



Contents lists available at ScienceDirect

Cerevisia

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cerevisia and www.cerevisia.eu



Revue sur les étonnantes analogies et les différences relevées entre un cône de houblon et une baie de raisin

Partie III : arômes - Terpènes, C13-norisoprénoïdes, hydrocarbures et dérivés oxygénés non terpéniques

Marie-Lucie Kankolongo Cibaka, Jacques Gros, Sonia Collin*

Unité de Brasserie et des Industries Alimentaires, Earth and Life Institute ELIM, Faculté d'Ingénierie biologique, agronomique et environnementale, Université catholique de Louvain, Croix du Sud, 2 box L7.05.07, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

ARTICLE INFO

Mots clés :

raisin
vigne
houblon (*Humulus lupulus*)
bière
vin
terpènes
C13 norisoprénoïdes

Introduction

Ce troisième volet a pour objectif de recenser les nombreuses analogies de structures entre les arômes du houblon et ceux de la baie de raisin. Les terpènes (§I) et les C13-norisoprénoïdes (§II) y sont retrouvés dans les deux matrices. Tant pour la vigne que pour le houblon, un effet variétal important est bien sûr observé. Le cône de houblon est toutefois toujours bien plus riche en terpènes (entre 0,1 et 3% de sa masse; Lermusieau *et al.*, 2002) alors que le raisin est une source plus intéressante de C13-norisoprénoïdes. Outre les molécules soufrées et azotées qui feront l'objet du prochain volet de cette revue, la vigne et le houblon partagent encore de nombreux arômes oxygénés non terpéniques (§III) et quelques dérivés aromatiques oxygénés (§IV).

Les terpènes

Les terpènes sont des métabolites secondaires jouant un rôle de défense des plantes et d'attraction des pollinisateurs (Gershenzon et Dudareva, 2007). Il s'agit de polymères d'isoprène (C₅H₈), principalement des dimères (monoterpènes C10), trimères (sesquiterpènes C15), tétramères (diterpènes C20), hexamères (triterpènes C30) et tétraterpènes (carotènes C40) (Teisseire, 1994).

Les mono et sesquiterpènes sont les constituants majoritaires des huiles essentielles (Tableau 1).

La biosynthèse des terpènes commence par l'association de trois molécules d'acétylCoA, suivie d'une décarboxylation (Figure 1). L'unité isopentényl pyrophosphate (IPP) ainsi formée est alors isomérisée en 3,3-diméthyl allyl diphosphate (DMAPP). L'addition d'une unité IPP sur un DMAPP mène au géranyl pyrophosphate (GPP) ou son analogue néryl diphosphate, précurseurs des mono-terpènes. L'addition d'une unité IPP supplémentaire conduit au farnésyl pyrophosphate (FPP), précurseur des sesquiterpènes.

Les terpénoïdes du houblon et de la bière

Composition du houblon. Plusieurs études mettent en évidence le caractère génétique de la composition en terpénoïdes du houblon (Buttery et Ling, 1967; Likens et Nickerson, 1967). Le myrcène, terpène le plus abondant, peut atteindre 72% des huiles essentielles du cône (m/m). Il est généralement suivi de l'*alpha*-humulène (15 à 42%) et du *beta*-caryophyllène (3 à 18%) (Moir, 1992; Nijssen *et al.*, 1996) (Figure 2 a, e et f).

Les proportions entre *alpha*-humulène et *beta*-caryophyllène permettent de classer les variétés (Peacock *et al.*, 1980; Kralj *et al.*, 1991; Deinzer et Yang, 1994; Forster et Schmidt, 1994; Perpète *et al.*, 1998), un rapport *alpha*-humulène/*beta*-caryophyllène plus élevé étant associé aux variétés européennes.

Parmi les variétés peu amères, on distingue les variétés aromatiques traditionnelles comme le Saaz, le Tettang, le Styrian Goldings et le Lublin par leurs hautes teneurs en *beta*-farnésène

* Auteur de correspondance. Fax: +32-10-47 21 78.
E-mail address: sonia.collin@uclouvain.be (S. Collin).

Tableau 1

Comparaison des terpènes et dérivés entre un cône de houblon séché et une baie de raisin.

	Cône de houblon femelle séché (en ppm)	Baie de raisin (en ppm)
Composés volatils	10 ⁴ a	2,5-13
• Terpènes et dérivés oxygénés	4.10 ³ -8.10 ³ a	5 ⁰ ,1-3 ^{b,c,d}
⇒ Terpènes	3.10 ³ a	Traces ^{e,f}
○ Myrcène	3.10 ³ a	
○ α-Humulène	100-4.10 ³ a ^j	
○ β-Caryophyllène	400-2.2.10 ³ a	Traces ^{e,f}
○ α-Muuroène	50-19 ^{g,h,i}	0-0,015 ^f
○ β-Farnésène	10-2.1.10 ³ g,h,i,j	
○ α-Ylangène	580 - 1.0.10 ³ o	
○ Bergamotène	50-85 ^{h,i,j}	
○ β-Pinène	40-13 ^{g,h,i}	
○ (E,Z)-1,3,5-Undécatriène	NQ ^p	
○ 1,3(E),5(Z),9-Undécatétraène	NQ ^p	
⇒ Dérivés terpéniques oxygénés		
○ Linalool	5 ¹³ -15 ^{g,h,i}	5 ⁰ ,01-1 ^{b,k,l,m}
○ Géranol	0 - 16 ^{g,h,i}	5 ⁴ -200 ^{b,k,l,m}
○ α-Terpinéol	5 ¹ ,5-20 ^{h,i}	5 ⁰ ,002-0,03 ^{k,l}
○ Farnésol	7-70 ⁱ	
○ Carvone	40-60 ⁱ	
○ Nérol		5 ⁰ ,004-0,1 ^{b,k,l}
⇒ Epoxydes et dérivés	50-10 ³ g,h	NQ
○ Linalool oxide	80-1,5.10 ³ o	NQ
• Episulfures	NQ ^q	
○ Caryophyllène-4,5-épisulfure	NQ ^q	
○ 1,2-Epithiohumène	9,3 10 ³ r	
○ 4,5-Epithiohumulène	3,4 10 ³ r	

Référence a: Lermusieau et Collin, 2002; Référence b: Paloc et al., 1993 (vin cv. Muscats); Référence c: Belancic et al., 1997; Référence d: Gunata et al., 1990; Référence e: Kalua et Boss, 2009; Référence f: Kalua et Boss, 2010 (cv. Cabernet Sauvignon, cv. Riesling); Référence g: Naya et Kotake, 1972; Référence h: Tressl et al., 1978; Référence i: Kralj et al., 1991; Référence j: Perpète et al., 1998; Référence k: Orriols et al., 1993 (vins blancs de Galice); Référence l: Sefton et al., 1994 (cv. Sauvignon Blanc); Référence m: Rosillo et al., 1999 (cv. Monastrell, cv. Tempranillo, cv. Cabernet Sauvignon, cv. Dyer Grenache); Référence n: Fan et al., 2010 (cv. Cabernet Sauvignon, cv. Cabernet Franc, cv. Merlot, cv. Cabernet Gernischt); Référence o: Eri et al., 2000; Référence p: Steinhaus et Schieberle, 2000; Référence q: Seaton et al., 1981; Référence r: Peppard et Laws, 1979.

(> 150 ppm) et bergamotène (> 10 ppm) (Perpète et al., 1998, Figures 2 d, g et 3). Les teneurs en *alpha*-amorphène (Figure 2 h), *alpha*- et *beta*-sélinène (Figure 2 i et j) permettent de distinguer les variétés amérissantes entre elles (organigramme des variétés fraîches – Figure 3, ou en cours de stockage – Figure 4). Eri et al. (2000) classent quatre variétés américaines sur base de rapports intégrant 6 mono et sesquiterpènes (Tableau 2).

Le linalool (>1,1% des huiles) serait le terpénoïde le plus odorant du houblon (Steinhaus et Schieberle, 2000) (Figure 5 b). Son importance varie selon la variété puisque dans les fractions épicées des houblons Target, Saaz et Cascade, il représente respectivement 33%, 7% et 0,2% de l'activité odorante (Eyres et al., 2007). Dans le houblon, la distribution énantiomérique du linalool est en faveur

Tableau 2

Rapports entre les teneurs en huiles majoritaires caractérisant les variétés Nugget, Galena, Willamette et Cluster. Extractions faites par Désorption Thermique Directe (DTD) ou par Distillation – Extraction à la vapeur (SDE) (d'après Eri et al., 2000).

Variété de houblon	ratio ^a		M/C		H/C		S/C		H/F		C/Y	
	DTD ^b	SDE ^c	DTD	SDE	DTD	SDE	DTD	SDE	DTD	SDE	DTD	SDE
Nugget	1,96 ± 0,12	2,08	2,03 ± 0,01	1,86	0,11 ± 0,00	0,13	2378,51 ± 810,68	468,02	174,98 ± 12,66	146,87		
Galena	2,67 ± 0,31	2,98	1,85 ± 0,01	1,85 ^d	0,13 ± 0,00	^e	1434,79 ± 434,61	129,81	188,70 ± 6,17	^f		
Willamette	2,02 ± 0,22	2,57	2,55 ± 0,02	2,78	0,04 ± 0,00	0,02	11,30 ± 1,09	33,94	171,86 ± 8,35	^g		
Cluster	4,45 ± 0,39	7,16	2,1 ± 0,01	2,20 ^d	0,09 ± 0,00	0,09	^h	^h	159,07 ± 12,67	^g		

^a : M, myrcène ; C, caryophyllène ; H, humulène ; F, β-farnésène ; Y, α-ylangène ; S, β-sélinène. ^b Moyenne et déviation standard des quadruples d'analyses. ^c Huile essentielle du houblon par SDE. ^d Coélution de l'humulène avec deux sesquiterpènes. ^e Coélution du β-sélinène avec le méthyl 3,6-dodécadiénoate. ^f Coélution de l'α-ylangène avec la 2-dodécane et l'acide décanoïque (branché). ^g Coélution de l'α-ylangène avec la 2-dodécane. ^h Traces de β-farnésène.

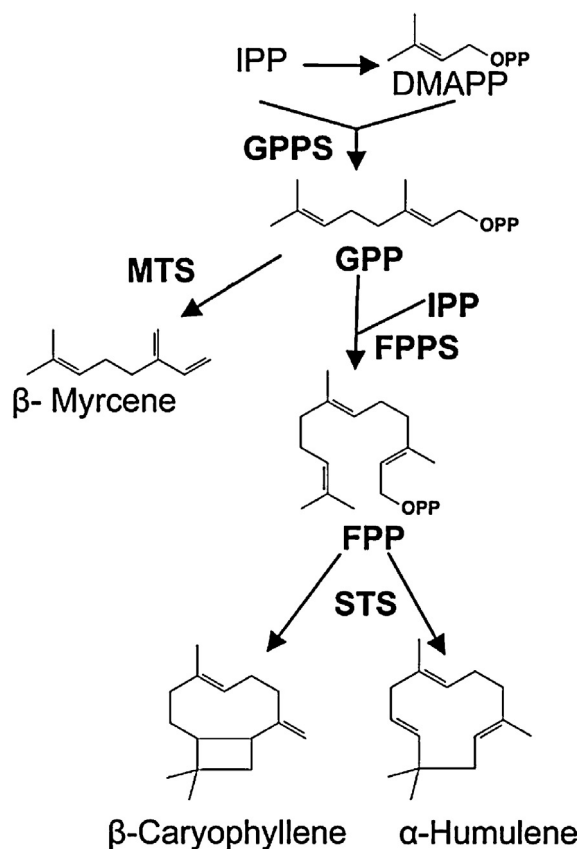


Figure 1. Voie de biosynthèse des mono- et sesquiterpènes. DMAPP, Diméthyl allyl pyrophosphate; GPPS, Géranylpyrophosphate synthase; FPP, Farnésyl pyrophosphate; FPPS, Farnésyl pyrophosphate synthase; STS, Sesquiterpène synthase (Wang et al., 2008).

de la forme (R) (93:7 (R):(S)) qui constitue la forme la plus odorante (Kaltner et al., 2003).

Plus récemment, des études en chromatographie gazeuse bidimensionnelle ont amené à proposer le 14-hydroxy-*beta*-caryophyllène comme nouveau constituant discriminant (Figure 5 h; Eyres et al., 2007). La note boisée dont il est responsable est plus intense dans les variétés Cascade, Target, Saaz et Hallertau. Le *cis*-linalool oxyde (pyranoloïde) participerait quant à lui à l'arôme des fractions épicées, plus particulièrement dans la variété Saaz (Eyres et al., 2007) (Figure 6 b).

À la différence du raisin, une récolte de houblon doit être stockée pour être utilisée tout au long de l'année. La conservation représente dès lors un enjeu très important. Les sesquiterpènes sont facilement oxydables, menant à la formation des époxydes correspondants (Figure 7) (Peacock et Deinzer, 1981). Cette oxydation

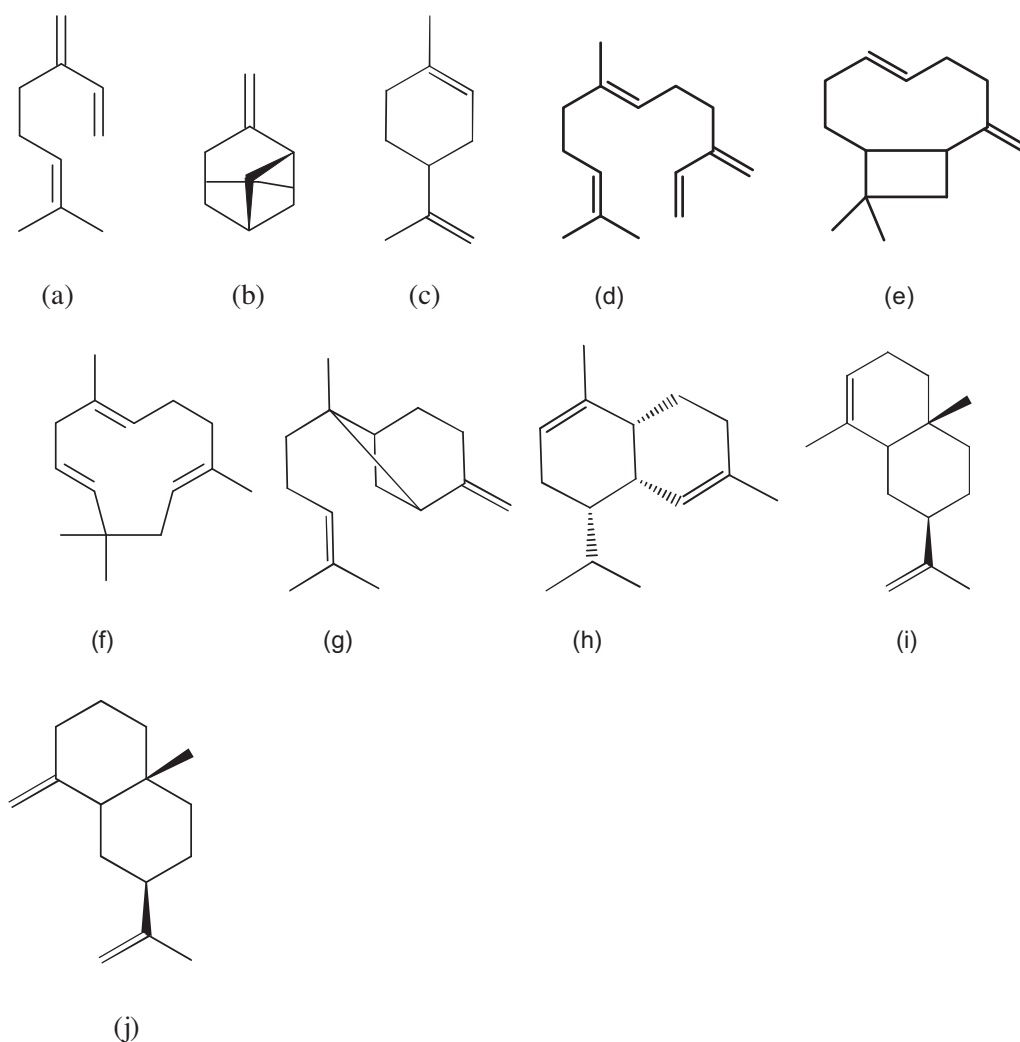


Figure 2. Myrcène (a), beta-pinène (b), limonène (c), farnésène (d), beta-caryophyllène (e), alpha-humulène (f), bergamotène (g), alpha-amorphène (h), alpha-sélinène (i), beta-sélinène (j).

dépend de la température, de la présence de lumière et du pouvoir réducteur du houblon (Stevens, 1966; Liégeois et al., 2000).

L'époxydation de l'humulène est une transformation régio-sélective, en faveur de la génération de l'humulène époxyde II (Damodaran et Dev, 1968; Neuenschwander et al., 2012) (Figure 7). Des épisulfures d'humulène et de caryophyllène sont également formés sous l'effet de la lumière ou d'un traitement thermique (Figure 8). Jusqu'à 9300 mg/kg de 1,2 épithiohumulène et 3360 mg/kg de 4,5-épithiohumulène (Figure 8 a et b) ont été retrouvés dans des huiles de houblon contenant 5000 mg/kg de soufre élémentaire (cultures traitées) (Peppard et Laws, 1979). Dix adduits soufrés du myrcène dont la 4-(4-méthylpent-3-enyl)-3,6-dihydro-1,2-dithiène ont été identifiés (Figure 8 d-f) (Seaton et Moir, 1987).

Evolution des terpénoïdes au cours du processus brassicole. L'alpha-humulène, le beta-caryophyllène et le beta-farnésène, très lipophiles, sont retrouvés à l'état de traces dans le moût houblonné (Kishimoto et al., 2005). Le myrcène (résineux, herbacé) avec son point d'ébullition inférieur à 200 °C, enregistre des pertes de 60 à 90% en 30 minutes d'ébullition, dessinant ainsi une évolution quadratique (Figure 9) (Kishimoto et al., 2005).

Les humulène, humulène époxyde I, beta-farnésène et beta-caryophyllène (points d'ébullition plus élevés, >220 °C) enregistrent des baisses plus linéaires. Ainsi, les oxydes de caryophyllène et d'humulène participeraient à l'arôme houblonné, en

l'état, ou après transformation en alcools ou cétones sesquiterpènes correspondants (Sanchez et al., 1992; Neuenschwander et al., 2012). Ces composés seraient responsables selon certains auteurs du caractère herbeux et épicé, dit arôme houblonné « noble », de la bière (Sanchez et al., 1992; Goiris et al., 2002). Parmi ceux-ci, l'humuladiénone (Figure 10 a) a été relevé par Lermusieau et al. (2001) comme un des arômes clé des bières houblonnées.

Les terpénoïdes du houblon, plus hydrophiles, sont partiellement conservés au cours de l'ébullition (Takoi et al., 2010). Le point d'ébullition du linalool, plus bas que celui du géraniol (Figure 5 a) ou du beta-eudesmol (Figure 5 i), engendre toutefois une cinétique de pertes proche de celle du myrcène, atteignant 60 à 90% durant les 30 premières minutes d'ébullition (Figure 10) (Kishimoto et al., 2005). Le linalool reste néanmoins un des rares composés originaire du houblon dont l'influence sur l'arôme de la bière est avéré (Lermusieau et al., 2001; Kaltner et al., 2003; Fritsch et Schieberle, 2005). Avec le géraniol aux notes de rose, ils contribuent aux notes houblonnées florales de la bière (Lam et al., 1986; Kishimoto et al., 2006). La quantité de houblon ajoutée en début d'ébullition n'a que peu d'impact sur la teneur finale: seul le moment de l'ajout importe vraiment (Van Opstaele et al., 2010). En revanche, le linalool est un des composés les mieux transférés en houblonnage à cru, en raison de son excellente solubilité dans une solution hydroalcoolique (Collin et al., 2011b; Krottenthaler et al., 2011).

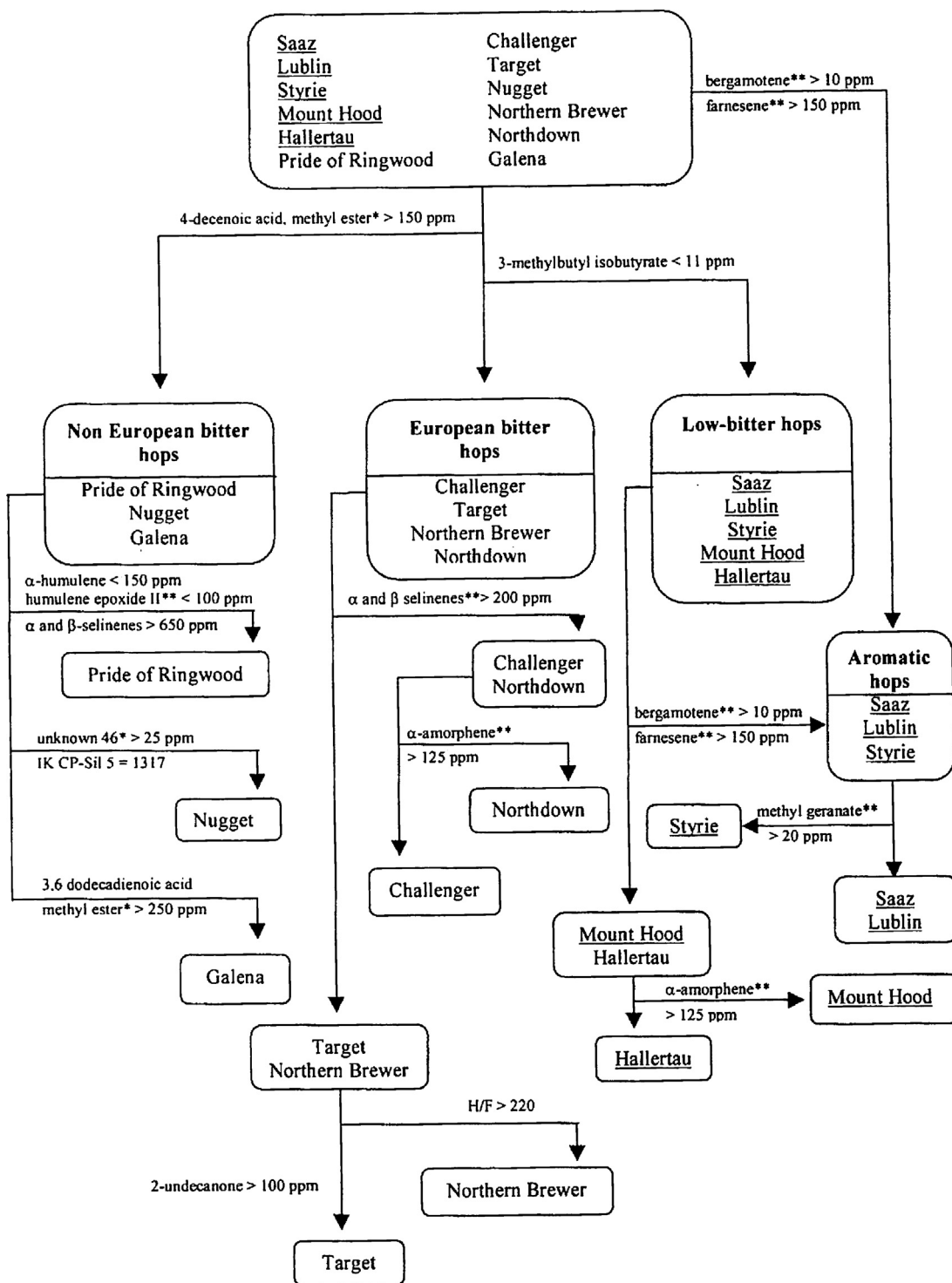


Figure 3. Organigramme des variétés discriminées selon leur teneur en différents composants volatils (Perpète et al., 1998).

A l'ébullition et au cours du vieillissement de la bière finie, la distribution énantiomérique du linalool évolue vers une racémisation (52:48 (R):(S)). Le (R) reste dominant en houblonnage tardif ((R)/(S) 84:16), ce qui favorise l'intensité du caractère fleuri (seuils de perception (R) = 2 µg/L et (S) = 180 µg/L (Kaltner et al., 2003; Steinhaus et al., 2003)).

Au cours de la fermentation, d'autres alcools terpéniques font leur apparition, comme le beta-citronellol aux notes d'agrumes, le nérol à la note de rose et l'alpha-terpinéol aux notes de lys et de camphre (Figure 11). Ils proviennent de la transformation du

géraniol par la levure (Figure 12 – King et Dickinson, 2000 et 2003; Vaudano et al., 2004). Un effet synergique entre le linalool, le géraniol et le beta-citronellol a été mis en évidence, justifiant que dès 5 µg/L, ces composés ont un impact sur l'arôme houblonné de la bière (Takoi et al., 2010).

La libération de linalool, de géraniol et d'alpha-terpinéol à partir de fractions glycosidiques a également été rapportée (Figure 13). Ces composés non volatils sont assez bien transférés au moût. Ils ne seront toutefois pas totalement hydrolysés par la levure (Biendl et al., 2003; Kishimoto et al., 2006; Kollmannsberger et al., 2006;

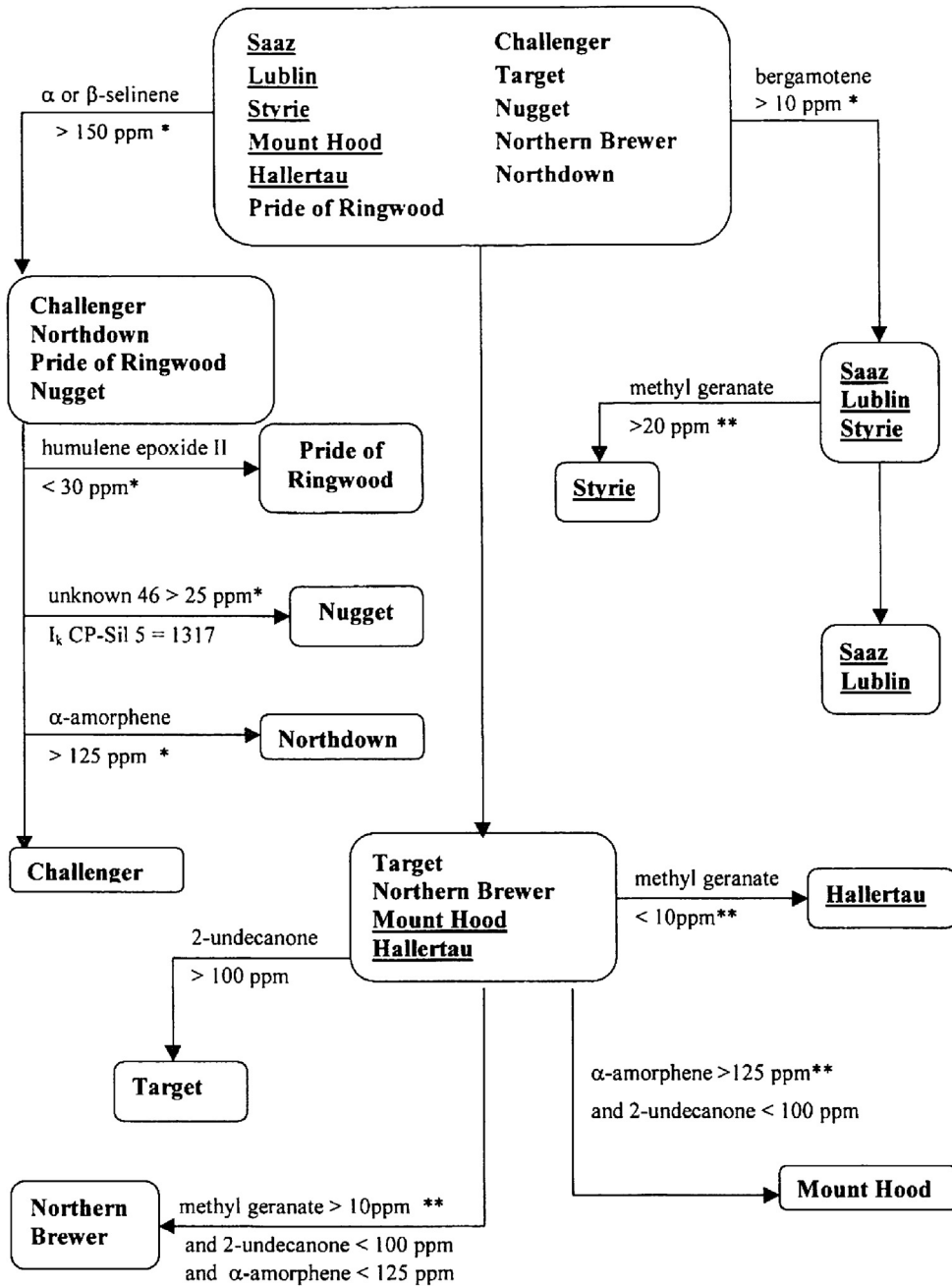


Figure 4. Organigramme des variétés discriminées selon leurs teneurs en différents composants volatils, quelle que soit la durée du stockage (Lermusieau et Collin, 2001).

Takoi et al., 2010; Van Opstaele et al., 2010). C'est surtout en fermentation secondaire que la levure est apte à libérer les aglycones, ce qui peut être mis à profit dans le cas d'un houblonnage à cru (Collin et al., 2012).

Les terpénoïdes du raisin et du vin

Composition du raisin. Dans le raisin, les terpènes non oxygénés sont peu fréquents (Paloc et al., 1993). Cette différence de composition peut être interprétée de manière chronologique: à la floraison, une huile essentielle est majoritairement composée de terpènes, et au fur et à mesure de la fructification, ces terpènes laissent place à des composés volatils issus de leur dégradation et oxydation (Kalua et Boss, 2010). Le niveau maximal des sesquiterpénoïdes est atteint au moment de la récolte (Coelho et al., 2006). Sur les 45 monoterpènes et 20 sesquiterpènes identifiés dans la baie et les distillats de marc, des profils spécifiques aux variétés émergent (Lukic et al.,

2010). Leur présence est moindre dans les baies produites sous les climats chauds (Marais et al., 1992a et b) bien que l'exposition aux rayons du soleil se révèle favorable à leur accumulation (Reynolds et al., 1996).

Dans le raisin, les monoterpènes sont prédominants. On compte parmi eux le linalool, le géraniol, le nérol, le citronellol, et l'alpha-terpinéol (Rapp, 1988; Figure 5). Les profils les plus riches en monoterpènes (> 4 mg/L) sont associés aux cépages « muscat/floraux » regroupant essentiellement le Muscat et le Gewurztraminer (Strauss et al., 1986) (Figure 14). Les cépages de richesse intermédiaire (1 – 4 mg/L) sont le Riesling, le Sylvaner et le Traminer tandis que le groupe à faibles teneurs dit « neutre », dans lequel les monoterpènes trop peu présents n'influenceront pas le nez, rassemble notamment le Cabernet Sauvignon, le Merlot, le Chardonnay, le Sémillon et le Viognier (Rapp, 1998; Chisholm et al., 1994).

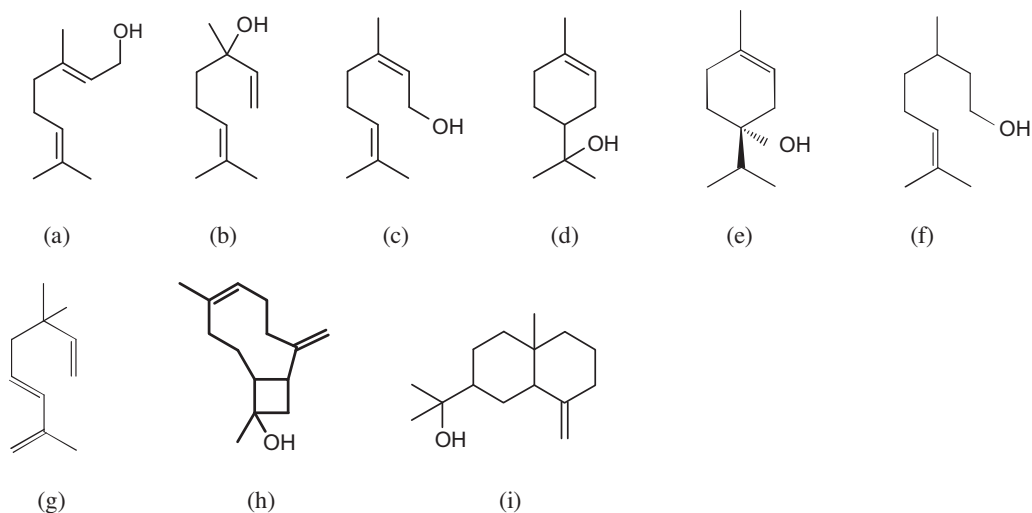


Figure 5. Géraniol (a), linalool (b), nérol (c), α -terpinéol (d), terpinèn-4-ol (e), citronellol (f), hotrienol (g), 14-hydroxy- β -caryophyllène (h), β -eudesmol (i).

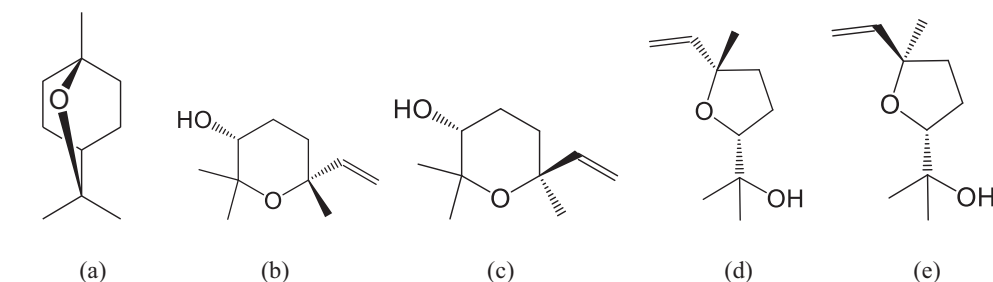


Figure 6. Eucalyptol (a), *cis*-linalool oxyde (forme pyranoïde) (b), *trans*-linalool oxyde (forme pyranoïde) (c), *cis*-linalool oxyde (forme furanoïde) (d), *trans*-linalool oxyde (forme furanoïde) (e).

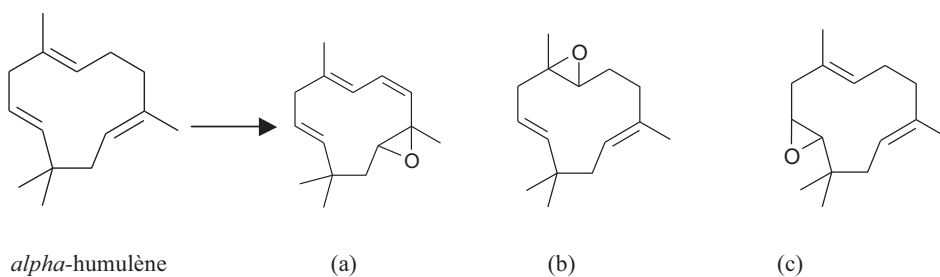


Figure 7. Epoxydation régiosélective de l' α -humulène en humulène epoxyde I (a), humulène epoxyde II (b) et humulène epoxyde III (c) (Neuenschwander et al., 2012 d'après Damodaran et Dev, 1968).

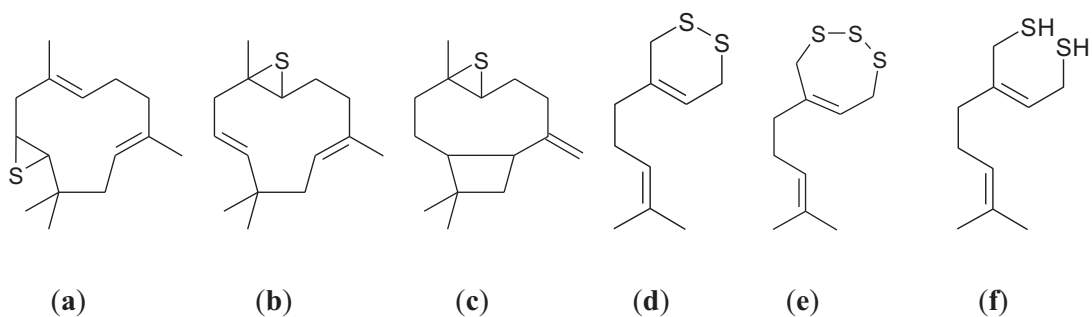


Figure 8. Structures du 1,2-épiéthiohumulène (a); 4,5-épiéthiohumulène (b); 4,5-épiéthiocaryophyllène (c); 4-(4-méthylpent-3-enyl)-3,6-dihydro-1,2-dithiène (d), -trisulfure (e) et -dithiol (f). (Peppard et Laws, 1979; Seaton et Moir, 1987).

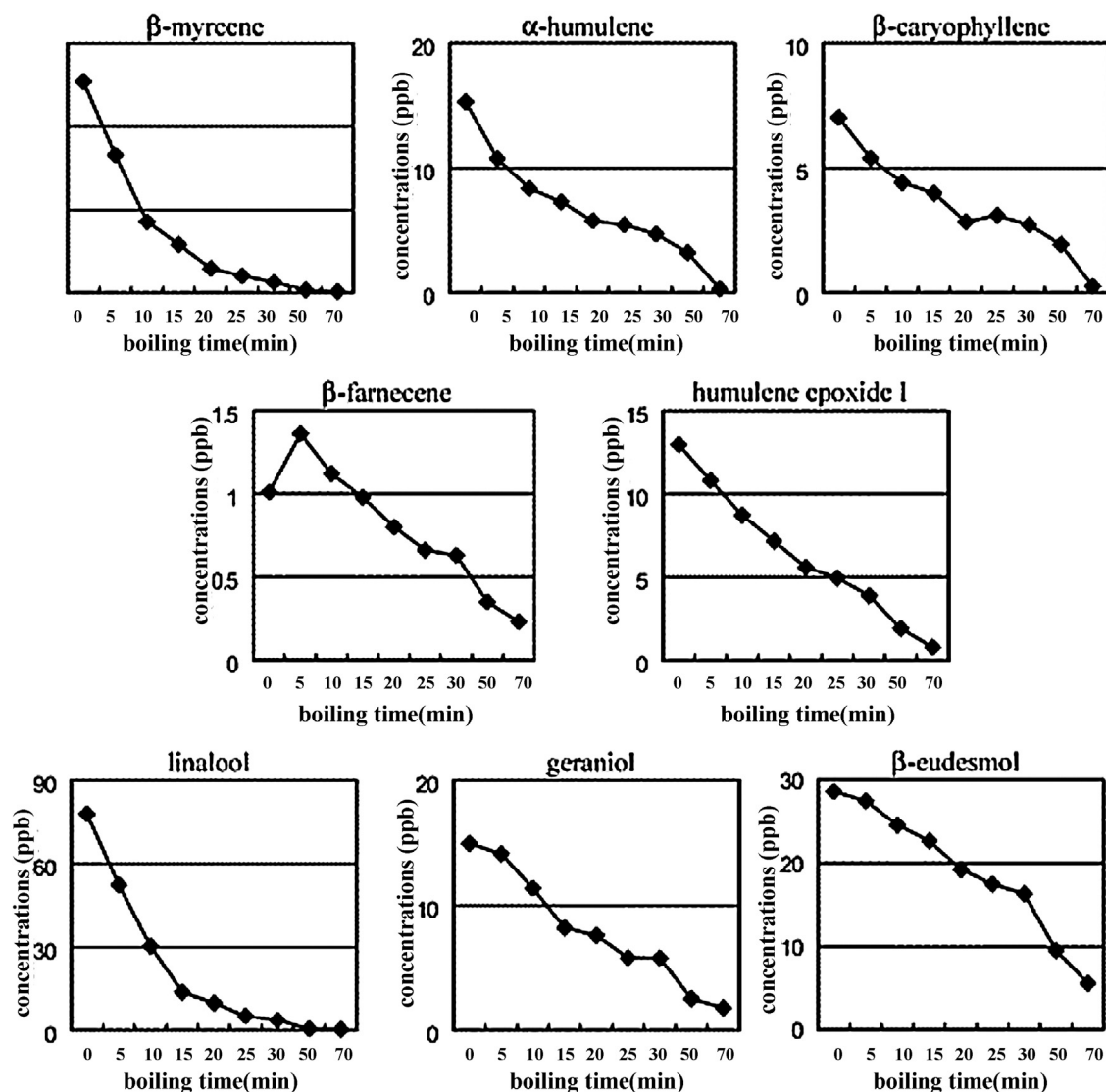


Figure 9. Evolution des terpènes et des terpènes alcools du houblon au cours de l'ébullition (Kishimoto *et al.*, 2005).

D'autres cépages se différencient par la présence de marqueurs particuliers tels que le terpinène-4-ol (Figure 5 e), dominant dans la variété japonaise Koshu (Shimizu et Watanabe, 1981). La présence d'eucalyptol (1,8-cinéole; Figure 6 a) à la note d'eucalyptus est rapportée dans les distillats de marcs de Muscat (Lukic, 2010), et dans les distillats de Orujo (Cortés-Diéguez *et al.*, 2003). La transformation chimique du limonène et de l' α -terpinéol en eucalyptol est suspectée (Farina *et al.*, 2005).

Récemment, une sesquiterpène cétone appelée rotundone a été identifiée comme responsable des notes de poivre dans les baies de raisin et le vin (Figure 10 b; Wood *et al.*, 2008).

Dans la baie, des linalool oxydes de formes pyranoïde et fura-noïde ont également été répertoriés (Figure 6; De Rosso *et al.*, 2010). Leur influence sur l'arôme est considérée comme marginale en raison de leur seuil de perception très élevé (de 3000 à 5000 $\mu\text{g/L}$) (Rapp, 1988).

Evolution durant la fermentation et le vieillissement du vin. Un grand nombre de terpènes glycosylés ont été mis en évidence dans la baie (Dimitriadis et Williams, 1984). Présents à des teneurs entre 6 et 28 mg/L dans le moût, ils constituent un potentiel d'arôme supérieur à la fraction de terpènes libres (Wilson *et al.*, 1986). Ils peuvent être libérés sous l'action de l'activité β -glucosidase

de la levure ou par hydrolyse acide en conditions fermentaires et durant le vieillissement (pH 3,5) (Williams *et al.*, 1995). Dans les baies botrytisées, les activités β -glucosidasiques de *Botrytis cinerea* permettent de générer une palette aromatique plus riche (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

Les C13 norisoprénoïdes

Les caroténoïdes sont synthétisés dans les tissus où la photosynthèse est active. Ainsi, dans le raisin, on les retrouve à des teneurs deux à trois fois plus élevées dans la pellicule que dans la pulpe

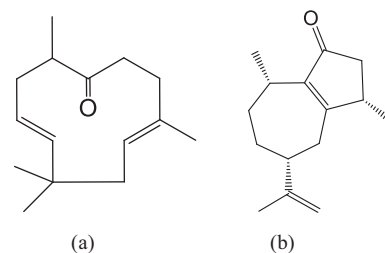


Figure 10. Humuladiénone (a), rotundone (b).

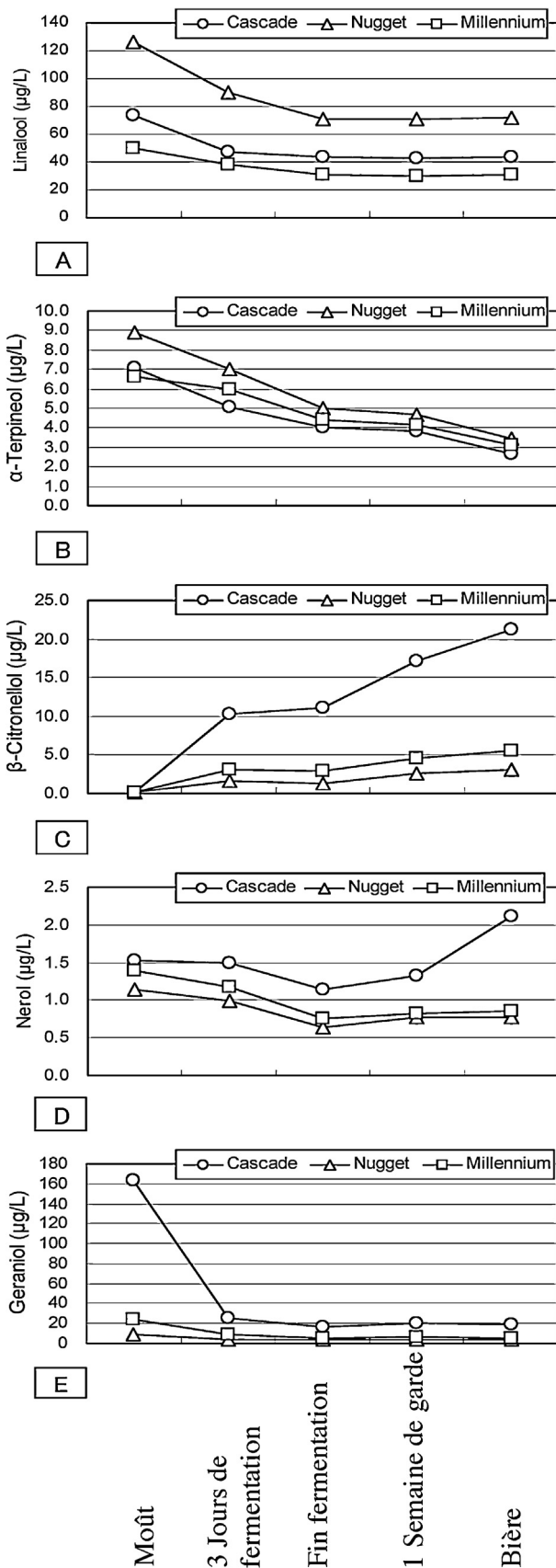


Figure 11. Evolution des monoterpènes alcools en fermentation (Takoi et al., 2010).

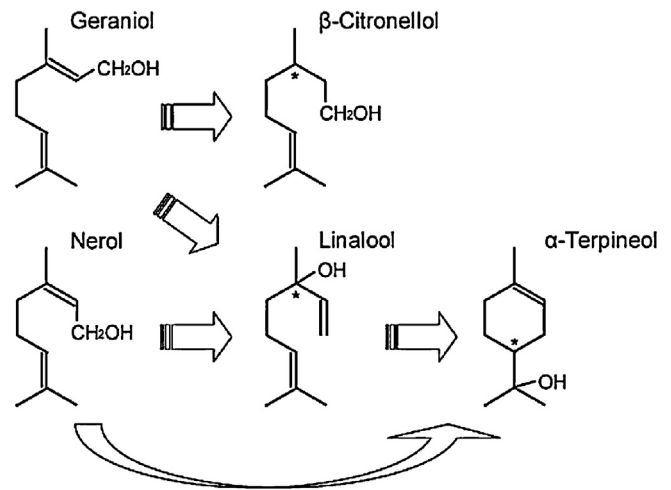


Figure 12. Métabolisme des monoterpènes alcools par la levure (Takoi et al., 2010; d'après King et Dickinson, 2000 et 2003).

(Paloc et al., 1993). Avec leur structure bicyclique, ils sont associés aux photosystèmes I et II dans les membranes des chloroplastes où ils agissent comme des pigments récoltant la lumière (*beta* carotène et lutéine, 85% des caroténoïdes totaux - Britton, 1995). Les caroténoïdes oxygénés participent à la photoprotection de la plante (Hirschberg, 2001). A la véraison, la phase photosynthétique de la baie s'estompe, suivie d'une diminution des caroténoïdes (Razungles et al., 1996). Cette diminution est observée en parallèle à l'induction d'un ARNm codant pour la Caroténoïde Cleavage Dioxygenase (CDD). Cette enzyme clive les doubles liaisons 9,10- et 9',10' des caroténoïdes (ex : la lutéine et la zéaxanthine) pour donner des C₁₃-norisoprénoïdes carbonylés (Marais et al., 1992a; Baumes et al., 2002; Mathieu et al., 2005; Aldridge et al., 2006) (Figure 15). Ces C₁₃ norisoprénoïdes sont ultérieurement convertis par des oxydases et réductases en composés odorants (Wirth et al., 2003; Mathieu et al., 2005).

Les C₁₃ norisoprénoïdes du houblon et de la bière

Dans le houblon, les norisoprénoïdes ont été relativement peu étudiés. La *beta*-ionone (Figure 16 a) serait plus particulièrement associée à la variété Saaz (6.6% de l'activité odorante de la fraction épicee) et contribuerait aux notes florales des bières dérivées (Kishimoto et al., 2006).

La *beta*-damascénone (Figure 16 b) a été identifiée par GC-olfactométrie dans des extraits de houblon Saaz et Challenger (Lermusieau et al., 2001), et plus récemment par GC-MS dans la fraction épicee de la variété Saaz (Eyres et al., 2007). Le houblon semble être la source principale de *beta*-damascénone dans la bière (Lermusieau et al., 2001). Cette cétone résiste à l'ébullition; une augmentation de sa teneur est même observée (Kishimoto et al., 2005). Les traitements à la *beta*-glucosidase ont permis de libérer jusqu'à 854 µg/kg de *beta*-damascénone (variété Saaz) (Biendl et al., 2003; Kollmannsberger et al., 2006; Daenen, 2008). Quantifiée entre 1,6 et 7 µg/L dans une pils fraîche (Schieberle, 1991), elle peut atteindre 227 µg/L au cours du vieillissement surtout si le pH de la bière est bas (Chevance et al., 2002; Saison et al., 2010; Gijis et al., 2002) (seuil de perception à 0,05 µg/L dans une solution hydroalcoolique à 10% (v/v) (Guth, 1997)). L'hydrolyse acide du glycoside d'un dérivé de la grasshopper ketone (diol acétylénique ou allène triol) est évoquée (Figure 17) (Isoe et al., 1973; Chevance et al., 2002; Kishimoto et al., 2005).

Un glucoside du théaspirane (Figure 18 a) a été identifié dans un houblon Saaz (Daenen, 2008). Récemment, le théaspirane libre et deux de ses produits d'oxydation, la dihydrodéhydro-*beta*-ionone (arôme de Sauternes, d'abricot) et la

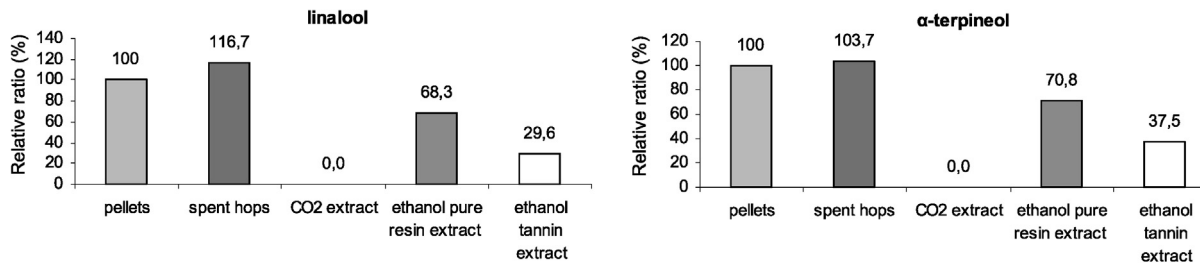


Figure 13. Niveau des aglycones libérés des glycosides par traitement enzymatique des sous-produits du houblon (variété Hallertauer Perle) (Daenen, 2008; d'après Biendl et al., 2003 et Kollmannsberger et al., 2006).

4-hydroxy-7,8-dihydro-beta-ionone (arôme de grenadine) (Figure 18 b et c), ont été retrouvés dans des gueuzes (bières produites à partir de houblon suranné) et dans des bières spéciales vieilles (Collin et al., 2011a; Scholtes et al., 2012).

Les C13 norisoprénoïdes du raisin et du vin

Dans les vins rouges et blancs issus de cépages non floraux (Chenin blanc, Sémillon, Sauvignon blanc, Cabernet Sauvignon, Syrah, Chardonnay et Merlot), un niveau élevé de norisoprénoïdes

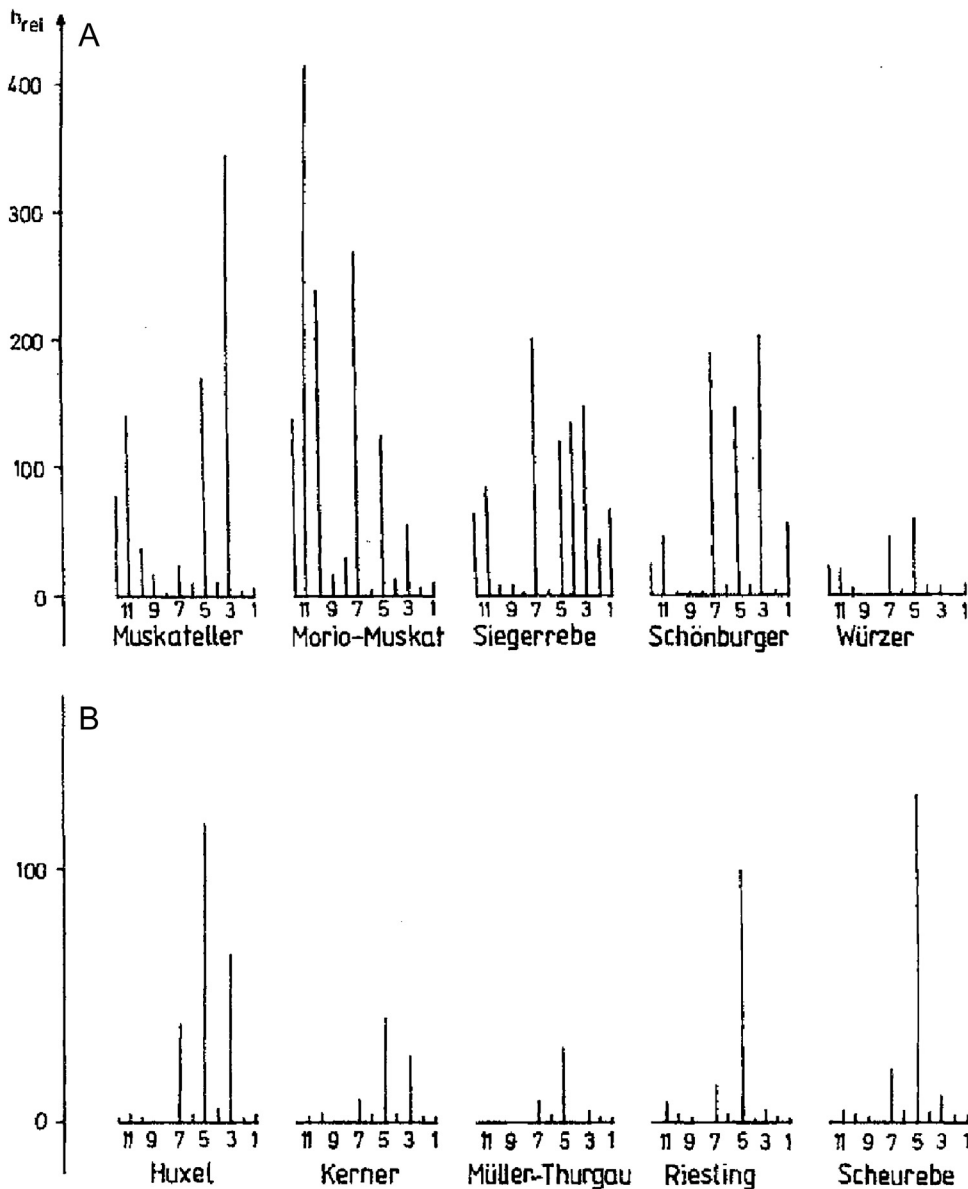


Figure 14. Profils en terpènes de variétés de type Muscat (A) et de type Riesling (B). 1, *trans*-linalool oxyde (furane); 2, *cis*-linalool oxyde (furane); 3, linalool; 4, hotrienol; 5, *trans*-linalool oxyde (pyrane); 6, *cis*-linalool oxyde (pyrane); 7, 3,7-diméthyl-octa-1,5-diene-3,7-diol; 8, nérol oxyde; 9, citronellol; 10, nérol; 11, géraniol; 12, acide *trans*-géranoïque (Rapp, 1998).

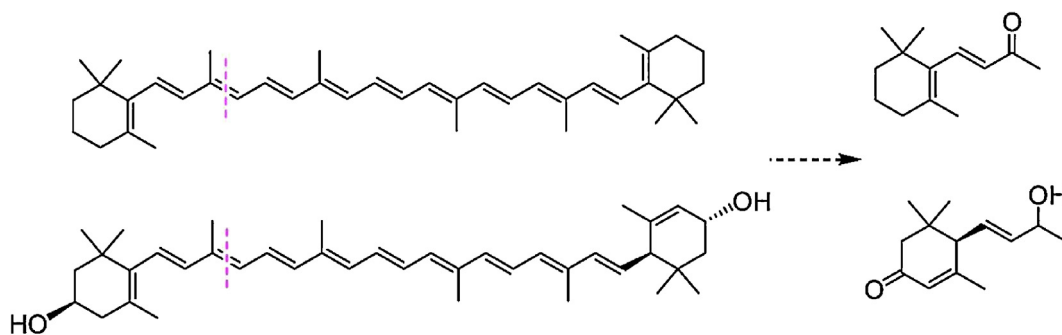


Figure 15. Formation de C₁₃ norisoprénoïdes à partir des caroténoïdes.

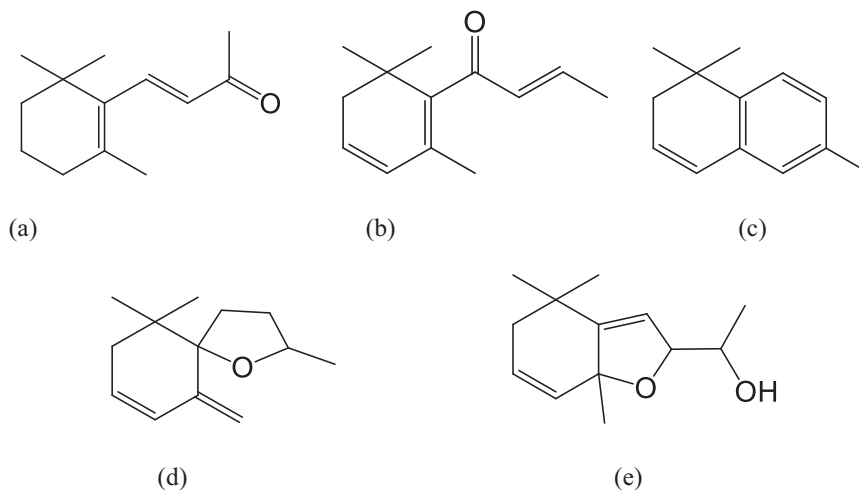


Figure 16. Structures des principaux C₁₃ norisoprénoïdes. *beta*-ionone (a), *beta*-damascenone (b), 1,1,5-triméthyl-1,2-dihydronaphtalène (TDN) (c), vitispirane (d), actinidol (e).

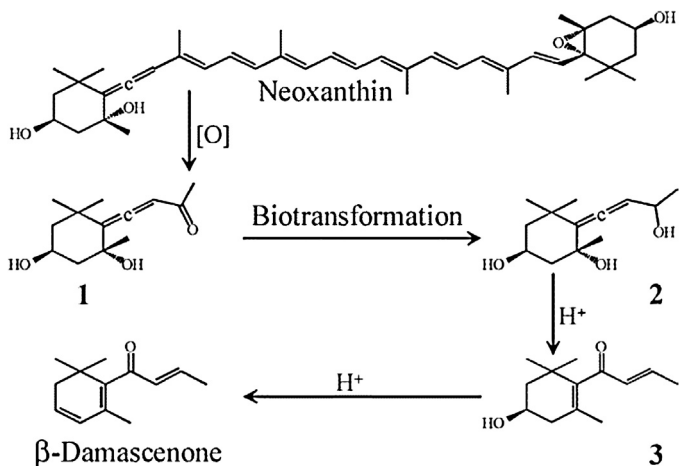


Figure 17. Génération de la *beta*-damascénone à partir de la néoxanthine, (1) grasshopper ketone, (2) triol allenique, et (3) 3-hydroxy-*beta*-damascénone, [O] CDD. D'après Isoe et al. (1973).

Tableau 3

Comparaison des norisoprénoïdes entre un cône de houblon femelle séché et une baie de raisin.

	Cône de houblon femelle séché (en ppb)	Baie de raisin(en ppb)
⇒ Norisoprénoïdes	Traces	50 – 800 ^{b,d}
○ β-Ionone	Traces ^{a,e}	50 – 729 ^d
○ β-Damascénone	5Traces ^{a,e}	50 – 6 ^d
○ Vitispiranes		0.06 ^f
○ Théaspirane	NQ ^c	0.6-11 ^g
○ Actinidiols		NQ ^g

Référence a : Tressl et al., 1978; Référence b : Sefton et al., 1994 (cv. Sauvignon Blanc); Référence c : Daenen, 2008; Référence d : Fan et al., 2010 (cv. Cabernet Sauvignon, cv. Cabernet Franc, cv. Merlot, cv. Cabernet Gernischt); Référence e : Eyres et al., 2007. Référence f : Oliveira et al., 2006; Référence g : Marais et al., 1992b.

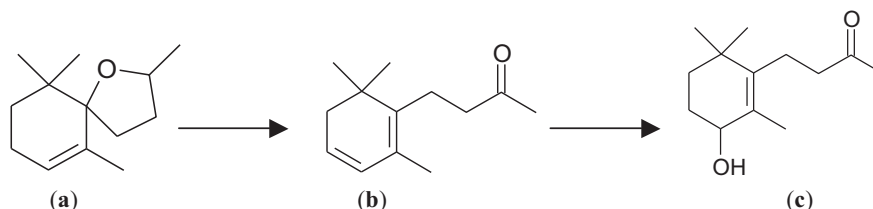


Figure 18. Théaspirane (a), dihydrodehydro-*beta*-ionone (b) et 4-hydroxy-7,8-dihydro-*beta*-ionone (c).

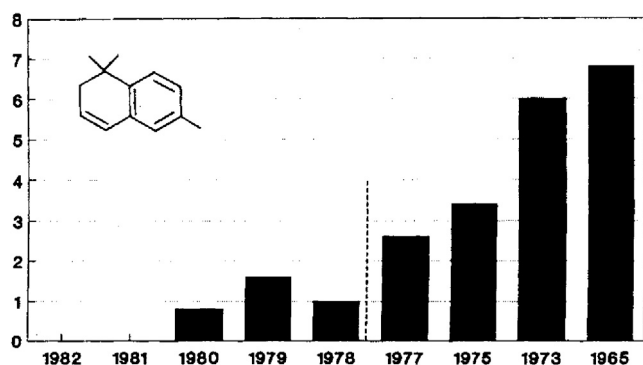


Figure 19. Evolution du 1,1,5-triméthyl-1,2-dihydronaphtalène (TDN) au cours du vieillissement en bouteille (Riesling) (Rapp et al., 1998).

est observé (Winterhalter et Rouseff, 2002; Crupi et al., 2010) (Tableau 3).

Les C_{13} -norisoprénoïdes du raisin se trouvent initialement sous forme libre, mais une part importante d'entre eux sont ensuite glycosylés (Mathieu et al., 2005). Ces glycosides sont clivés par des mécanismes enzymatiques (activité *beta*-glucosidase lors de la fermentation) ou non-enzymatiques (catalyse acide pendant le vieillissement) (Jesús Ibarz et al., 2006). Le potentiel en norisoprénoïdes peut être calculé sur base de la différence en caroténoïdes totaux entre la véraison et la maturité (Crupi et al., 2010).

Le C_{13} norisoprénoïde le plus étudié dans le vin est incontestablement le TDN (1,1,6-triméthyl-1,2-dihydronaphtalène; Figure 16 c) responsable des notes variétales de « pétrole » associées aux vins de cépage Riesling (Rapp, 1998). Au cours du vieillissement, ce composé peut atteindre des teneurs dix fois supérieures à son seuil de perception (20 $\mu\text{g/L}$ dans un milieu hydroalcoolique) (Simpson, 1978; Rapp, 1998; Figure 19). Des traitements acides permettent d'évaluer le potentiel qui sera atteint après vieillissement (Rapp, 1998). La conversion du potentiel TDN en TDN libre est estimée à 11% (Kwasniewski et al., 2010). Un potentiel supérieur en TDN est mesuré lorsque les grappes ont davantage été exposées aux rayons du soleil et à une température plus élevée (Marais et al., 1992a).

Le vitispirane (Figure 16 d; notes d'eucalyptus et de camphre) et les quatre isomères d'actinidol (Figure 16 e; 3,4-dihydro-3-oxo-actinidol I, II, III et IV, odeurs de camphre) sont également libérés par hydrolyse chimique (Di Stefano et al., 1998) et enzymatique (Petrozziello et al., 2011) à partir d'extrait de la pellicule (Figure 16). Du vitispirane est retrouvé sous forme libre dans les baies de la variété Sousão (0,05 $\mu\text{g/L}$ de jus). Les variétés riches en vitispirane présentent les plus grandes teneurs en TDN (Oliveira et al., 2006).

La *beta*-ionone (Figure 16 a) à l'arôme de violette fait également partie des C_{13} norisoprénoïdes de la baie. Elle est retrouvée jusqu'à 1 $\mu\text{g/L}$ dans le vin (seuil de perception estimé à 90 ng/L) (Kotseridis et al., 1999; Falcão et al., 2007). Aucun précurseur glycosylé de la *beta*-ionone n'est retrouvé dans la baie. De même que pour l'*alpha*-ionone, la dégradation non enzymatique du *beta*-carotène est suspectée.

La teneur en *beta*-damascénone (Figure 16 b) dans le raisin est toujours inférieure à celle retrouvée dans le vin (de 0,1 à 10 $\mu\text{g/L}$) (Sefton et al., 2011). Par hydrolyse acide (pH 2.2 - 2.5, 100 °C, 1 h), il est possible de prévoir le potentiel en *beta*-damascénone du raisin. Ce potentiel augmente à la fin du mûrissement (Shure et al., 1994). Après le 68^{ème} jour post-floraison, l'exposition des baies au soleil fait par contre diminuer la teneur en *beta*-damascénone libre (Kwasniewski et al., 2010). Après fermentation, 28% du potentiel sont relargués et atteignent 50% après un an de vieillissement (Kotseridis et al., 1999; Loscos et al., 2009). Un adduit *beta*

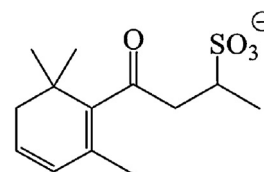


Figure 20. Adduit formé entre la *beta*-damascénone et le dioxyde de soufre (Sefton et al., 2011).

damascénone/dioxyde de soufre pourrait participer à ce potentiel (Figure 20; Sefton et al., 2011).

Le théaspirane, la dihydrodéhdro-*beta*-ionone (arôme de Sauternes, d'abricot) et la 4-hydroxy-7,8-dihydro-*beta*-ionone (arôme de grenadine), ont été récemment retrouvée par notre équipe dans les vins de Sauternes (Figure 18 - Collin et al., 2011b). Par ailleurs, nous avons identifié la 4-hydroxy-7,8-dihydro-*beta*-ionone (arôme de grenadine) comme un arôme puissant du vin Jaune (Collin et al., 2011b; Scholtes et al., 2012).

Les hydrocarbures et leurs dérivés oxygénés non terpéniques

Les dérivés non-terpéniques du houblon et de la bière

Dans le houblon, un grand nombre de composés aliphatiques branchés proviennent de la dégradation des chaînes latérales des humulones. L'isopentyl alcool, le 2-méthyl-3-butèn-1-ol et le 3-méthyl-2-butèn-1-ol (MBOH) ont été retrouvés dans les variétés Hallertau et Saaz. Gros et Collin (2012) ont montré qu'il existait une relation linéaire entre les taux d'acides *alpha* et de MBOH. Le MBOH est aussi présent sous forme de glycosides (Eri et al., 2000; Kollmannsberger et al., 2006).

Dans le houblon et la bière houblonnée, les 3-méthyl-2-buténal, 2-méthylpropanal, et 2- et 3-méthylbutanal ont également été signalés (Eri et al., 2000; Kishimoto et al., 2006) (Tableau 4). On relève par ailleurs la présence de (*Z*)-3-hexénal et de (*Z*)-3-hexèn-1-ol (odeurs de verdure). Ces composés sont issus de l'oxydation de l'acide linoléique (C18:3). Au cours du séchage du houblon, le (*Z*)-3-hexénal (perçu dès 20 $\mu\text{g/L}$) est fortement perdu (Steinhaus et Schieberle, 2000). Il peut être converti en 3-hydroxyhexanal (Fischer et Grosch, 1988) ou en (*E*)-2-hexénal, ou encore être réduit pendant la fermentation en (*Z*)-3-hexèn-1-ol moins odorant (perçu à 884 $\mu\text{g/L}$). Le (*Z*)-3-hexèn-1-ol participerait aux notes de type muscat dans des bières houblonnées avec la variété Cascade (Kishimoto et al., 2006).

La 2-undécaneone a été proposée, en raison de sa bonne stabilité au stockage, comme marqueur de la variété Target (> 100 ppm) (Lermusieau et Collin, 2001) (Figure 4). Deux autres composés carbonylés sont générés au cours du séchage du houblon. Il s'agit du 4,5-époxy-(*E*)-2-décénal (note métallique) et du (*Z*)-1,5-octadièn-3-one (odeur de géranium) (Steinhaus et Schieberle, 2000).

L'acide butanoïque et les acides 2- et 3-méthylbutanoïques sont responsables des notes fromagées caractéristiques du houblon (Steinhaus et Schieberle, 2000; Lermusieau et al., 2001; Eyres et al., 2007). Bien qu'il ne soit pas la seule source de ces composés dans la bière, comme en atteste l'étude d'une bière non houblonnée (Lermusieau et al., 2001; Kishimoto et al., 2006), le houblon intensifiera les odeurs de fromage, en particulier lorsque l'on applique la technique du houblonnage à cru (Collin et al., 2012) ou que l'on travaille avec des houblons surannés (Kishimoto et al., 2007).

Le houblon contient aussi de nombreux esters méthylés. Ainsi, on notera la présence d'hexanoate, d'heptanoate, de nonanoate, de 4-nonénoate, de 4-décénoate, de 4,8-décadiénoate et de 3,6-dodécadiénoate de méthyl (Naya et Kotake, 1972; Tressl et al., 1978; Kiliç, 1986; Kralj et al., 1991; Lermusieau et Collin, 2002) (Tableau 4).

Tableau 4

Comparaison des teneurs en alcools, aldéhydes, cétones, acides et esters aliphatiques entre un cône de houblon femelle séché et une baie de raisin.

	Cône de houblon femelle séché (en ppb)	Baie de raisin (en ppb)
Composés volatils	10 ⁷ a	2,5.10 ³ -13.10 ³
Alcools, carbonylés, acides, esters	5.10 ⁵ -10 ⁶	2,5.10 ³ -10 ⁴ d,e
⇒ Alcools		
○ 3-Méthyl-2-butèn-1-ol	0-2,9.10 ⁴ b,f	
○ 2-Méthyl-3-butèn-1-ol	1,6.10 ⁵ -1,5.10 ⁶ f	
○ 2-Méthyl-3-butèn-2-ol	Traces c	
○ 1-Hexanol		5.10 ² -1,2.10 ³ d
○ 3-Hexèn-1-ol		6 – 6,5.10 ³ d,e
⇒ Aldéhydes		
○ Acétaldehyde	NQ ⁱ	
○ 2-Méthylpropanal	NQ ⁱ	
○ 3-Méthyl-2-buténal	7.10 ⁴ – 1,2.10 ⁶ f	
○ 2- et 3-Méthylbutanal	3.10 ⁴ -1,6.10 ⁶ f	
○ Hexanal	3.10 ² -4,2.10 ³ c,f	4 – 2.10 ³ e
○ 2-Hexénal	0-8,7.10 ⁵ f	133 – 1,72.10 ³ d
○ 3-Hexénal	NQ ⁱ	
○ 4-Hepténal	NQ ⁱ	
○ Octanal	NQ ⁱ	
○ Nonanal	Traces c,g	
○ 2-Nonénal	Traces c	
○ 2,6-Nonadiénal	NQ ⁱ	0,8 – 196 ^h
○ Décanal		0 – 274 ^{d,e}
○ <i>trans</i> -4,5-Epoxy-(E)-2-décenal	Traces	
⇒ Cétones		/
○ 2,3-Butanedione	NQ ⁱ	
○ 2-Nonanone	Traces f	
○ 2-Décانونe	0-2.10 ⁴ k,l	
○ 2-Undécانونe	7.10 ³ -1,5.10 ⁵ k,l,m	
○ 2-Dodécانونe	2,3.10 ⁴ i	
○ 2-Tridécانونe	2.10 ⁴ -10 ⁵ k,l,i	
○ 4-Méthyl-3-pentèn-2-one	Traces i	
○ 6-Méthyl-5-heptèn-2-one	1,5.10 ³ i	
○ (Z)-1,5-Octadièn-3-one	NQ ⁱ	
○ 1-Octène-3-one	NQ ⁱ	
⇒ Acides		
○ Acide 3-méthylbutanoïque	§1 -1,4.10 ² f,a,j	
○ Acide heptanoïque	8.10 ⁴ – 6,1.10 ⁵ f	
○ Acide octanoïque	NQ ^a	3-1,7.10 ³ d,e
○ Acide nonanoïque	NQ ^a	
○ Acide décanoïque	NQ ^a	
⇒ Esters		
○ Méthyl 5-méthylhexanoate	0-3,4.10 ⁶ f	
○ Méthyl heptanoate	4.10 ⁶ - 2,3.10 ⁷ f	
○ Méthyl 6-méthylheptanoate	1,6.10 ⁶ - 8,2.10 ⁷ f	
○ Méthyl octanoate	9,1.10 ⁵ - 9,7.10 ⁶ f	
○ Méthyl-4-décanoate	3 – 201 ^{b,l}	
○ Méthyl-4,8-décadiénoate	4.10 ⁴ -2.10 ⁵ l,m	
○ Ethyl hexanoate		0 – 434 ^{d,e}
○ Ethyl octanoate		3 – 201 ^{d,e}
○ Ethyl heptanoate	0 – 1,9.10 ⁵ f	
○ Hexyl isobutyrate	0 – 3,5.10 ⁵ f	
○ 2-Méthylbutyl propanoate	1,2.10 ⁶ – 7.10 ⁶ f	
○ 3-Méthylbutyl propanoate	3.10 ⁵ – 1,6.10 ⁶ f	
○ 2-Méthylbutyl 2-méthylbutyrate	5,2.10 ⁵ – 2,3.10 ⁶ f	
○ 2-Méthylbutyl isobutyrate	4.10 ⁶ – 2,3.10 ⁷ f	
○ 3-Méthylbutyl isobutyrate	7.10 ⁵ – 6,5.10 ⁶ f	
○ 2-Méthylheptyl propanoate	0 – 7,4.10 ⁵ f	

Référence a: Lermusieau et Collin, 2002; Référence b: Naya et Kotake, 1972; Référence c: Tressl et al., 1978; Référence d: Rosillo et al., 1999 (cv. Monastrell, cv. Tempranillo, cv. Cabernet Sauvignon, cv. Dyer Grenache); Référence e: Fan et al., 2010 (cv. Cabernet Sauvignon, cv. Cabernet Franc, cv. Merlot, cv. Cabernet Gernischt); Référence f: Eri et al., 2000; Référence g: Steinhaus et Schieberle, 2000; Référence h: Peyrot des Gachons et al., 2000 (cv. Sauvignon Blanc); Référence i: Steinhaus et Schieberle, 2000; Référence j: Eyres et al., 2007. Référence k: Naya et Kotake, 1972; Référence l: Tressl et al., 1978; Référence m: Kralj et al., 1991;

Murakami et al. (1989) mentionnent des quantités supérieures de 2-méthylheptanoate de méthyl dans les bières houblonnées avec la variété Hallertau.

Lermusieau et Collin (2002) ont également identifié des esters d'alcools supérieurs tels que le propanoate d'isobutyl, l'isobutyrate d'isobutyl, le butanoate de 3-méthyl et de 2-méthylbutyl, et le pentanoate de 2-méthylbutyl, en particulier dans les variétés les plus amérisantes. L'ébullition va toutefois réduire drastiquement les teneurs dans le moût (plus de 90% de pertes en 5 minutes) (Takoi et al., 2010). De plus, les esters du houblon peuvent être hydrolysés ou transestérifiés en dérivés éthyl durant la

fermentation (Palmand et al., 1971). Les isobutyrate, 3-méthylbutanoate, et (±) 2-méthylbutanoate d'éthyl sont retrouvés dans les bières au-dessus de leur seuil de perception (Steinhaus et Schieberle, 2000; Kishimoto et al., 2006; Eyres et al., 2007). Leur teneur augmente encore avec l'utilisation de houblons vieillissants (Kishimoto et al., 2007). Le 4-méthylpentanoate d'éthyl contribuerait quant à lui aux notes d'agrumes de la bière houblonnée. Les 4-méthylpentanoate et 3-méthylbutanoate d'éthyl (perçus respectivement dès 1 et 2 µg/L dans la bière) pourraient participer tous deux à l'arôme variétal des bières houblonnées au Saaz (Kishimoto et al., 2006). Quant au 3-méthylbutanoate de 2-phényléthyl (seuil

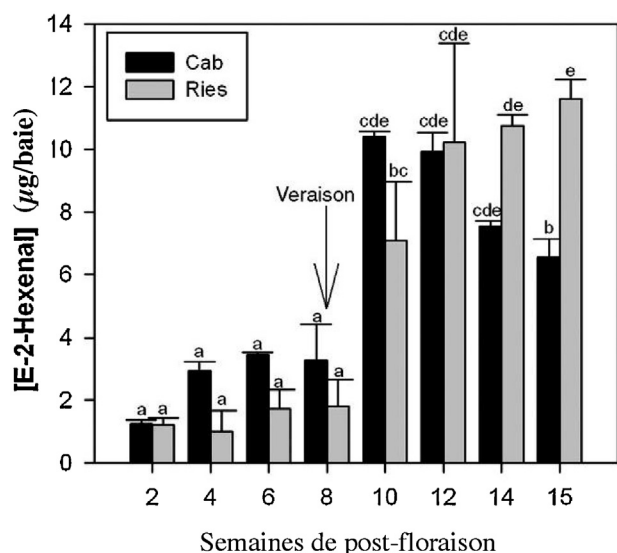


Figure 21. Evolution des concentrations en (*E*)-2-hexenal au cours du développement de la baie. Cépages Cabernet Sauvignon (Cab) et Riesling (Ries) (Kalu et Boss, 2010).

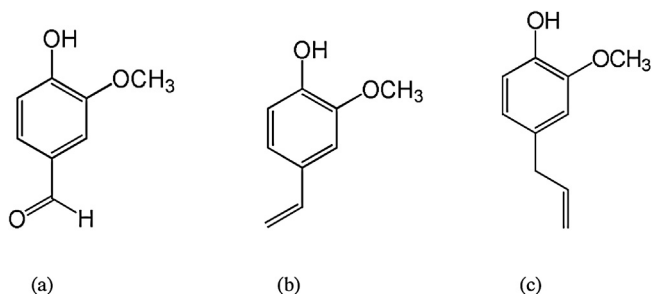


Figure 22. Vanilline (a), 4-vinylguaïacol (b), eugénol (c).

de perception 88 µg/L dans la bière), il participerait aux notes florales (Lam et al., 1986; Kishimoto et al., 2006).

De nombreux alcènes ont été répertoriés dans le houblon : les très odorants (*E,Z*)-1,3,5-undécatriène et 1,3(*E*),5(*Z*),9-undécatétraène aux notes fraîches et balsamiques (Steinhaus et Schieberle, 2000), le 1,13-tétradécadiène, le 3,3,6-triméthyl-1,5-heptadiène et le 2,7-diméthyl-2,6-octadiène (Lermusieau et Collin, 2002).

Les dérivés non-terpéniques du raisin et du vin

Dans la baie de raisin, à la différence de nombreux autres composés, les concentrations maximales en (*Z*)-3-hexèn-1-ol et son acétate sont observées avant la véraison. Ils constituent la base « neutre » des arômes du vin, n'apportant pas de caractère variétal. Le (*E*)-2-hexenal voit par contre sa concentration croître après la véraison (Figure 21; Kua et Boss, 2010).

La présence d'hexanoate de méthyl et d'éthyl, d'octanoate d'éthyl et de (*E*)-3-hexénoate d'éthyl a été signalée dans le raisin. D'autres esters produits en fermentation contribuent incontestablement au caractère fruité et floral du vin (Rapp, 1998).

Les dérivés aromatiques oxygénés

La vanilline (Figure 22 a) a été retrouvée à raison de 2 à 575 µg/kg sous forme libre (Sefton et al., 1994 Fan et al., 2010) et à hauteur de 60 à 260 mg/kg sous forme glycosylée dans les baies de Raboso Piave (De Rosso et al., 2010). Au cours de la fermentation du vin, la vanilline peut être réduite en alcool correspondant, moins odorant

(Chatonnet et al., 1997). Sa présence n'a pas été mentionnée à ce jour dans le houblon.

À l'instar du 4-vinylguaïacol, l'eugénol a par contre été détecté dans le houblon (Figure 22 b et c). Le benzylalcool et le *beta*-phényléthanol y sont rapportés en tant qu'aglycones (Goldstein et al., 1999; Kollmannsberger et Nitz, 2002; Biendl et al., 2003). Le phénylacétaldéhyde à la note miellée y serait plutôt créé lors du séchage (Steinhaus et Schieberle, 2000).

References

- Auldridge, M.E., Mc Carty, D.R., Klee, H.J., 2006. Plant carotenoid cleavage oxygenases and their apocarotenoid products. *Current Opinion in Plant Biology* 9, 315–321.
- Baumes, R., Wirth, J., Bureau, S., Gunata, Y., Razungles, A., 2002. Biogeneration of C-13- norisoprenoid compounds: experiments supportive for an apo-carotenoid pathway in grapevines. *Analytica Chimica Acta* 458, 3–14.
- Belancic, A., Agosin, E., Ibacache, A., Bordeu, E., Baumes, R., Razungles, A., Bayonove, C., 1997. Influence of sun exposure on the aromatic composition of Chilean Muscat grape cultivars Moscatel de Alejandria and Moscatel rosada. *American Journal of Enology and Viticulture* 48, 181–186.
- Biendl, M., Kollmannsberger, H., Nitz, S., 2003. Occurrence of glycosidically bound flavour compounds in hops and hop products. *Proceedings of the European Brewing Convention Congress*.
- Britton, G., 1995. Structure and properties of carotenoids in relation to function. *The FASEB Journal* 9, 1551–1558.
- Buttery, G., Ling, C., 1967. Identification of hop varieties by gas chromatographic analysis of their essential oils. *Capillary gas chromatography patterns and analyses of hop oils from American grown varieties*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 15, 531–535.
- Chatonnet, P., Viala, C., Dubourdieu, D., 1997. Influence of polyphenolic components of red wines on the microbial synthesis of volatile phenols. *American Journal of Enology and Viticulture* 48, 443–448.
- Chevance, F., Guyot-Declerck, C., Dupont, J., Collin, S., 2002. Investigation of the *beta*-damascenone level in fresh and aged commercial beers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 3818–3821.
- Chisholm, M.G., Guiher, L.A., Vonah, T.M., Beaumont, J.L., 1994. Comparison of some French-American hybrid wines with white Riesling using gas-chromatography olfactometry. *American Journal of Enology and Viticulture* 45, 201–212.
- Coelho, E., Rocha, S.M., Delgadillo, I., Coimbra, M.A., 2006. Headspace-SPME applied to varietal volatile components evolution during *Vitis vinifera* L. cv. Baga ripening. *Anal. Chim. Acta* 563, 204–214.
- Collin, S., Claeys Bouuaert, T., Nizet, S., 2011a. Key odorants of Jura flor-sherry wines. XIII Weurman flavour research symposium, Zaragoza, Spain.
- Collin, S., Nizet, S., Claeys Bouuaert, T., Despatures, P.-M., 2011b. Main odorants in Jura flor-Sherry wines. Relative contributions of sotolon, abhexon, and theaspirane-derived compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60, 380–387.
- Collin, S., Nizet, S., Gros, J., 2012. Le houblonnage à cru des bières spéciales belges est bien plus qu'une simple dissolution des composés aromatiques du houblon. *Cerevisia* 36, 119–124.
- Cortés-Diéguez, S., de la Peña, M.L.G., Gómez, E.F., 2003. Approaches to spirit aroma: contribution of some aromatic compounds to the primary aroma in samples of Orujo spirits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 7385–7390.
- Crupi, P., Coletta, A., Antonacci, D., 2010. Analysis of carotenoids in grapes to predict norisoprenoid varietal aroma of wines from Apulia. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 9647–9656.
- Damodaran, N.P., Dev, S., 1968. Studies in sesquiterpenes-XXXXVIII. *Tetrahedron* 24, 4123.
- Daenen, L., 2008. Exploitation of the flavour potential of hop and sour cherry glycosides by *Saccharomyces* and *Brettanomyces* glycoside hydrolase activities. Doctorat thesis. Faculteit Bio-ingenieurswetenschappen, Leuven, Belgique.
- Deinzer, M.; Yang, X. 1994. Hop aroma: character impact compounds found in beer, methods of formation of individual compounds. EBC Monograph XXII. Symposium on Hops, Zoeterwoude, The Netherlands; Verlag Hans Carl: Nürnberg, Germany, 181–197.
- De Rosso, M., Panighel, A., Carraro, R., Padoan, E., Favaro, A., Dalla Vedova, A., Flamin, R., 2010. Chemical characterization and enological potential of Raboso varieties by study of secondary grape metabolites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 11364–11371.
- Di Stefano, R., Bottero, S., Pigella, R., Borsari, D., Bezzo, G., Corino, L., 1998. Precursori d'aroma glicosilati presenti nelle uve di alcune cultivar a frutto colorato. *L'Enotecnico* 34, 63–74.
- Dimitriadis, E., Williams, P.J., 1984. The development and use of a rapid analytical technique for estimation of free and potentially volatile monoterpene flavorants of grapes. *American Journal of Enology and Viticulture* 35, 66–71.
- Eri, S., Khoo, B.K., Lech, J., Hartman, T.G., 2000. Direct thermal desorption-gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry profiling of hop (*Humulus lupulus* L.) essential oils in support of varietal characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 1140–1149.
- Eyres, G.T., Philip, J., Marriott, P.J., Dufour, J.P., 2007. Comparison of odor-active compounds in the spicy fraction of hop (*Humulus lupulus* L.) essential oil from four different varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 6252–6261.

- Falcão, L.D., de Revel, G., Perello, M.C., Moutsiou, Bordignon-Luiz, Zanús, Bordignon-Luiz, M.T., 2007. A survey of seasonal temperatures and vineyard altitude influences on 2-methoxy-3-isobutylpyrazine, C13-norisoprenoids, and the sensory profile of Brazilian Cabernet Sauvignon wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 3605–3612.
- Fan, W.L., Xu, Y., Jiang, W.G., Li, J.M., 2010. Identification and quantification of impact aroma compounds in 4 nonfloral *Vitis vinifera* varieties grapes. *Journal of Food Science* 75, 81–88.
- Farina, L., Boido, E., Carrau, F., Versini, G., Dellacassa, E., 2005. Terpene compounds as possible precursors of 1,8-cineole in red grapes and wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 1633–1636.
- Fischer, U., Grosch, W., 1988. Formation of aroma compounds from autoxidized hexanal and (E)-2-hexenal (in German). *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 186, 495–499.
- Forster, A., Schmidt, R., 1994. The characterization and classification of hop varieties. *Brauwelt International* 2, 108–124.
- Fritsch, H.T., Schieberle, P., 2005. Identification based on quantitative measurements and aroma recombination of the character impact odorants in a bavarian pilsner-type beer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 7544–7551.
- Gershenzon, J., Dudareva, N., 2007. The function of terpene natural products in the natural world. *Nature Chemical Biology* 3, 408–414.
- Gijs, L., Chevance, F., Jerkovic, V., Collin, S., 2002. How low pH can intensify *beta*-damascenone and dimethyl trisulfide production through beer aging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 5612–5616.
- Goiris, K., De Ridder, M., De Rouck, G., Boeykens, A., Van Opstaele, F., Aerts, G., De Cooman, L., De Keukeleire, D., 2002. The oxygenated sesquiterpenoid fraction of hops in relation to the spicy hop character of beer. *Journal of the Institute of Brewing* 108, 86–93.
- Goldstein, H., Ting, P., Navarro, A., Ryder, D., 1999. Water-soluble hop flavor precursors and their role in beer flavour. Proceedings of the 27th EBC Congress, Cannes. 53–62.
- Gros, J., Collin, S., 2012. Identification of a new light-struck off-flavour in "light-stable" beers. *Cerevisia* 37, 10–14.
- Gunata, Y.Z., Bayonove, C.L., Tapiero, C., Cordonnier, R.E., 1990. Hydrolysis of grape monoterpenyl *beta*-D-glucosides by various *beta*-glucosidases. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38, 1232–1236.
- Guth, H., 1997. Quantification and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45, 3027–3032.
- Hirschberg, J., 2001. Carotenoid biosynthesis in flowering plants. *Current Opinion in Plant Biology* 4, 210–218.
- Isoe, S., Katsumura, S., Sakan, T., 1973. Synthesis of damascenone and β -damascone and the possible mechanism of their formation from carotenoids. *Helvetica Chimica Acta* 56, 1514–1516.
- Jesús Ibarz, M., Ferreira, V., Hernández-Orte, P., Loscos, N., Cacho, J., 2006. Optimization and evaluation of a procedure for the gas chromatographic-mass spectrometric analysis of the aromas generated by fast acid hydrolysis of flavor precursors extracted from grapes. *Journal of Chromatography A* 1116, 217–229.
- Kaltner, D., Steinhilber, M., Mitter, W., Biendl, M., Schieberle, P., 2003. (R)-Linalool as key flavour for hop aroma in beer and its behaviour during beer staling. *Monatsschr. Brau.* 56, 192–196.
- Kalua, C.M., Boss, P.K., 2010. Comparison of major volatile compounds from Riesling and Cabernet Sauvignon grapes (*Vitis vinifera* L.) from fruitset to harvest. *Aust. J. Grape. Wine Res.* 16, 337–348.
- Kiliç, O., 1986. The bitter substances and the aroma components of the hops, grown in Turkey. *Monatsschrift Fur Brauwissenschaft* 39, 259–262.
- King, A., Dickinson, J.R., 2000. Biotransformation of monoterpene alcohols by *Saccharomyces cerevisiae*, *Torulaspora delbrueckii* and *Kluyveromyces lactis*. *Yeast* 16, 499–506.
- King, A., Dickinson, J.R., 2003. Biotransformation of hop aroma terpenoids by ale and lager yeasts. *FEMS Yeast Research* 3, 53–62.
- Kishimoto, T., Wanikawa, A., Kagami, N., Kawatsura, K., 2005. Analysis of hop-derived terpenoids in beer and evaluation of their behavior using the stir bar-sorptive extraction method with GC-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 4701–4707.
- Kishimoto, T., Wanikawa, A., Kono, K., Shibata, K., 2006. Comparison of the odor-active compounds in unhopped beer and beers hopped with different hop varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 8855–8864.
- Kishimoto, T., Wanikawa, A., Kono, K., Aoki, K., 2007. Odorants comprising hop aroma of beer: hop-derived odorants increased in the beer hopped with aged hops. In: Proceedings of the 31st European Brewing Convention Congress., Venice, Italy, pp. 226–235.
- Kollmannsberger, H., Nitz, S., 2002. Glykosidisch gebundene Aromastoffe in Hopfen (*Humulus lupulus* L.): 1. Enzymatische Freisetzung von Aglyconen. *Advances in Food Sciences* 24, 106–115.
- Kollmannsberger, H., Biendl, M., Nitz, S., 2006. Occurrence of glycosidically bound flavour compounds in hops, hop products and beer. *Monatsschrift Fur Brauwissenschaft* 5, 83–89.
- Kotseridis, Y., Baumes, R.L., Skouroumounis, G.K., 1999. Quantitative determination of free and hydrolytically liberated β -damascenone in red grapes and wines using a stable isotope dilution assay. *Journal of Chromatography A* 849, 245–254.
- Kralj, D., Zupanec, J., Vasilj, D., Kralj, S., Psenicnik, J., 1991. Variability of essential oils of hops, *Humulus lupulus* L. *Journal of the Institute of Brewing* 97, 197–206.
- Krottenthaler, M., Hanke, S., Kappler, S., Thomas Becker, T., 2011. Influences to the transfer rate of hop aroma compounds during dry-hopping of lager beers. *European Brewing Convention Congress L17*, CD-ROM.
- Kwasniewski, M.T., Vanden Heuvel, J.E., Pan, B.S., Sacks, G.L., 2010. Timing of cluster light environment manipulation during grape development affects C13 norisoprenoid and carotenoid concentrations in Riesling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 6841–6849.
- Lam, K.C., Foster, R.T., Deinzer, M.L., 1986. Aging of hops and their contribution to beer flavor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 34, 763–770.
- Lermusieau, G., Collin, S., 2001. Varietal discrimination of hop pellets. II. Comparison between fresh and aged samples. *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 59, 39–43.
- Lermusieau, G., Bulens, M., Collin, S., 2001. Use of GC-olfactometry to identify the hop aromatic compounds in beer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 3867–3874.
- Lermusieau, G., Collin, S., 2002. Hop aroma extraction and analysis. In: Jackson, J.F., Linskens, H.F., Inman, R.B. (Eds.), *Molecular Methods of Plant Analysis*, 21. Springer Verlag, Berlin, Germany, pp. 69–88.
- Liégeois, C., Lermusieau, G., Collin, S., 2000. Measuring antioxidant efficiency of wort, malt, and hops against the 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride-induced oxidation of an aqueous dispersion of linoleic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 1129–1134.
- Likens, S.T., Nickerson, G.B., 1967. Identification of hop varieties by gas chromatographic analysis of their essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 15, 525–530.
- Loscos, N., Hernández-Orte, P., Cacho, J., Ferreira, V., 2009. Comparison of the suitability of different hydrolytic strategies to predict aroma potential of different grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57, 2468–2480.
- Lukic, I., Milicevic, B., Banovic, M., Tomas, S., Radeka, S., Peršuric, D., 2010. Characterization and differentiation of monovarietal grape marc distillates on the basis of varietal aroma compound composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 7351–7360.
- Marais, J., Van Wyk, C., Rapp, A., 1992a. Effect of storage time, temperature and region on the levels of 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene and other volatiles, and on quality of Weisser Riesling wines. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 13, 33–44.
- Marais, J., Versini, G., van Wyk, C.V., Rapp, A.S., 1992b. Effect of region on free and bound monoterpene and C13-norisoprenoid concentrations in Weisser Riesling wines. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 13, 71–77.
- Mathieu, S., Terrier, N., Procureur, J., Bigey, F., Gunata, Z.A., 2005. Carotenoid cleavage dioxygenase from *Vitis vinifera* L.: functional characterization and expression during grape berry development in relation to C13-norisoprenoid accumulation. *Journal of Experimental Botany* 56, 2721–2731.
- Moir, M., 1992. Hop aromatic compounds. Wort Boiling and clarification: a challenging operation. 5th Chaire J. De Clerck. Université Catholique de Louvain, Belgique.
- Murakami, A., Rader, S., Chicoye, E., Goldstein, H., 1989. Effect of hopping on the headspace volatile composition of beer. *The Journal of the American Society of Brewing Chemists* 47, 35–42.
- Naya, Y., Kotake, M., 1972. The constituents of hops (*Humulus lupulus* L.) – VII: The rapid analysis of volatile components. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 45, 2887–2891.
- Neuenschwander, U., Czarniecki, B., Hermans, I., 2012. Origin of regioselectivity in α -humulene functionalization. *Journal of Organic Chemistry* 77, 2865–2869.
- Nijssen, L.M., Vissler, H., Maarsse, L.C., Boelens, M.H., 1996. Volatile compounds in food—qualitative and quantitative data: 7th Edition. Central Institute for Nutrition and Food Research: Zeist, The Netherlands.
- Oliveira, C., Barbosa, A., Ferreira, S., Guerra, J., Guedes de Pinho, P., 2006. Carotenoid profile in grapes related to aromatic compounds in wines from Douro region. *Journal of Food Science* 71, 1–7.
- Orriols, I., Alvarez, V., Rega, J., Perez, J., 1993. Cépáges blancs de Galicia - Albariño, Loureira, Godello, Treixadura - et ses composés volatils. I Symposium International "Connaissance aromatique des cépages et qualité des vins". Montpellier-Le Corum 166–171.
- Palamand, S.R., Markl, K.S., Hardwick, W.A., 1971. Trace flavor compounds of beer. *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 39, 136–141.
- Paloc, J., Torres, P., Seguin, A., Pages, J., Bayonove, C., Baumes, R., 1993. Caractéristiques aromatiques des cépages Muscats à petits grains et Muscats d'Alexandrie dans les V.D.N. Connaissance aromatique des cépages et qualité des vins. Actes du Symposium International. Ed: Revue Française d'oenologie 40–46.
- Peacock, V.E., Deinzer, M.L., McGill, L.A., Wrolstad, R.E., 1980. Hop aroma in American beer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 28, 774–777.
- Peacock, V.E., Deinzer, M.L., 1981. Chemistry of hop aroma in beer. *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 39, 136–141.
- Peppard, T.L., Laws, D.R.J., 1979. Hop derived sulphur compounds and their effect on beer flavour. Proceedings of the European Brewing Convention Congress 171, 91–104.
- Perpète, P., Mélotte, L., Dupire, S., Collin, S., 1998. Varietal discrimination of hop pellets. I. Comparison of fresh samples. *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 56, 104–108.
- Petrozziello, M., Guaita, M., Motta, S., Panero, L., Bosso, A., 2011. Analytical and sensory characterization of the aroma of "Langhe D.O.C. Nebbiolo" wines: influence of the prefermentative cold maceration with dry ice. *Journal of Food Science* 76, C525–C534.
- Peyrot des Gachons, C., Tominaga, T., Dubourdieu, D., 2000. Measurement the aromatic potential of *Vitis vinifera* L. Sauvignon Blanc grapes by assaying S-cysteine conjugates, precursor of the volatile thiols responsible for their varietal aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 3387–3391.
- Rapp, A., 1988. Wine Analysis H.F. Linskens, J.F. Jackson (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, 28.

- Rapp, A., 1998. Volatile flavour of wine: correlation between instrumental analysis and sensory perception. *Nahrung-Food*, 42, 351–363.
- Razungles, A.J., Babic, I., Sapis, J.C., Bayonove, C.L., 1996. Particular behavior of epoxy xanthophylls during veraison and maturation of grape. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44, 3821–3825.
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, D., 2000. Handbook of enology, The chemistry of wine stabilisation and treatments (Vol. 2). John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK.
- Reynolds, A.G., Wardle, D.A., Naylor, A.P., 1996. Impact of training system, vine spacing, and basal leaf removal on Riesling. Vine performance, berry composition, canopy microclimate, and vineyard labor requirements. *Am. J. Enol. Vitic.* 47, 63–76.
- Rosillo, L., Salinas, M.R., Garijo, J., Alonso, G.L., 1999. Study of volatiles in grapes by dynamic headspace analyses. Application to the differentiation of some *Vitis vinifera* varieties. *Journal of Chromatography* 847, 155–159.
- Saison, D., De Schutter, D.P., Vanbeneden, N., Daenen, L., Delvaux, F., Delvaux, F.R., 2010. Decrease of aged beer aroma by the reducing activity of brewing yeast. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 3107–3115.
- Sanchez, N.B., Lederer, C.L., Nickerson, G.B., Libbey, M.L., Mc Daniel, M.R., 1992. Sensory and analytical evaluation of hop oil oxygenated fractions. *Food Science and Human Nutrition*; Charalambous, G., Ed.; Elsevier Science Publishers: Amsterdam, The Netherlands 371–402.
- Schieberle, P., 1991. Primary odorants of pale lager beer. Differences to other beers and changes during storage. *Z. Lebensm. -Unters. Forsch.* 193, 558–565.
- Scholtes, C., Nizet, S., Collin, S., 2012. Occurrence of sotolon, abhexon and theaspiran-derived molecules in Gueuze beers. Chemical similarities with 'yellow wines'. *Journal of the Institute of Brewing* 118, 223–229.
- Seaton, J.C., Suggett, A., Moir, M., 1981. The flavor contribution of sulfur compounds in hops [Brewing industry]. *Technical Quarterly Master Brewers Association of America* 18.
- Seaton, J.C., Moir, M., 1987. Sulphur compounds and their impact on beer flavour. *European Brewery Convention Monograph. XIII, Hops*. Fachverlag Hans Carl, Nuremberg, Germany. 130–145.
- Sefton, M.A., Francis, I.L., Williams, P.J., 1994. Free and bound volatile secondary metabolites of *Vitis vinifera* grape cv. Sauvignon Blanc. *Journal of Food Science* 59, 142–147.
- Sefton, M.A., Skouroumounis, G.K., Elsey, G.M., Taylor, D.K., 2011. Occurrence, sensory impact, formation, and fate of damascenone in grapes, wines, and other foods and beverages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59, 9717–9746.
- Shimizu, J., Watanabe, M., 1981. *Agricultural and Biological Chemistry* 45, 2797.
- Simpson, R.F., 1978. 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalene: an important contributor to the bottle aged bouquet of wine. *Chemistry & Industry* 1, 37.
- Steinhaus, M., Schieberle, P., 2000. Comparison of the most odor-active compounds in fresh and dried hop cones (*Humulus lupulus* L. variety spalter select) based on GC olfactometry and odor dilution techniques. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 1776–1783.
- Steinhaus, M., Fritsch, H.T., Schieberle, P., 2003. Quantitation of (R)- and (S)-linalool in beer using solid phase microextraction (SPME) in combination with a stable isotope dilution assay (SIDA). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 7100–7105.
- Stevens, R., 1966. The chemistry of hop constituents. *Chemistry Reviews* 61, 19–71.
- Strauss, C.R., Wilson, B., Gooley, P.R., Williams, P.J., 1986. Role of monoterpenes in grape and wine flavor. *ACS Symposium Series* 317, 222–242.
- Takoi, K., Koie, K., Itoga, Y., Katayama, Y., Shimase, M., Nakayama, Y., Watari, J., 2010. Biotransformation of hop-derived monoterpene alcohols by lager yeast and their contribution to the flavor of hopped beer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 5050–5058.
- Teisseire, P.J., 1994. Chemistry of fragrant substances. Translated by Cadby, P.A.; VCH Publishers: New York. 458.
- Tressl, R., Frieze, H., Fendesack, F., Köppler, H., 1978. Studies of the volatile composition of hops during storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 26, 1426–1430.
- Van Opstaele, F., De Rouck, G., De Clippeleer, J., Aerts, G., De Cooman, L., 2010. Analytical and sensory assessment of hoppy aroma and bitterness of conventionally hopped and advanced hopped pilsner beers. *Journal of the Institute of Brewing* 116, 445–458.
- Vaudano, E., Moruno, E.G., Stefano, R.D., 2004. Modulation of geraniol metabolism during alcohol fermentation. *Journal of the Institute of Brewing* 110, 213–219.
- Wood, C., Siebert, T.E., Parker, M., Capone, D.L., Elsey, G.M., Pollnitz, A.P., Eggers, M., Meier, M., Vössing, T., Widder, S., Krammer, G., Sefton, M.A., Herderich, M.J., 2008. From wine to pepper: rotundone, an obscure sesquiterpene, is a potent spicy aroma compound. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, 3738–3744.
- Williams, P.J., Cynkar, W., 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. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43, 121–128.
- Wilson, B., Strauss, C.R., Williams, P.J., 1986. The distribution of free and glycosidically bound monoterpenes among skin, suice, and pulp fractions of some white grape varieties. *American Journal of Enology and Viticulture* 37, 107–111.
- Winterhalter, P., Rouseff, R.L., 2002. Carotenoid-derived aroma compounds. *American Chemical Society Symposium*. Washington, DC. Series 802, 240–284.
- Wirth, J., Sauvage, F.X., Baumes, R., Günata, Z., 2003. Biogenesis of C13-norisoprenoids in grape: biotransformation of C13-norisoprenoids by a cell suspension culture of cv. Gamay. In: Le Quéré, J.L., Etiévant, P.X. (Eds.), *Flavour research at the dawn of the twenty-first century*. Tec. et Doc. Lavoisier, Cachan, France, pp. 393–396.