

Figure 4 : Variations des concentrations de l'esculétine, la fraxétine, la scopolétine, l'ombelliférone, la coumarine et de la 4-méthylombelliférone (4-Meom) dans 90 vins commerciaux



(A) 28 eaux-de-vie commerciales (B). Les barres d'erreurs indiquent les valeurs minimales et maximales ; VB : vin blanc ; VR : vin rouge

Tableau 3 : Concentrations en coumarines utilisées pour la détermination des profils sensoriels dans un vin blanc, un vin rouge et une eau-de-vie jeune pour chaque modalité (µg/L).

		1 ^{er} quartile (M1)	Médiane (M2)	3 ^{ème} quartile (M3)	Maximum (M4)
Vin Blanc (VB)	Esculétine	26,6	38,9	55,1	98,5
	Scopolétine	2,7	10,0	22,9	56,3
	Coumarine	0,0	1,4	16,2	55,6
	Fraxétine	4,5	7,6	11,7	36,6
	Ombelliférone	0,0	0,0	0,0	25,3
	4-Méthylombelliférone	0,0	0,0	0,0	0,0
Vin rouge (VR)	Esculétine	51,0	79,2	130,1	268,9
	Scopolétine	0,0	2,9	7,5	307,3
	Coumarine	50,6	135,1	226,1	397,8
	Fraxétine	5,7	9,0	24,1	77,0
	Ombelliférone	0,0	5,0	9,5	94,6
	4-Méthylombelliférone	0,0	0,0	0,0	0,0
Eau-de-vie (EDV)	Esculétine	83,9	148,9	268,6	407,6
	Scopolétine	81,3	172,9	265,6	1640,9
	Coumarine	80,5	111,2	141,4	465,6
	Fraxétine	22,1	62,9	101,9	269,1
	Ombelliférone	0,0	0,0	0,0	249,5
	4-Méthylombelliférone	52,0	102,9	201,5	690,2

Pour cela, trois profils sensoriels ont été organisés : les deux premières dans la matrice vin (blanc et rouge) et la troisième dans la matrice eau-de-vie. Pour chaque matrice, cinq modalités différentes ont été présentées aux dégustateurs. La modalité témoin correspond à la matrice sans ajout de molécules et les quatre autres modalités correspondent à des concentrations croissantes en coumarines. Les valeurs ont été choisies suite aux résultats des dosages dans les vins et les spiritueux. Ainsi, les concentrations ajoutées pour chaque modalité correspondent au 1^{er} quartile (M1), à la médiane (M2), au 3^{ème} quartile (M3) et au maximum (M4) calculés pour chaque coumarine (Tableau 3). Le verre témoin et les 4 verres supplémentés ont été présentés aux panélistes, qui ont été invités à évaluer l'amertume et la douceur des vins et spiritueux présentés. Le test sensoriel utilisé pour cette dégustation est le test de classement par rangs, par conséquent le test de Friedman a été choisi pour le traitement statistique.

Pour les trois matrices, seul le descripteur amer a présenté des différences significatives entre les modalités témoin et supplémentées. En effet, toutes les p-value associées au descripteur sucré étaient largement au-dessus de 0,05.

En revanche, des différences significatives d'amertume ont été perçues entre les différentes modalités (Tableau 4).

Tableau 4 : p-value associées au descripteur amer pour chaque modalité et pour chaque matrice en comparaison avec le témoin.

p-value	1 ^{er} quartile (M1) ^a	Médiane (M2) ^a	3 ^{ème} quartile (M3) ^a	Maximum (M4) ^a
Vin Blanc	1,00	0,347	0,032*	0,025*
Vin Rouge	0,083	0,499	0,033*	0,039*
Eau-de-vie	0,074	0,039*	0,033*	0,028*

* Résultats significatifs (p-value <0.05)

^a Valeurs de M1, M2, M3 and M4 sont présentées dans le Tableau 3

Un ajout de coumarines à des concentrations observées dans plus de la moitié des vins et des eaux-de-vie analysés entraîne une augmentation de la saveur amère. Ces résultats montrent que si les coumarines ne contribuent pas individuellement au goût des vins et des eaux-de-vie, elles sont néanmoins susceptibles de jouer un rôle via des interactions perceptives en augmentant la perception amère.

Enfin, l'étude des paramètres de tonnellerie a permis de mettre en évidence l'influence de l'origine botanique du bois de chêne et de la température de chauffe sur la présence des différentes coumarines du bois. Le contrôle de ces paramètres devrait permettre de moduler l'apport des coumarines et ainsi de maîtriser davantage la contribution amère de l'élevage en barriques.

2. Recherche de nouveaux marqueurs moléculaires des saveurs sucrée et amère conférées par l'élevage sous bois de chêne

La contribution gustative de l'élevage en fûts de chêne a été mise en évidence lors de précédents travaux [5-7]. Au-delà de ces éléments, de nombreuses perceptions gustatives demeurent toutefois inexpliquées d'un point de vue moléculaire. C'est notamment le cas de la modulation de l'amertume et/ou de la sucrésité des vins et eaux-de-vie boisés induite par l'intensité de la chauffe des douelles. Il est bien connu que la composition en volatils du bois de chêne évolue pendant cette étape. Des observations sensorielles suggèrent qu'il en serait de même pour les composés sapides, ultérieurement libérés dans les vins et les spiritueux.

2.1. Présentation de la stratégie inductive mise en œuvre

Cette deuxième partie visait à rechercher des molécules non-volatiles du bois de chêne possédant un goût sucré ou amer. Compte tenu du sujet d'étude, une double approche a été utilisée, en

adoptant conjointement des techniques analytiques et sensorielles. Comme la nature chimique des molécules sapides était a priori inconnue, leur recherche a été basée sur une stratégie inductive. Leur identification nécessitait le développement d'un protocole de fractionnement et de purification. La Chromatographie de Partage Centrifuge (CPC) et la Chromatographie Liquide Haute Performance à l'échelle préparative (HPLC-Prep) ont été utilisées afin de purifier des composés. Le recours à l'analyse sensorielle a permis de guider la purification ; à l'issue de chaque étape, les différentes fractions obtenues ont été dégustées et les plus intéressantes ont été conservées pour la suite du projet. Puis, la LC-HRMS a été utilisée pour analyser la composition chimique des fractions obtenues et suivre le fractionnement. La structure des composés isolés a été élucidée par HRMS et par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Leurs propriétés organoleptiques ont été établies par des tests psychophysiques, ouvrant la voie à l'étude de leur impact dans les vins et les eaux-de-vie. En revanche, les quantités disponibles pour ces fractions et pour les molécules pures étaient faibles. L'analyse sensorielle étant une technique destructive, un panel de cinq experts, entraîné à la perception des saveurs du vin, a été choisi pour ces dégustations. Pour chaque fraction et chaque molécule, l'intensité de l'amertume, de la douceur et de l'acidité ont été notées sur une échelle de 0 (non détecté) à 5 (fortement détecté) par ce panel.

Empiriquement, les tonneliers et les vinificateurs observent une diminution de l'amertume et une augmentation de la sucrosité au cours du « bousinage ». Tout au long de cette partie, une étude comparative entre trois modalités de chauffe (bois non chauffé – BNC, bois de chauffe normale – BCN et bois de chauffe forte – BCF) a été effectuée afin de percevoir les différences gustatives liées à ce procédé et ainsi cibler des molécules susceptibles d'être modifiées.

2. 2 Matériel végétal

Le bois de chêne utilisé dans ce travail a été fourni par la tonnellerie Seguin-Moreau. Les trois modalités de chauffe correspondaient à un bois non chauffé, à du bois chauffé dans les mêmes conditions que celles du « bousinage » des barriques (aux alentours de 180 °C pendant quelques minutes) et à du bois plus fortement chauffé (200 °C pendant 4 heures). Des travaux antérieurs ont mis en évidence une hétérogénéité de la composition du bois en fonction de son origine. Afin de s'affranchir des artefacts liés à la variabilité du matériel végétal, plusieurs douelles constituant une barrique ont été prélevées juste après l'étape de chauffe. Le bois non-chauffé provenait ainsi de la face externe de la douelle, le bois « chauffe normale » a été collecté en raclant la face interne, tandis que le reste de la douelle a été chauffé au four, ce qui correspondait à la « chauffe forte ». La préparation de cette dernière modalité visait à accentuer les effets de la chauffe, ce qui pourrait permettre de faciliter la purification des composés cibles.

L'origine botanique des chênes sélectionnés pour cette étude est le chêne sessile (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl., 1784), puisqu'il est traditionnellement privilégié pour la fabrication des barriques destinées à l'élevage des vins. Les échantillons ont été analysés par LC-HRMS, selon la méthode développée par Marchal et al. [23], afin de déterminer l'espèce de chêne sur la base de leur composition triterpénique.

2.3 Protocole de purification guidé par le goût

Les macérations ont été réalisées, pour les trois modalités, en utilisant une solution hydro-éthanolique 50:50 (v:v) afin de mimer les conditions œnologiques. Ainsi, les molécules extraites, présentes dans cette solution, sont les mêmes que celles libérées dans un vin ou une eau-de-vie, élevés en fûts de chêne. Après filtration et évaporation, la première étape du protocole de fractionnement consistait en des extractions liquide-liquide successives, avec des solvants de polarité croissante : du méthyl tert-butyl éther (MtBE), de l'acétate d'éthyle (AcOEt) et du butan-1-ol (BuOH). Le choix de ces solvants reposait sur des travaux antérieurs pour fractionner l'extrait de bois en fonction de l'affinité des molécules pour chacun d'entre eux. Après évaporation à sec et lyophilisation des 4 différentes phases (MtBE, AcOEt, BuOH et phase aqueuse), des poudres sèches et homogènes ont été obtenues. Ce protocole a été appliqué pour les trois modalités de chauffe, de telle sorte que les profils gustatifs des fractions obtenues puissent être comparés. Toutes les fractions ont été dégustées dans une solution hydro-alcoolique titrant 12 % v/v d'alcool réalisée en diluant un distillat de vin rouge titrant 36 % v/v d'alcool avec de l'eau de source de Montagne Laqueuille, très faiblement minéralisée. En guise de référence, une solution témoin sans ajout a été présentée. La dégustation a permis de mettre en évidence des goûts

différents en fonction des fractions (Tableau 5). Une amertume plus marquée dans la phase BuOH du BNC a été perçue. L'extrait MtBE issu du BCF a présenté une douceur plus importante que celle perçue dans le BCN et BNC. Les composés édulcorants identifiés au laboratoire, les Quercotriterpénosides [5], provenaient d'un extrait de bois de chêne non-chauffé et sont partiellement dégradés avec la chauffe. Or, une douceur plus marquée a été perçue dans le bois chauffe forte ; ces résultats tendaient à montrer que d'autres composés sapides peuvent être responsables de cette sensation.

Tableau 5 : Gustatogramme des extraits de bois de chêne pré-purifiés par extraction liquide-liquide.

Extraits pré-purifiés	BNC	BCN	BCF
Phase MtBE	Sucré : 2/5	Sucré : 3/5	Sucré : 4/5
Phase AcOEt	Sucré : 1/5	/	/
Phase BuOH	Sucré : 2/5 Amer : 3/5	Amer : 1/5	/
Phase Aqueuse	Amer : 2/5 Astringent : 4/5	Amer : 1/5 Sucré : 1/5	

En outre, les observations empiriques des tonneliers et des vinificateurs concordent avec les saveurs perçues lors de cette dégustation, c'est-à-dire que la sensation de sucrosité augmente lors de la chauffe des douelles. Deux hypothèses pourraient permettre d'expliquer ce phénomène : la première serait que le bois chauffé libérerait plus de composés sucrés, la seconde que le bois non chauffé libérerait plus de composés amers. Ainsi, ces résultats de dégustation ont orienté la suite de la démarche. Trois fractions ont particulièrement été étudiées pendant cette thèse, les phases MtBE du bois chauffe forte et non chauffé et la phase butanol du bois non chauffé.

Les protocoles de fractionnement, des trois extraits intéressants, ont permis de mettre en évidence plusieurs fractions possédant un goût amer et/ou sucré. Ils ont également permis de purifier les composés majoritaires des fractions d'intérêt, ce qui démontre la pertinence de la démarche utilisée. Ainsi, six composés sapides ont été purifiés à partir de l'extrait BCF_MtBE, quatre à partir de l'extrait BNC_BuOH et deux à partir de l'extrait BNC_MtBE. Parmi ces molécules, quatre avait déjà été purifiées et identifiées au laboratoire. La formule brute des composés inconnus a été déterminée par HRMS. L'analyse structurale a ensuite été réalisée par l'étude des spectres RMN. L'enregistrement de ces spectres a été réalisé grâce à une collaboration avec le Pr. Pierre Waffo-Tégou, de l'axe MIB de l'unité de recherche Œnologie.

3. Exploration de nouvelles approches pour la recherche de composés sapides des vins et des eaux-de-vie

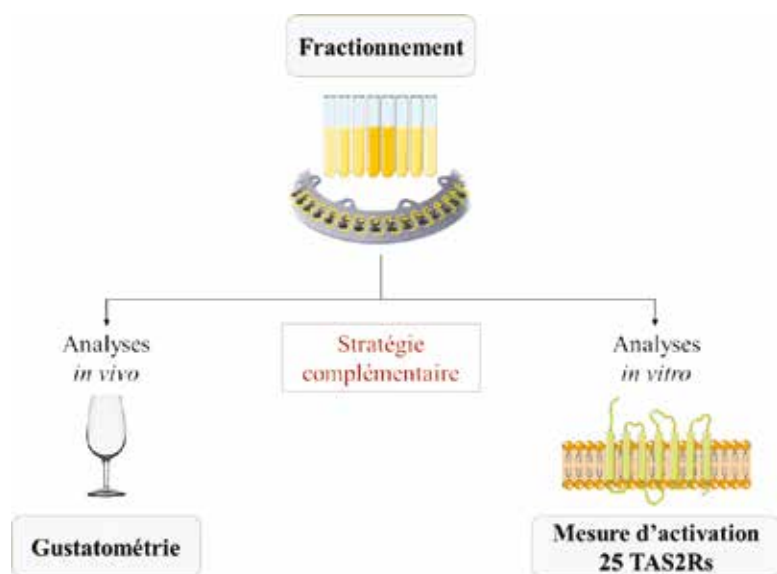
3.1 Criblage des fractions par mesure de l'activation de récepteurs gustatifs

En parallèle de la sélection des fractions par gustatométrie, désormais classique au laboratoire, des approches méthodologiques complémentaires ont été développées, en collaboration avec l'équipe du Dr. Loïc Briand (CSGA Dijon), spécialisée dans les mécanismes moléculaires associés à la perception des composés sapides. Une détection gustative in vitro, par criblage des récepteurs à l'amertume, a notamment été proposée pour pallier les phénomènes de masquage intervenant lors de la dégustation. Cette équipe utilise des cellules qui expriment les récepteurs au goût amer (TAS2R). L'Homme perçoit l'amertume grâce à 25 récepteurs. Leur activation peut être mesurée par imagerie calcique. En effet, le calcium est impliqué dans plusieurs processus physiologiques mais également dans la signalisation intracellulaire.

Dans le cadre de cette collaboration, une stratégie visant à la recherche de composés amers a été adoptée. L'approche originale mise en place consiste à coupler la démarche de séparation inductive, expliquée précédemment, à la mesure de l'activation des récepteurs à l'amertume.

Ainsi, à l'issue de chaque étape de fractionnement, les extraits de bois de chêne obtenus ont été mis au contact des cellules exprimant les récepteurs TAS2Rs (Figure 5).

Figure 5 : Stratégies de détection pour la sélection des fractions, par gustatométrie et par mesure de l'activation des récepteurs à l'amertume.

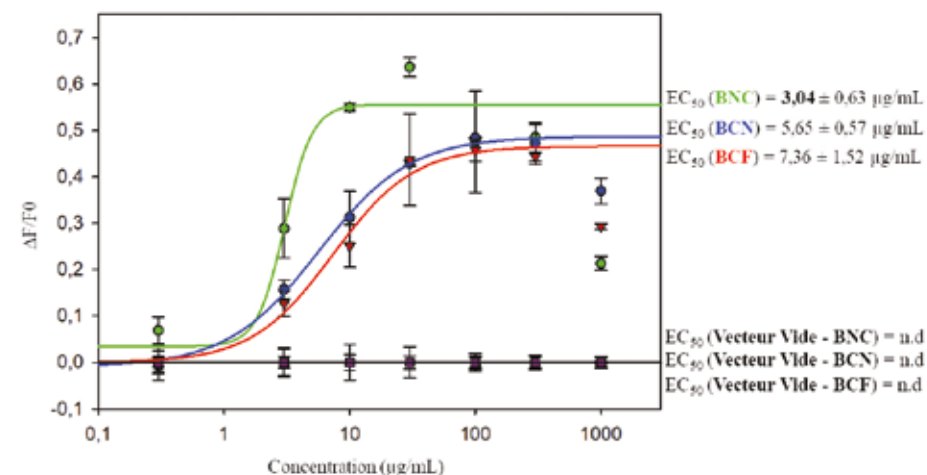


Des solutions de macérat, de bois de chêne sessile, de concentrations croissantes ont été ajoutées aux cellules exprimant les 25 récepteurs de l'amertume. L'activation consécutive à cette stimulation a été mesurée. Cinq récepteurs (les TAS2R4, TAS2R7, TAS2R16, TAS2R38 et TAS2R43) sur les vingt-cinq ont eu une réponse en amplitude au contact de l'extrait de bois. La poursuite de l'étude a été focalisée uniquement sur le récepteur pour lequel l'amplitude était la plus intense, soit le TAS2R7.

Le même protocole a ensuite été réalisé à partir des extraits BNC, BCN et BCF du chêne sessile. Des solutions de concentrations croissantes en ces extraits ont été ajoutées aux cellules, puis l'activation du récepteur TAS2R7 a été mesurée. Afin d'analyser la capacité des fractions à activer les récepteurs de l'amertume, une relation dose-réponse a été mise en place, ce qui a permis le calcul de la concentration efficace médiane (EC50). Il s'agit de la concentration en un composé induisant une réponse correspondant à 50 % de la réponse maximale. Elle traduit ainsi la puissance, gustative en l'occurrence, d'une substance. Plus la valeur obtenue est faible, plus la puissance de la substance est grande.

Pour les trois extraits, le récepteur TAS2R7 a été activé. Néanmoins, une meilleure réponse en amplitude a été observée pour le BNC avec une EC50 égale à $3,04 \pm 0,65 \mu\text{g/mL}$. A l'inverse, la réponse du BCF est deux fois moins puissante que celle du BNC, avec une EC50 égale à $7,36 \pm 1,52 \mu\text{g/mL}$.

Figure 6 : Réponse du récepteur TAS2R7 aux extraits BNC, BCN et BCF du chêne sessile.



n.d = non déterminé.

Ces résultats sont en accord avec ceux de la dégustation précédemment réalisée. En outre, ils valident les observations empiriques des tonneliers et démontrent que le bois « non chauffé » apporte davantage d'amertume que le bois « chauffé forte ». Cette diminution de la perception amère en lien avec la chauffe pouvait s'expliquer par la dégradation de composés amers du bois et/ou la formation de composés sucrés. L'utilisation de cette technique, insensible aux interactions perceptives comme les effets de masquage, permet de démontrer qu'il se produit, à tout le moins, une disparition partielle de composés amers présents dans le bois non-chauffé. Pour la suite, la mesure de l'activation du récepteur TAS2R7 a permis de guider le fractionnement des extraits de bois de chêne jusqu'à la purification d'un nouveau composé amer, appelé GG-DMC. Ses propriétés amères ont été validées par l'activation du récepteur TAS2R7 et par l'analyse sensorielle.

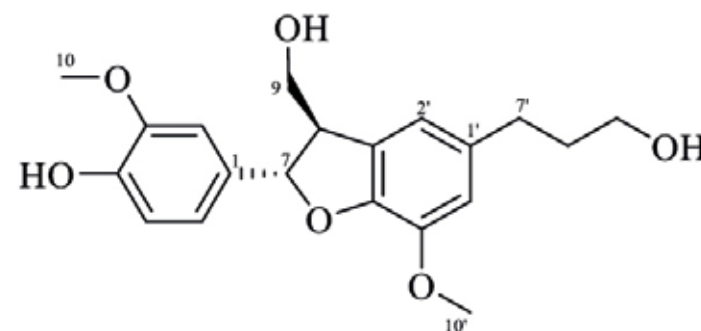
La stratégie de détection mise en place pour la sélection des fractions, c'est-à-dire par gustatométrie et par mesure de l'activation des récepteurs à l'amertume, s'est révélée pertinente. Ce nouveau développement ouvre des perspectives quant à la recherche de composés amers dans des matrices complexes.

3.2 Approche par analyse différentielle non-ciblée

Parallèlement, la spectrométrie de masse à haute résolution (Q-Exactive Plus Orbitrap) a permis la mise en œuvre d'une approche par analyse différentielle non-ciblée d'extraits de bois de chêne. Depuis plusieurs années, les analyses métabolomiques ont fait l'objet de nombreux développements pour l'étude de substances naturelles et apparaissent tout à fait pertinentes pour la recherche œnologique. L'analyse globale des extraits de bois de chêne a notamment permis de montrer que l'effet de la chauffe était plus marqué que l'effet espèce pour plus de la moitié des composés sélectionnés après le traitement par MZmine, un logiciel libre dédié au traitement des données LC-MS. Elle a également permis de pointer certains composés fortement affectés par la chauffe du bois, ce qui pourrait orienter leur purification. Ce type de technique, qui n'avait pas encore été utilisée au laboratoire avant cette thèse, pourrait être mise en œuvre de façon complémentaire à l'approche inductive classiquement utilisée, afin de repérer des molécules affectées par des facteurs œnologiques définis.

Une partie de cette thèse visait à appliquer cette nouvelle approche métabolomique non ciblée par spectrométrie de masse à plusieurs eaux-de-vie boisées de Cognac, en vue de la caractérisation et la purification de nouvelles molécules potentiellement sapides. Un plus grand nombre de composés a été observé par rapport aux extraits de bois de chêne, ce qui a confirmé la présence de molécules néoformées dans les spiritueux. La technologie HRMS, utilisée dans cette étude, apparaît comme un outil de choix, par sa sensibilité, sa résolution et sa grande gamme dynamique. Si le recours à l'analyse globale peut limiter les conclusions à un cadre descriptif, son utilisation couplée avec des outils permettant un criblage apparaît prometteur pour la découverte de nouvelles substances actives. Un protocole de fractionnement ciblé (CPC, HPLC-Prep) a alors été mis en place et a permis d'isoler une molécule. Ainsi, l'alcool dihydrodihydrodiconiféryle (Alc-diHDDC) a été identifié et purifié à partir d'extraits de bois de chêne (Figure 7) ; sa présence dans cette matrice ainsi que dans l'eau-de-vie n'avait jamais été décrite, de même que son goût sucré.

Figure 7 : Structure chimique de l'Alc-diHDDC



L'utilisation de l'approche non-ciblée s'est révélée prometteuse puisqu'elle a permis de mettre en lumière des molécules significativement affectées par l'élevage en barriques.

4. Caractérisation sensorielle des composés purifiés. Quantification et influence gustative dans les vins et les eaux-de-vie.

Les quantités obtenues pour les composés d'intérêt ont permis d'étudier leurs propriétés sensorielles dans de l'eau et dans un vin blanc non boisé (Bordeaux 2013). Pour chaque matrice, ils ont été dégustés à une concentration fixe de 5 mg/L. Les dégustateurs ont comparé les composés entre eux et avec les témoins. La perception gustative a alors été décrite, puis l'intensité a été notée pour les différentes saveurs perçues. Le vin blanc, utilisé comme témoin, a été décrit avec une forte acidité. Le QTT I a été utilisé comme molécule de référence pour la sucrosité [5] ; il a été noté à une intensité de 4/5 dans de l'eau et dans le vin blanc, dont il diminue en outre l'acidité. Parmi les dix molécules isolées, six ont été perçues avec un goût sucré après leur ajout dans un vin blanc, trois avec un goût amer et une avec une sensation d'astringence (Tableau 6). A l'exception de l'acide gallique, le goût des composés purifiés n'avait jamais été mentionné dans la littérature. Six composés (le syringaldéhyde, le sinapaldéhyde, l'acide vanillique, l'acide gallique, la pédunculagine et la quercusnine A) avaient déjà été identifiés dans le genre *Quercus*. La configuration relative de l'HDPP-syringarésinol, du GG-DMC et de deux précurseurs de la whisky-lactone (notés P-WL-1 et P-WL-2), a été décrite ici pour la première fois. Il s'agit également de leur première identification dans le bois de chêne.

Tableau 6 : Propriétés gustatives des composés d'intérêt dans de l'eau et dans un vin blanc non boisé.

	Eau			Vin blanc non boisé Bordeaux 2013			
	Sucré	Amer	Astringent	Sucré	Amer	Astringent	Acide
Témoin	/	/	/	0/5	0/5	0/5	5/5
QTT I	4/5	0/5	0/5	4/5	0/5	0/5	2/5
Syringaldéhyde	2/5	0/5	0/5	3/5	1/5	0/5	2/5
Sinapaldéhyde	0/5	0/5	1/5	0/5	0/5	3/5	4/5
HDPP-Syringarésinol	4/5	0/5	0/5	4/5	0/5	0/5	3/5
P-WL-1	3/5	0/5	0/5	3/5	1/5	0/5	3/5
P-WL-2	0/5	2/5	0/5	0/5	3/5	0/5	3/5
Alc-diHDCC	4/5	0/5	0/5	3/5	0/5	0/5	3/5
Quercusnine A	2/5	0/5	0/5	3/5	1/5	0/5	2/5
Pedunculagine	1/5	0/5	0/5	1/5	0/5	0/5	4/5
Acide gallique	0/5	3/5	0/5	0/5	3/5	0/5	3/5
GG-DMC	0/5	2/5	0/5	0/5	3/5	0/5	3/5

Au-delà de la description de la saveur des molécules, la détermination de leur seuil de détection gustative est nécessaire afin de préciser leur influence réelle sur le goût des vins et des eaux-de-vie. Néanmoins, une telle caractérisation sensorielle nécessite des quantités de produits importantes, ce qui peut constituer une limite majeure. C'est notamment le cas de la plupart des composés de ce travail puisqu'ils ne sont pas commercialisés, à l'exception du syringaldéhyde et de l'acide gallique. Leur seuil de détection gustative a donc été établi dans un vin blanc non boisé et dans une eau-de-vie blanche (Tableau 7).

Tableau 7 : Seuils de détection gustative du syringaldéhyde et de l'acide gallique dans un vin blanc non boisé et une eau-de-vie jeune.

Molécules	Seuil de détection gustative dans un vin blanc non boisé	Seuil de détection gustative dans une eau-de-vie blanche
Syringaldéhyde	19,2 mg/L	9,3 mg/L
Acide gallique	33,4 mg/L	29,6 mg/L

L'effet d'une molécule sur le goût du vin dépend d'une part de son activité gustative, mais également de son abondance. Le développement d'une méthode de dosage par LC-HRMS des 10 composés purifiés au cours de ce travail a alors été entrepris. Leur quantification dans des extraits de bois de chêne, des vins et des eaux-de-vie a été détaillée. Les seuils de détection gustative ayant été déterminés pour l'acide gallique et le syringaldéhyde, il convenait alors de les comparer aux concentrations retrouvées dans les deux matrices de l'étude pour évaluer leur incidence sensorielle. Il a été démontré que l'acide gallique contribuait à l'amertume de la plupart des vins rouges et des spiritueux analysés. En outre, le syringaldéhyde participait de façon durable au goût sucré des eaux-de-vie.

La pédunculagine, la quercusnine A, le GG-DMC, les P-WL-1 et P-WL-2 n'avaient jamais été mentionnés dans des spiritueux. De la même façon, l'HDPP-syringarésinol et l'Alc-diHDCC n'avaient jamais été identifiés, à la fois dans les spiritueux mais aussi dans les vins. L'incidence de paramètres de tonnellerie comme l'origine botanique ou la température de chauffe du bois a également pu être mesurée, apportant ainsi des perspectives industrielles prometteuses. Pour la suite de l'étude, une nouvelle dégustation des composés purs, en prenant en compte leur teneur dans les vins et les eaux-de-vie, devra être réalisée pour confirmer leur goût. Puis la détermination de leur seuil de détection gustative, nécessitant de grandes quantités de composé pur, permettra d'établir leur réelle contribution sensorielle.

CONCLUSION

La recherche en œnologie vise notamment à caractériser les déterminants moléculaires à l'origine de la construction de l'image sensorielle des vins et des eaux-de-vie dans la tête du dégustateur. L'élevage sous bois est une étape clé de leur élaboration, modifiant leur expression aromatique et influençant leur saveur. La composition des vins et spiritueux élevés en barriques est en effet modulée par l'extraction de composés du bois et différentes réactions physico-chimiques en partie liées à la dissolution d'oxygène. Ce travail de thèse visait à caractériser des composés sapides libérés par le bois de chêne, tant dans les vins que dans les eaux-de-vie de Cognac.

Le premier axe de ce travail a consisté à apporter de nouvelles connaissances sur des familles de molécules déjà identifiées dans le bois de chêne : les lignanes et les coumarines. Une influence significative du lyonirésinol sur l'amertume des spiritueux a d'abord été démontrée. Puis, des analyses sensorielles ont mis en évidence la contribution de six coumarines à l'amertume des vins et des spiritueux via des interactions perceptives.

Grâce à des techniques séparatives et spectroscopiques puissantes, les modifications gustatives induites par la chauffe du bois ont été plus particulièrement étudiées, ce qui a permis de confirmer et d'interpréter des observations empiriques. Au-delà d'approfondir les connaissances sur les propriétés sensorielles de composés déjà connus, cette thèse a conduit à l'identification de nouveaux marqueurs sapides, à partir d'extraits de bois de chêne et d'eaux-de-vie boisées de Cognac, selon trois méthodologies différentes.

Un protocole de fractionnement d'extraits de bois de chêne, par des techniques séparatives couplées à la gustatométrie a d'abord été mis en place, et a permis la purification de huit molécules sapides. Ces résultats ont démontré l'intérêt de la démarche utilisée. Leur identification a été réalisée par HRMS et RMN. A l'exception de l'acide gallique, le goût des composés purifiés n'avait jamais été mentionné dans la littérature. Cinq composés avaient déjà été identifiés dans le genre *Quercus*. La configuration relative des composés correspondant à l'HDPP-syringarésinol et à deux précurseurs de la whisky-lactone, a été décrite dans ce travail pour la première fois. Il s'agit également de leur première identification dans le bois de chêne.

Des approches méthodologiques complémentaires ont été développées, en parallèle de la sélection des fractions par gustatométrie, désormais classique au laboratoire. Une détection gustative in vitro, par criblage des récepteurs à l'amertume, a notamment été proposée pour pallier les phénomènes de masquage intervenant lors de la dégustation. La mesure de l'activation d'un récepteur spécifique a ainsi conduit à la purification d'un nouveau composé amer, le GG-DMC. A notre connaissance, il s'agit également de sa première identification. Simultanément, une approche par analyse différentielle non-ciblée a été appliquée à différents extraits de bois de

chêne et à plusieurs eaux-de-vie boisées de Cognac, en vue de la caractérisation et la purification de nouvelles molécules potentiellement sapides. Un nouveau composé sucré, l'Alc-diHDDC, a alors été purifié à partir d'extraits de bois de chêne. Ces développements pourront être utilisés de façon complémentaire à l'approche inductive afin de repérer des molécules affectées par des facteurs œnologiques définis.

Les composés purifiés au cours de cette thèse ont été quantifiés dans des extraits de bois de chêne, des vins et des spiritueux. Les seuils gustatifs de détection de l'acide gallique et du syringaldéhyde dans les vins et les eaux-de-vie ont été établis, ce qui a permis de discuter de leur incidence sensorielle.

Cette thèse ouvre diverses perspectives d'applications pratiques, et notamment l'étude de l'influence des paramètres de tonnellerie sur la teneur en composés sapides. Ces travaux possèdent une visée pratique et, à terme, devront permettre de transmettre des préconisations aux viticulteurs et aux tonneliers. En outre, les développements méthodologiques que cette thèse a engendrés constituent des avancées fondamentales majeures pour l'étude des substances naturelles à activité gustative. L'identification de ces dernières permettrait de mieux comprendre la naissance de la représentation du goût dans la tête du dégustateur, qui constitue une source de fascination tant pour le chimiste que pour l'amateur de vin. chêne et à plusieurs eaux-de-vie boisées de Cognac, en vue de la caractérisation et la purification de nouvelles molécules potentiellement sapides. Un nouveau composé sucré, l'Alc-diHDDC, a alors été purifié à partir d'extraits de bois de chêne. Ces développements pourront être utilisés de façon complémentaire à l'approche inductive afin de repérer des molécules affectées par des facteurs œnologiques définis.

Les composés purifiés au cours de cette thèse ont été quantifiés dans des extraits de bois de chêne, des vins et des spiritueux. Les seuils gustatifs de détection de l'acide gallique et du syringaldéhyde dans les vins et les eaux-de-vie ont été établis, ce qui a permis de discuter de leur incidence sensorielle.

Cette thèse ouvre diverses perspectives d'applications pratiques, et notamment l'étude de l'influence des paramètres de tonnellerie sur la teneur en composés sapides. Ces travaux possèdent une visée pratique et, à terme, devront permettre de transmettre des préconisations aux viticulteurs et aux tonneliers. En outre, les développements méthodologiques que cette thèse a engendrés constituent des avancées fondamentales majeures pour l'étude des substances naturelles à activité gustative. L'identification de ces dernières permettrait de mieux comprendre la naissance de la représentation du goût dans la tête du dégustateur, qui constitue une source de fascination tant pour le chimiste que pour l'amateur de vin.

RÉFÉRENCES

[1] P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu. « Traité d'œnologie - Tome 2 - 7e éd. - Chimie du vin. Stabilisation et traitements » - Dunod, 2017.

[2] E. Peynaud. « Le goût du vin » - Dunod, 1980.

[3] B.N. Cretin, P. Waffo-Tegu, D. Dubourdieu, A. Marchal. « Taste-guided isolation of sweet-tasting compounds from grape seeds, structural elucidation and identification in wines. » - Food Chemistry 2019, 272, 388–395.

[4] A. Marchal, P. Marullo, V. Moine, D. Dubourdieu. « Influence of yeast macromolecules on sweetness in dry wines: role of the *saccharomyces cerevisiae* protein Hsp12. J. Agric. » - Food Chem. 2011, 59 (5), 2004–2010.

[5] A. Marchal, P. Waffo-Téguo, E. Génin, J.M. Mérillon, D. Dubourdieu. « Identification of new natural sweet compounds in wine using centrifugal partition chromatography–gustatometry and fourier transform mass spectrometry. » - Analytical Chemistry 2011, 83 (24), 9629–9637.

[6] A. Marchal, A. Pons, V. Lavigne, D. Dubourdieu. « Contribution of oak wood ageing to the sweet perception of dry wines: effect of oak ageing on wine sweetness. » - Australian Journal of Grape and Wine Research 2013, 19 (1), 11–19.

[7] M. Gammacurta, P. Waffo-Tegu, D. Winstel, B.N. Cretin, L. Sindt, D. Dubourdieu, A. Marchal. « Triterpenoids from *quercus petraea*: identification in wines and spirits and sensory assessment. » J. Nat. Prod. 2019, 82 (2), 265–275.

[8] G. Arramon « Les triterpènes et lignanes des bois de chêne européen *quercus robur* L. et *quercus petraea* Liebl. : quantification et apports qualitatifs aux eaux de vie d'armagnac. » - Thèse, Bordeaux 2, 2001.

[9] A. Marchal, B.N. Cretin, L. Sindt, P. Waffo-Téguo, D. Dubourdieu, D. « Contribution of oak lignans to wine taste: chemical identification, sensory characterization and quantification. » - Tetrahedron 2015, 71 (20), 3148–3156.

[10] E. Peynaud. « Le vin et les jours » - Dunod, 1988.

[11] K. MacNamara, D. Dabrowska, M. Baden, N. Helle. « Advances in the chemistry of distilled spirits matured in oak barrels » - LC-GC Europe 2011, 24 (9), 448–466.

[12] B.N. Cretin, Q. Sallembien, L. Sindt, N. Daugey, T. Buffeteau, P. Waffo-Tegu, D. Dubourdieu, A. Marchal. « How stereochemistry influences the taste of wine: isolation, characterization and sensory evaluation of lyoniresinol stereoisomers » - Analytica Chimica Acta 2015, 888, 191–198.

[13] B.N. Cretin, D. Dubourdieu, A. Marchal. « Development of a quantitation method to assay both lyoniresinol enantiomers in wines, spirits, and oak wood by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry » - Analytical and Bioanalytical Chemistry 2016, 408 (14), 3789–3799.

[14] L. Sindt, M. Gammacurta, P. Waffo-Tegu, D. Dubourdieu, A. Marchal. « Taste-guided isolation of bitter lignans from *quercus petraea* and their identification in wine. » - Journal of Natural Products 2016, 79 (10), 2432–2438.

[15] B.N. Cretin. « Recherches sur les déterminants moléculaires contribuant à l'équilibre gustatif des vins secs. » - PhD Thesis, Université de Bordeaux, 2016.

[16] M-H. Salagoity-Auguste, C. Tricard, P. Sudraud. « Dosage simultané des aldéhydes aromatiques et des coumarines par chromatographie liquide haute performance: application aux vins et eaux-de-vie vieillies en fût de chêne. » - Journal of Chromatography A 1987, 392, 379–387.

[17] P. Chatonnet, J-N. Boidron, D. Dubourdieu, M. Pons. « Evolution de certains composés volatils du bois de chêne au cours de son séchage premiers résultats. » - OENO One 1994, 28 (4), 359.

[18] B. Fernández de Simón, E. Cadahía, E. Conde, M.C. García-Vallejo. « Evolution of phenolic compounds of spanish oak wood during natural seasoning. First results. » - J. Agric. Food Chem. 1999, 47 (4), 1687–1694.

[19] E. Joseph, M. Marché. « Contribution à l'étude du vieillissement du Cognac. » - Connaissance Vigne Vin 1972, 6, 373–330.

[20] N. Vivas. « Recherches sur la qualité du chêne français de tonnellerie (*Q. Petraea* Liebl., *Q. Robur* L.) et sur les mécanismes d'oxydoréduction des vins rouges au cours de leur élevage en barriques. » - Thesis, Bordeaux 2, 1997.

[21] W. Meyerhof, C. Batram, C. Kuhn, A. Brockhoff, E. Chudoba, B. Bufe, G. Appendino, M. Behrens, M. « The molecular receptive ranges of human *tas2r* bitter taste receptors. » - Chemical Senses 2010, 35 (2), 157–170.

[22] G. Lytra, S. Tempere, A. Le Floch, G. de Revel, J-C. Barbe. « Study of sensory interactions among red wine fruity esters in a model solution. » - J. Agric. Food Chem. 2013, 61 (36), 8504–8513.

[23] A. Marchal, A. Prida, D. Dubourdieu. « New approach for differentiating sessile and pedunculate oak: development of a lc-hrms method to quantitate triterpenoids in wood. » - J. Agric. Food Chem. 2016, 64 (3), 618–626.

Grand Prix 2019 - Yan Raineau

Défis environnementaux de la viticulture : une analyse comportementale des blocages et des leviers d'action.

Grand Prix 2018 - Liming Zeng

Étude de la composition macromoléculaire du raisin et des vins : impact sur la qualité sensorielle

Grand Prix 2014 - Olivier Serra

Le législateur et le marché vinicole sous la Troisième République

Grand Prix 2013 – Dorothée Boyer-Paillard

Essai sur les notions d'origine et de provenance en droit du commerce, la reconnaissance juridique des « territoires des productions typiques »

Grand Prix 2012 – Guillaume Antalick

Bilan biochimique et sensoriel des modifications de la note fruitée des vins rouges lors de la fermentation malolactique, le rôle particulier des esters

Grand Prix 2011 – Axel Marchal

Recherches sur les bases moléculaires de la saveur sucrée des vins secs

Grand Prix 2010 – Caroline Le Goffic

La protection des indications géographiques en France, dans la Communauté européenne et aux Etats-Unis

Grand Prix 2009 - Katharina Zott

Les levures non-Saccharomyces : dynamique, caractérisation et interaction avec Saccharomyces durant les étapes pré-fermentaires et la fermentation alcoolique

Grand Prix 2008 – Elise Sarrazin

*Recherches sur l'arôme des vins liquoreux de pourriture noble issus des cépages Sémillon et Sauvignon blanc
Caractérisation de composés clés et étude de leur genèse*

Grand Prix 2007 – Alexandre Pons

Recherche sur l'arôme de vieillissement prématuré des vins blancs secs

Grand Prix 2006 - Paulo Lopez

Etude des phénomènes oxydatifs pendant le vieillissement des vins en bouteille. Rôle de l'obturateur

Grand Prix 2005 - Stéphane La Guerche

Les défauts moisissés terreux des vins : la géosmine identifiée comme principale responsable

Grand Prix 2004 - Michael Jourdes

Réactivité, sythèse, couleur et activité biologique d'Ellagittannins C-Glycosidique et Flavano-Ellagi tannins

Grand Prix 2003 Dominique Roujou de Boubee

Recherches sur la 2-méthoxy-3-isobutylpyrazine dans les raisin et dans les vins

Grand Prix 2002 -- Catherine Peyrot des Gachons

Recherches sur le potentiel aromatique des raisins de Vitis vinifera L.cv Sauvignon

Grand Prix 2001 - René Siret

Etude du polymorphisme génétique de la vigne cultivée (Vitis vinifera L.) à l'aide de marqueurs microsatellites : application à la caractérisation des cépages dans les vins

Grand Prix 2000 - Takatoshi Tominaga

Recherches sur l'arôme variétal des vins de Vitis vinifera L. cv. sauvignon blanc et sa genèse à partir de précurseurs inodores du raisin

Grand Prix 1999 - Isabelle Cutzach-Billard

Etude sur l'arôme des vins doux naturels non muscatés au cours de leur élevage et de leur vieillissement. Son origine. Sa formation

Grand Prix 1998 - Virginie Moine-Ledoux

Recherches sur le rôle des Mannoprotéines de levure vis à vis de la stabilité protéique et tartrique des vins

Grand Prix 1997 - Valérie Lavigne-Cruege

Recherche sur les composés soufrés formés par la levure au cours de la vinification et l'élevage des vins blancs secs

Grand Prix 1996 - Sylvie Biau

Etude de la matière colorante des vins blancs de Bordeaux

Grand Prix 1995 - Samuel Lubbers

Etude des interactions entre les macromolécules d'origine levurienne du vin et les composés d'arôme

Grand Prix 1994 - Ziya Günata

Etude et exploitation par voie enzymatique des précurseurs d'arôme du raisin, de nature glycosidique

Grand Prix 1993 - Pierre-Louis Teissedre

Le plomb, du raisin au vin

Grand Prix 1992 - Pascal Chatonnet

Incidence du bois de chêne sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins, applications technologiques

Secrétariat de l'Académie Amorim

Emilie Loubié Le Roux : +33 (0) 6 62 20 91 97

Email : emilie@academie-amorim.com

ACADEMIE  MORIM