Maturité phénolique : définition et contrôle

Nathalie SAINT-CRICQ DE GAULEJAC (1), N. VIVAS (2), Y. GLORIES (2)
(1) Tonnellerie Demptos détachée à la Faculté d'Œnologie, Université Victor Segalen Bordeaux 2, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.
(2) Laboratoire de Chimie Appliquée, Faculté d'Œnologie, Université Victor Segalen Bordeaux 2, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.

Les composés phénoliques du vin, en particulier les tanins et les anthocyanes, proviennent des parties solides du raisin (pépins et pellicules). Ils présentent de nombreuses propriétés :
- les anthocyanes, pigments rouges, sont responsables de la couleur des vins ;
- les tanins sont responsables des propriétés gustatives qui donnent aux vins leurs caractéristiques d'astringence (1, 2). Ils sont extraits au cours de la fermentation et de la macération (3, 4, 5). Dans les pépins, les tanins sont à l'état libre et estérifiés avec l'acide gallique. Par contre, dans les pellicules ils ont tendance à se combiner avec des éléments pariétaux (6). Les anthocyanes sont, elles, exclusivement localisées dans les vacuoles des cellules des pellicules sous forme monoglycosylée pour les *Vitis Vinifera L.*, ***parfois acylées avec des acides organiques ou des acides phénols (7). Dans les vins, les structures de ces deux groupes de composés phénoliques sont en constante évolution au cours de la vinification, de l'élevage en barriques et lors du vieillissement en bouteilles (8, 9, 10).***
Les composés phénoliques sont capables de se polymériser et de se combiner à de nombreuses substances (polysaccharides, protéines, autres polyphénols...) (11). Ces formes condensées vers lesquelles ils évoluent ont un rôle essentiel dans la qualité des vins :
- les propriétés gustatives des tanins dépendent étroitement de leur état de combinaison qui leur confère des caractères gustatifs différents (12, 13, 14) ;
- la formation de combinaisons Tanin-Anthocyane (T-A) est recherchée pour la stabilité de la couleur des vins.
Or nous avons couramment constaté que les raisins les plus riches en composés phénoliques ne conduisaient pas toujours aux vins les plus colorés et les plus intéressants du point de vue de leur structure tannique.
Pour répondre à ce problème nous avons recherché l'existence d'une corrélation entre ces constituants phénoliques dans le raisin, leur passage dans le vin et la qualité phénolique de ce vin (couleur et structure tannique). Pour cela nous avons étudié la maturité phénolique des raisins, le contenu phénolique des vins résultants et nous avons jugé l'aspect qualitatif de ces derniers.

1 Matériel et méthodes

À partir d'un prélèvement de deux fois 200 baies,

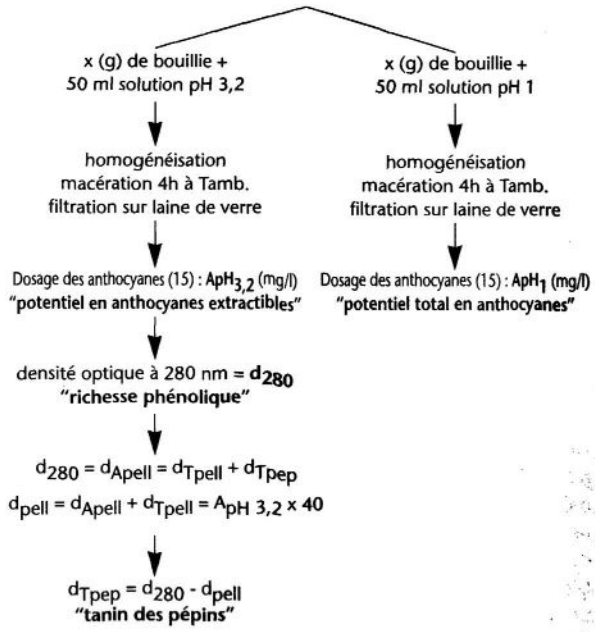
* Une partie (200 baies) est pressée manuellement au mortier, le jus et le marc sont séparés

  - sur le jus, on détermine la densité, les sucres, l'acidité totale et le pH ;
  - sur le marc, les sucres résiduels sont dissous dans un peu d'eau, puis ce dernier est filtré, séché (24 h, 25°C) et pesé pour déterminer le rapport marc/jus.

* L'autre partie correspondant également à 200 baies entières, est broyée 2 minutes dans un broyeur à jus de fruit. On prélève deux fois x grammes (calculés par x = (50 x d) / 1000) de cette bouillie en mélangeant bien pour obtenir deux échantillons parfaitement homogènes.

  - au premier échantillon, on ajoute 50 ml de solution aqueuse pH3,2;
  - deuxième échantillon, on ajoute 50 ml de solution pH1 (HCl N/10).

On établit le protocole suivant :



Indice de maturité cellulaire : EA = [(ApH1 - ApH3,2) / ApH1] x 100

Indice de maturité des pépins : Mp = $[(d_{280} - d_{pell}) / d_{280}] \times 100$

2 Résultats et discussion

2.1 Généralité sur la maturité phénolique

La "maturité phénolique" ne se substitue en aucune façon à la maturité appelée traditionnellement "technologique" et qui fait intervenir la richesse en sucres et en acides du raisin (S/TA). Cette dernière reste largement et prioritairement utilisée sur le terrain, sa réalisation est rapide et sa valeur contribue à la fixation de la date des vendanges. Cependant, la maturité phénolique est elle aussi intéressante dans la mesure où elle permet d'accéder à des données utiles pour les vinifications. Sa réalisation, le jour des vendanges, se superpose donc à celle de la maturité technologique.

Le contrôle de la maturité phénolique des raisins est basé sur les trois observations suivantes (figure 1) :

1- Dans les pellicules, on observe au cours de la maturation, l'accumulation des anthocyanes et des tanins dont les concentrations passent parfois par un maximum proche de la maturité technologique, si les conditions du terroir sont favorables.

2- À l'approche de la maturité, les membranes des cellules pelliculaires se dégradent permettant ainsi l'extraction des anthocyanes.

3- Dans les pépins, la quantité de tanins extractibles diminue plus ou moins selon le millésime.

Nous savons par ailleurs que les tanins des pellicules, généralement combinés à d'autres composés, sont, de nature, peu astringents comparés à ceux des pépins qui sont, eux, à l'origine du "corps" du vin.

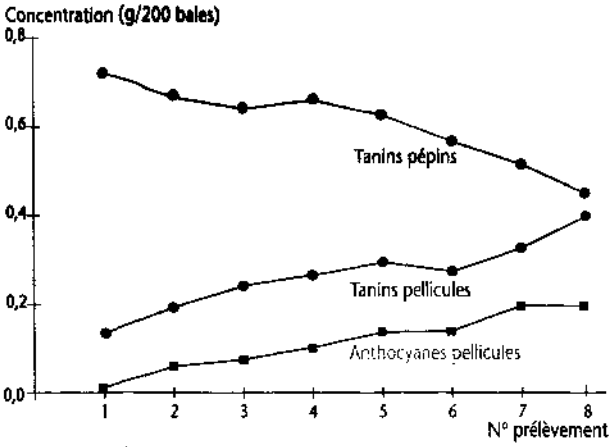


Figure 1- Evolution des anthocyanes et des tanins au cours de la maturation. N° prélèvement (1997) : 1-26/08; 2-02/09; 3-09/09; 4-16/09; 5-23/09; 6-01/10; 7-07/10;8-14/10.

Pour résumer, un raisin mûr se caractérisera par :

- des pellicules riches en tanins et en anthocyanes,
- des pépins relativement pauvres en tanins.

Ainsi un déficit de maturité se traduira par :

- une faible accumulation de pigments dans les pellicules et une difficulté de leur extractibilité,
- une faible accumulation de tanins peu astringents dans les pellicules,
- une forte concentration de tanins astringents dans les pépins.

Le principe de la méthode repose sur la différence d'extraction des composés phénoliques des raisins à deux pH différents après broyage des baies :

- d'une part à pH 3,2, pH proche de celui des raisins prélevés, ce qui permet d'accéder aux composés phénoliques facilement extractibles,
- d'autre part à pH 1, pH acide qui entraîne la dégradation des cellules de la pellicule et favorise ainsi l'extraction des anthocyanes.

On définit ainsi trois valeurs :

- ApH1 : le "potentiel total en anthocyanes". Il correspond à la concentration en anthocyanes de la solution à pH 1, soit la totalité des anthocyanes présentes dans le raisin.
- EA : "l'extractibilité cellulaire", qui représente l'aptitude du raisin à libérer les anthocyanes.
- Mp : "la maturité phénolique des pépins", qui peut être considérée comme le pourcentage de la contribution des pépins à la d_{280} de la solution à pH 3,2.

En général, on constate que l'écart entre les deux concentrations en anthocyanes à pH 1 et pH 3,2 diminue au cours de la maturation (figure 2), si toutefois des facteurs externes ne viennent pas perturber cette évolution.

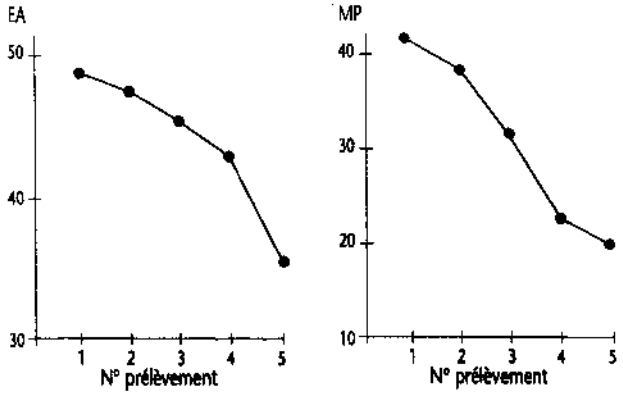


Figure 2- Exemple d'évolution de EA et Mp au cours de la maturation. N° prélèvement (1997) : 1-22/08; 2-29/08; 3-05/09; 4-12/09; 5-15/09.

En effet, certains traitements phytosanitaires qui durcissent la pellicule, les précipitations entraînant des dilutions importantes et les attaques de *Botrytis cinerea,* sont à l'origine de modifications parfois observées pendant cette période. Ainsi, plus EA est faible, plus les anthocyanes seront facilement extractibles et susceptibles de passer dans le vin lors de la vinification. Par contre, plus EA est élevé, plus les membranes cellulaires constituent une barrière.

D'autre part, on constate que le Mp diminue au cours de la maturation (figure 2). Il permet ainsi de déterminer le rôle joué par les pépins dans le contenu tannique du vin, ce qui constitue une indication très utile pour l'orientation de la vinification du raisin.

2.2 Résultats de la maturité "anthocyanique"

La maturité anthocyanique, reportée sur le tableau 1, montre une grande disparité des résultats pour le vignoble bordelais (très hétérogène) alors que le vignoble de la Rioja apparaît, lui, beaucoup plus homogène.

Tableau 1- Résultats de la maturité "anthocyanique"

	Terroirs bordelais				Terroirs de la Rioja			
	M1	M2	M3	M4	T1	T2	T3	T4
ApH_1	1549	2399	1995	867	1375	1204	1130	1109
$ApH_{3,2}$	984	1097	924	621	714	701	605	680
EA	36,5	54,5	53,5	28,5	48,0	42,0	46,5	38,5

M1 : Merlot Graves (Pessac)
M2 : Merlot Pomerol
M3 : Merlot Médoc (Blanquefort)
M4 : Merlot Entre-Deux-Mers
T1 : Tempranillo Rioja Alavesa
T2 : Tempranillo Rioja Alta
T3 : Tempranillo Rioja Alta
T4 : Tempranillo Rioja Baja

Ainsi, le Tempranillo semble avoir une typicité anthocyanique assez peu modulable en fonction du terroir alors que le Merlot ne présente pas de typicité anthocyanique mais dépend très étroitement du terroir. Sur certains terroirs, le Merlot peu même avoir des comportements semblables au Tempranillo, du point de vue de leur potentiel anthocyanique total d'une part (ApH1) et de leur extractibilité d'autre part (EA).

En fonction de leurs conditions viticoles, les pellicules de ces deux cépages peuvent donc avoir des caractéristiques communes (accumulation des pigments et dégradation des parois cellulaires).

L'adaptation du Merlot dans le vignoble espagnol pourrait être possible sans cependant être systématique. Il pourrait parfois même se comporter de façon plus optimale sur certains terroirs de la Rioja que sur des terroirs du bordelais qui lui sont peu favorables (M4 : Entre-Deux-Mers). C'est le cas de ce Merlot M5 (Rioja Alta) dont la parcelle, bénéficiant de conditions climatiques et pédologiques adéquates à ce cépage, permet à ce dernier de s'exprimer favorablement comme le montre le tableau 2.

Tableau 2- Comparaison de la maturité "anthocyanique" des cépages Merlot noir et Tempranillo sur le vignoble de la Rioja.

	Terroirs de la Rioja		
	M5	M6	T1
ApH_1	928	1304	1345
$ApH_{3,2}$	724	602	714
EA	22,0	54,0	47,0

M5 : Merlot (Rioja Alta)
M2 : Merlot (Rioja Alavesa, parcelle juxtaposée à T1)
T1 : Tempranillo (Rioja Alavesa)

Il faut néanmoins souligner que le Merlot M6, situé sur une parcelle juxtaposée à celle du Tempranillo T1, ne s'acclimate pas très bien (ApH3,2 faible et EA élevé par rapport à M5).

Ce cépage Merlot semble donc avoir la même disparité sur le vignoble de la Rioja que celle déjà observée sur le vignoble bordelais. L'adéquation Merlot/terroir est donc extrêmement délicate et peut varier au sein même d'un seul vignoble (bordelais ou Rioja) alors que le Tempranillo parait plus régulier pour une même région.

La constitution de la membrane des cellules pelliculaires semblerait être à l'origine de ces disparités entre ces deux cépages. En effet, on peut constater que les valeurs de ApH3.2 pour le Merlot sont relativement peu variables, les grandes fluctuations se situant essentiellement au niveau de ApH1. Ceci voudrait dire que c'est l'accumulation des anthocyanes qui dépend étroitement du terroir et non pas leur extractibilité.

En effet, les anthocyanes sont des molécules biosynthétisées, c'est-à-dire que leur production sera forcément fonction des conditions climatiques et pédologiques (accumulation de l'eau). L'état de la membrane des cellules vacuolaires des pellicules, renfermant ces pigments et responsable de cette extractibilité, est par contre une caractéristique du cépage.

En effet, à maturité, il y a un phénomène de dégradation pariétale qui influence la cohésion des parois de ces cellules permettant ainsi la fuite du contenu vacuolaire (libération des anthocyanes). Ce phénomène est dû en partie à l'attaque de ces parois vacuolaires par des enzymes, ce qui provoque la fuite du calcium pariétal et la libération du contenu vacuolaire. Or les parois de ces cellules sont génétiquement caractéristiques des cépages et auront des aptitudes plus ou moins forte à répondre à ces attaques enzymatiques.

Ainsi, l'extraction des anthocyanes est due :

- en partie à la quantité de ces molécules biosynthétisées dans les cellules pelliculaires (liée essentiellement aux conditions climatiques donc au terroir);
- mais surtout à l'état de dégradation de ces cellules à maturité (caractéristique du cépage).

Ceci explique que :

- Le Merlot M6, étant juxtaposé au Tempranillo T1 possède à peu près le même taux d'anthocyanes totales (ApH1 de M6 = 1 304 et ApH1 de T1 = 1345). Ces molécules bénéficiant effectivement des mêmes conditions climatiques pour leur biosynthèse, elles seront donc accumulées de la même sorte. Par contre, leur extractibilité varie fortement (ApH3,2 de M6 = 602 et ApH3,2 de T1 = 714), l'état des parois des cellules pelliculaires étant sensiblement différent pour les deux cépages. Ce qui fait que, pour un même taux d'anthocyanes synthétisées, le Tempranillo sera plus apte à les libérer.
- Par contre, le Merlot M5, situé sur un terroir assez éloigné des parcelles de M6 et T1, synthétise nettement moins d'anthocyanes que M6 (ApH1 de M5 = 928 et ApH1 de M6 = 1304) mais peut en extraire davantage (ApH3,2 de M5 = 724 et ApH3,2 de M6 = 602). Il semblerait qu'il soit ici affaibli par des conditions climatiques bien plus humides, qui, par des développements d'organismes microbiens, favoriseraient la dégradation des parois des cellules pelliculaires.

On voit donc que l'adéquation Merlot/terroir est extrêmement délicate étant donné que ce cépage, pour libérer son contenu anthocyanique nécessite des conditions climatiques adéquates à la synthèse des anthocyanes pendant les maturations puis favorables, à maturité, à la dégradation des pellicules.

Les terroirs bordelais répondent, dans leur ensemble, à ces deux conditions, avec toutefois des nuances plus ou moins accentuées quant à l'accumulation des anthocyanes (ApH1). L'adaptation du Merlot au vignoble espagnol est possible (cas de M5) à condition de rechercher les terroirs correspondant au mieux à ses caractéristiques.

2.3 Résultats de la maturité "tannique"

Mp représente le pourcentage de la contribution des tanins de pépins au contenu phénolique total du raisin. Il est donc directement lié à la quantité de tanins dans les pépins, considérés comme astringents. Or les tanins de pépins ont la particularité de se polymériser au fur et à mesure de la maturation, devenant ainsi plus souples et moins agressifs, étant donné que la polymérisation diminue leur réactivité avec les protéines salivaires à l'origine de la notion d'astringence de ces molécules.

Tableau 3- Résultats de la maturité "tannique"

	Terroirs bordelais				Terroirs de la Rioja			
	M1	M2	M3	M4	T1	T2	T3	T4
Mp	14,5	23	25	48,2	54	51	50	37

M1 : Merlot Graves (Pessac)
M2 : Merlot Pomerol
M3 : Merlot Médoc (Blanquefort)
M4 : Merlot Entre-Deux-Mers
T1 : Tempranillo Rioja Alavesa
T2 : Tempranillo Rioja Alta
T3 : Tempranillo Rioja Alta
T4 : Tempranillo Rioja Baja

Il faut également souligner que, si ces molécules sont elles aussi biosynthétisées, leur extractibilité est, contrairement aux anthocyanes, uniquement mécanique. En effet, aucune dégradation de la cuticule ou de l'épiderme du pépin, susceptible de favoriser l'extraction des tanins situés dans les enveloppes externe et interne n'a été observée au cours de la maturation du raisin. Le pourcentage de tanins provenant des pépins est donc exclusivement lié au terroir (essentiellement aux conditions climatiques et pédologiques) favorisant ou pas la biosynthèse de ces molécules. Leur extractibilité est, elle, fonction du mode de vinification utilisé.

En effet, l'extraction des pépins et donc l'obtention du "corps du vin", pour partie est due aux remontages plus intenses en fin de fermentation alcoolique, permettant la solubilisation des tanins les moins polymérisés "tanins extractibles"; une température assez élevée (de l'ordre de 30 °C) est susceptible de modifier leur structure (en favorisant les réactions de polymérisation) et d'assouplir ainsi leurs caractères organoleptiques (deviennent moins astringents).

Les disparités entre les valeurs de Mp observées sur le tableau 3 sont dues :

- d'une part, au taux de tanins synthétisés (déjà maximum à mi-véraison),
- d'autre part aux réactions de polymérisation qui rendent les tanins "non extractibles" et se poursuivent au cours de la maturation (de mi-véraison à maturité), faisant ainsi chuter le taux de tanins "extractibles" à maturité et expliquant de ce fait la diminution de Mp observée (figure 2).

Ainsi, les faibles valeurs de Mp observées pour le Merlot du bordelais s'expliqueraient par :

- une biosynthèse des tanins précoce (liée essentiellement aux conditions climatiques);
- ce qui permet de nombreuses réactions de polymérisation faisant chuter le taux de "tanins extractibles".

D'autre part, les Merlots (M5 et M6) cultivés sur le vignoble de la Rioja, ont des taux de Mp beaucoup plus élevés, comparables à ceux du cépage Tempranillo. Ces terroirs espagnols permettant une biosynthèse des tanins beaucoup plus tardive, la polymérisation de ces molécules est ainsi limitée au moment des vendanges, laissant un taux de "tanins extractibles" élevé dans les pépins.

CONCLUSION

Une bonne connaissance des caractéristiques phénoliques du raisin conduit à un bon contrôle de la vinification par la définition de différents paramètres qui lui sont liés.
Les périodes de remontage, leur intensité, la température et la durée de cuvaison sont des facteurs modulables, à adapter chaque année aux raisins considérés. On peut ainsi tirer le meilleur parti du raisin tout en restant modéré dans ses techniques de vinification et sans brutaliser inutilement le raisin mais en respectant son réel potentiel phénolique. L'adaptation de divers cépages sur des terroirs devient alors contrôlable, par calcul de différents paramètres rendant compte de l'état de maturation du raisin, puis facilitée par ces différentes techniques de vinification.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) BATE-SMITH E.C., 1954. Astringency in foods. Food, 23, 124-127.

(2) HASLAM E., 1980. In vino Veritas : Oligomeric procyanidins and the ageing of red wines, Phytochemistry, 19, 2577-2592.

(3) **ROGGERO J.-P., ARCHIER P., 1989.** Mise au point d'une méthode de dosage des phénols simples des vins. Application à des vins d'origines et d'âges différents. Connaiss. Vigne Vin, 23, 25-37.

(4) **VIVAS N., GALVIN C., CHABOT P.H., 1992.** La maîtrise de la macération dans la production de vins rouges de qualité. Progr. Agric. Vitic., 109, 79-88.

(5) **FREITAS V., 1995.** Recherches sur les tanins condensés : Application à l'étude des structures et des propriétés des procyanidines du raisin et du vin. Thèse de doctorat ès sciences, Université de Bordeaux II.

(6) **AMRANI JOUTEI K., 1993.** Thèse de doctorat ès sciences, Université de Bordeaux II.

(7) **AMRANI JOUTEI K., GLORIES Y., 1996.** Isolement des protoplastes de pellicules de raisin et optimisation de leur rendement. J. Intern. Sci. Vigne Vin, 30, 41-45.

(8) **GLORIES Y., 1990.** Oxygène et l'élevage en barriques. Revue Française d'Œnologie, 124, 91-96.

(9) **VIVAS N., 1993.** Les conditions d'élaboration des vins rouges destinés à un élevage en barriques. Rev. Œnol., 68, 27-33.

(10) **PEYRON D., BOUKHARTA M., FEUILLAT M.,1994.** Evolution de la composition phénolique des vins rouges en relation avec la qualité des bois de chêne de tonnellerie Revue Française d'Œnologie (Cahier Scientique) 146, 5-10.

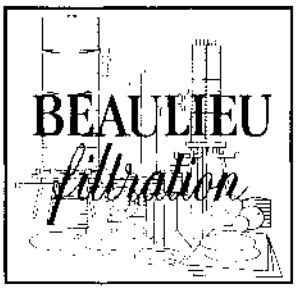
(11) **GLORIES Y., 1978.** Recherches sur la matière colorante des vins rouges. Thèse de doctorat ès sciences, Université de Bordeaux II.

(12) **LEA A.G.H., 1992.** Flavor, color and stability in fruit products : The effect of polyphenols. Plant Polyphenols in R.W. Hemingway. & M.E. Laks. (ed.), New York : Plenum Press, 827-837.

(13) **HASLAM E., 1994.** The cup that cheers : polyphenols and astringency. SCI Lect. Pap. Ser., 30,15.

(14) **OH H.I., HOFF J.E., ARMSTRONG G.S., HAFF L.A., 1980.** Hydrophobic interaction in tannin-protein complexes. J. Agri. Food Chem., 28, 394-398.

(15) **RIBEREAU-GAYON P., STONESTREET E., 1965.** Le dosage des anthocyanes dans les vins rouges. Bull. Soc. Chim. 9, 2649-2652.



Une Marque Française

UNE GAMME NOUVELLE DE PRODUITS FILTRANTS

PLAQUES NCA

La gamme NCA apporte les réponses à tous les problèmes de filtration.

- Préfiltration de tous liquides
- Filtration fine
- Filtration stérilisante

POUDRES CEL

Gamme pour précouche sur tous types de filtres à diatomées

CEL 15B - 15R - 15S

MODULES LENTICULAIRES ML

Ø 300 mm surface 1,8 m²
Ø 400 mm surface 3,6 m²

P. B. I. ISOLATION - FILTRATION

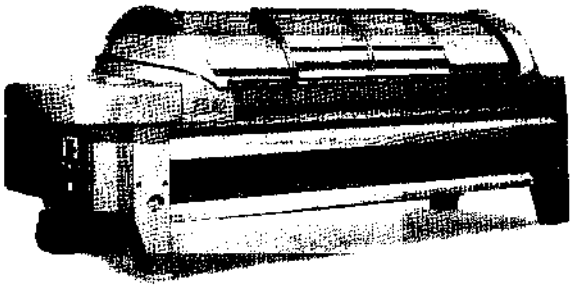
PORTERET BEAULIEU INDUSTRIE S.A.

SIEGE SOCIAL B.P. 11 - 2 310 BEZOUOTTE / FRANCE - TÉL. 80 68 08 08 - FAX 80 56 56 87 - TÉLEX 350 234 F

VINICOLE PERA
Zone du Larzat - 34750 Villeneuve lès Maguelone
Montpellier FRANCE
Tél. (33) 04 67 69 39 39
Fax (33) 04 67 69 50 76

Pour la cave particulière, de la conception au service après vente

Exemple de réalisation : 1 pressoir 50hl. et 2 cuves d'égouttage ELITE (Brevet PERA)



Une entreprise française au service des vignerons depuis plus de 100 ans

Pera

La signature d'un matériel de qualité

PERA vous propose une gamme complète de pressoirs (à partir de 30hl.) à cage fermée ou ajourée et d'équipement de cave - **Financements et crédits adaptés**

Agents locaux présents dans toutes les grandes régions vinicoles de France
CONTACTEZ-NOUS AU 04 67 69 39 39

PRESENT à SITEVINITECH - BORDEAUX
du 3 au 5 DECEMBRE 98