RECHERCHES TECHNOLOGIQUES SUR LES COMPOSES PHENOLIQUES DES VINS ROUGES

I - INFLUENCE DES DIFFERENTES PARTIES DE LA GRAPPE (1)

P. RIBÉREAU-GAYON et J.C. MILHÉ
Institut d'Œnologie, Université de Bordeaux.

Introduction

Les progrès récents obtenus dans l'étude des composés phénoliques du raisin et du vin (P. RIBÉREAU-GAYON, 1959, 1964 et 1968) permettent une extension, aux recherches technologiques, des connaissances fondamentales acquises sur ces substances, essentiellement constituées, dans le cas des vins rouges, par les anthocyanes, pigments rouges, et par les tanins.

Les premières recherches dans ce domaine, effectuées à Bordeaux, ont été décrites dans les thèses de P. SUDRAUD en 1963 et de E. STONESTREET en 1965. Rappelons que ces travaux ont conduit à la notion, tout à fait nouvelle, du rôle prépondérant des tanins dans la couleur des vins rouges, notamment dans le cas des vins vieux. Les anthocyanes rouges provenant du raisin disparaissent au cours de la conservation.

Cette publication constitue la première d'une série dans laquelle nous rassemblerons les études effectuées dans le cadre de la thèse de l'un de nous (MILHÉ, 1969) et celles qui seront effectuées ultérieurement. La nécessité des études d'application est bien mise en évidence par la considération de la faible place que donnent, aux composés phénoliques, les techniques traditionnelles d'élaboration et de conservation des vins, certainement sans rapport avec l'importance de ces substances; en particulier elles sont responsables de toutes les différences entre les vins blancs et les vins rouges.

Cette publication est relative à l'intervention des différentes parties de la grappe dans les composés phénoliques des vins rouges. On sait en

(1) Travail effectué avec le concours du Conseil Interprofessionnel du vin de Bordeaux.

effet que si les anthocyanes proviennent exclusivement des pellicules, les tanins se trouvent dans les pellicules, les pépins et les rafles; on sait également que la présence des rafles influe sur la couleur des vins rouges et communique des goûts tanniques herbacés qui sont jugés défavorables pour la qualité du vin. L'intérêt d'étudier et de chercher à interpréter tous ces phénomènes est évident.

Méthodes expérimentales

Les vins anlysés ont été obtenus à la Cave expérimentale de l'Institut d'Œnologie; ils proviennent de vinifications effectuées, soit en cuves de 5 hl, soit en bonbonnes de 10 l, soit en bouteilles à col large de 1 l.

Les déterminations analytiques comprennent l'indice de permanganate (RIBÉREAU-GAYON et PEYNAUD, 1958), l'intensité colorante et la teinte (SUDRAUD, 1958), la teneur en anthocyanes à l'aide de la méthode utilisant la décoloration par l'acide sulfureux (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1965), la teneur en tanins et le rapport V/LA (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1966); ce rapport traduit, en première approximation, l'état de polymérisation des tanins condensés qui influe de manière prépondérante sur leurs propriétés; plus ce rapport est élevé, moins le tanin est condensé.

C'est au cours de ces recherches que nous avons constaté la difficulté d'obtenir, d'une expérience à une autre, des résultats reproductibles de l'indice de permanganate; nous avons été conduits à rechercher de meilleures méthodes de détermination des composés phénoliques totaux (P. RIBÉREAU-GAYON, 1970) qui seront utilisées dans nos recherches ultérieures.

Intervention des pellicules, des pépins et des rafles dans les composés phénoliques des vins rouges.

Nous avons renouvelé, en 1966, année de bonne maturation et de bonne qualité, une expérience déjà réalisée en 1957 avec le cépage Merlot, analysé et interprété en 1963, dont les résultats ont été publiés par ailleurs (P. RIBÉREAU-GAYON, 1964; STONESTREET, 1965). Cette expérience consiste à étudier la dissolution, dans le jus au cours de la fermentation, des composés phénoliques des différentes parties de la vendange.

La vendange foulée (cépage Malbec) donne, pour 300 ml de jus, 450 g de parties solides (pellicules et pépins simplement égouttés) et 13 g de rafles.

Dans des bouteilles de 1 litre à col large, on réalise les conditions suivantes :

1 — 300 ml de jus,

2 — 300 ml de jus plus 450 g de parties solides égouttées dont on a éliminé les pépins,

3 — 300 ml de jus plus 450 g de parties solides égouttées (pellicules + pépins),

4 — 300 ml de jus plus 450 g de parties solides égouttées, plus 13 g de rafles.

On a cherché à étudier également l'influence propre des rafles et des pépins, en les faisant macérer individuellement dans le jus au cours de la fermentation; dans ces deux cas, il n'y a pas formation d'un chapeau, aussi les phénomènes de macération ne sont pas comparables avec les essais comportant l'intervention des pellicules. Pour cette raison nous n'avons pas cherché à interpréter les résultats obtenus avec ces deux conditions.

Les bouteilles, fermées par des barboteurs, ont été mises à fermenter dans une étuve à 25 °C. La durée de macération était de 10 jours; les vins de goutte et les vins de presse ont été mélangés. Les analyses ont été effectuées en novembre 1966.

Les résultats sont donnés dans le tableau I; les taux des différents composés phénoliques, dans l'échantillon correspondant à la fermentation du jus seul, sont trop faibles pour pouvoir être appréciés avec les méthodes classiques.

En ce qui concerne la couleur, seules les pellicules apportent des anthocyanes. Cependant la présence des pépins et surtout des rafles diminue la teneur en anthocyanes; mais cet apport des pépins et des rafles diminue plus fortement l'intensité colorante que la teneur en anthocyanes. L'interprétation de ces faits importants sera discutée dans un prochain paragraphe.

En ce qui concerne les tanins, leur répartition est la suivante dans l'échantillon 4 du tableau I :

provenant des pellicules, 1,75 g par litre, soit 54 %
provenant des pépins, 0,80 g par litre, soit 25 %
provenant des rafles, 0,70 g par litre, soit 21 %

Ces proportions diffèrent de celles obtenues au cours de l'expérience, effectuée en 1957 (cépage Merlot, 18 jours de macération), précédemment signalée qui donnait :

	Fermentation à 18° C	Fermentation à 28° C
tanin provenant des pellicules,	36 %	45 %
tanin provenant des pépins,	24 %	15 %
tanin provenant des rafles,	40 %	30 %

TABLEAU I

Influence des différentes parties de la grappe sur les composés phénoliques des vins

	Intensité colorante	Teinte	Anthocyanes (g/l)	Tanins (g/l)	V/LA	Indice de permanganate
1 - Jus	—	—	—	—	—	5
2 - Jus + pellicules	1,81	0,39	0,98	1,75	1,05	32
3 - Jus + pellicules + pépins	1,40	0,43	0,94	2,55	1,72	47
4 - Jus + pellicules + pépins + rafles	1,17	0,48	0,85	3,25	2,17	56

On voit donc que différents facteurs interviennent dans la répartition des tanins du vin provenant des différentes parties de la grappe : température de fermentation, nature du cépage, état de maturité, durée de macération... Ce fait est important car on sait que les rafles apportent des polyphénols astringents, possédant des goûts herbacés qui sont défavorables pour la qualité. La considération du rapport V/LA montre bien que la structure des tanins n'est pas la même dans chaque organe de la grappe de raisin; ce rapport est plus élevé dans les échantillons 3 et surtout 4 qu'en 2; tout se passe comme si les pépins et les rafles contenaient des tanins moins polymérisés donc plus astringents. On voit bien ici l'intérêt d'une meilleure connaissance théorique de la structure des tanins condensés et la nécessité de poursuivre les recherches dans ce domaine.

Les chiffres du tableau I montrent en outre que l'intervention des anthocyanes dans l'indice de permanganate est faible par rapport à celle

des tanins; la comparaison des résultats donne, avec le mode opératoire que nous utilisons, un indice de l'ordre de 16 pour une concentration de 1 g par litre de tanin et de 5 à 9 pour une concentration identique d'anthocyanes. Le même résultat avait été démontré par DOURMICHIDZÉ (1955) qui trouve que 1 ml de $KMnO_4$ N/10 oxyde 6,95 mg de malvidine et seulement 5,1 mg de tanin de raisin; la différence serait encore plus grande en considérant les anthocyanes du raisin qui sont des hétérosides (monoglucoside-3 malvidine ou œnine). Cette observation s'explique par la plus grande oxydabilité des tanins condensés, formés à partir de leucocyanidine, qui possèdent de nombreux groupes ortho-dihydroxylés facilement oxydables; de tels groupes sont plus rares parmi les anthocyanes des raisins.

Influence spécifique des rafles sur les composés phénoliques des vins rouges

Nous avons rassemblé dans les tableaux II et III les résultats de différentes expériences concernant l'influence des rafles sur les composés phénoliques des vins rouges; les analyses ont été effectuées quelques mois après les vinifications. Dans tous les cas, les analyses sont effectuées sur le mélange du vin de goutte et du vin de presse. Il est difficile, quelles que soient les précautions prises, d'avoir une extraction toujours identique du vin de presse et on devra en tenir compte dans l'interprétation des résultats.

Sauf dans le cas de la première expérience du tableau II (seule expérience effectuée avec le cépage Merlot), l'apport des rafles au cours de la vinification s'accompagne d'une diminution plus ou moins importante du taux d'anthocyanes. Cependant la baisse de l'intensité colorante, déjà mentionnée par SUDRAUD (1963), n'est pas proportionnelle à la diminution de la teneur en anthocyanes. D'une façon générale, les rafles diminuent plus l'intensité colorante que le taux des anthocyanes dans les cuvaisons courtes; on observe le contraire dans les cuvaisons longues. Nous essaierons d'interpréter, dans le prochain paragraphe, le mécanisme d'intervention des rafles dans la diminution de la couleur.

En ce qui concerne les tanins, leur teneur augmente en présence de rafles dans des proportions variables. Le tanin des rafles représente, dans les vins vinifiés en leur présence, en général de 20 à 30 %. En outre, on retrouve une observation, déjà signalée dans le premier paragraphe, la nature des tanins extraits des rafles est certainement différente et ceci se traduit par un rapport V/LA plus élevé.

TABLEAU II

Influence des rafles sur les composés phénoliques des vins rouges

	Teinte	Intensité colorante	Diminution intensité colorante (%)	Anthocyanes (g/l)	Diminution anthocyanes (%)	Tanins (g/l)	Tanins provenant de rafles (%)	V/LA
1966 - Cépage Merlot, vinification en cuves, macération 8 jours								
sans rafles	0,55	1,41		0,54		2,5		2,0
avec rafles	0,54	1,19	15	0,58		4	28	2,0
1966 - Cépage Cabernet, vinification en cuves, macération 4 jours								
sans rafles	0,42	1,51		0,80		1,7		1,7
avec rafles	0,55	1,11	26	0,69	14	2,1	33	2,1
1966 - Cépage Cabernet, vinification en cuves, macération 20 jours								
sans rafles	0,55	1,39		0,80		4,2		1,7
avec rafles	0,43	1,24	10	0,69	14	4,5	7	2,2
1967 - Cépage Cabernet, vinification en cuves								
sans rafles	0,41	1,35		0,71		1,7		1,7
avec rafles	0,51	1,21	10	0,70	1	2,0	20	2,0

TABLEAU III

Influence des rafles sur les composés phénoliques des vins rouges vinifiés en bouteilles de 1 litre (Température de fermentation 25 °C, cépage Malbec, 1966).

	Teinte	Intensité colorante	Diminution intensité colorante (%)	Anthocyanes (g/l)	Diminution anthocyanes (%)	Tanins (g/l)	Tanins provenant des rafles (%)	V/LA
4 jours de macération								
sans rafles	0,52	1,52		0,63		2,4		1,6
avec rafles	0,56	1,22	20	0,57	9	3,5	31	2,0
8 jours de macération								
sans rafles	0,56	1,62		0,61		3,2		1,8
avec rafles	0,57	1,22	24	0,50	18	3,9	20	2,1
14 jours de macération								
sans rafles	0,51	1,36		0,60		3,5		1,9
avec rafles	0,59	1,33	2	0,54	10	4,5	22	2,5
30 jours de macération								
sans rafles	0,67	1,20		0,39		3,7		2,0
avec rafles	0,67	1,19	1	0,32	19	4,7	22	2,4

L'augmentation des tanins en présence de rafles se traduit par une absorption plus importante à 420 nm; la diminution des anthocyanes entraîne une absorption plus faible à 520 nm. Par conséquent, on explique que les teintes des vins vinifiés en présence de rafles correspondent à des valeurs généralement plus élevées que celles des témoins ce qui entraîne une couleur plus jaune.

Nous n'avons pas envisagé dans notre étude d'influence des rafles dans la protection, vis-à-vis de la casse oxydasique, de la couleur des vins issus de vendange pourrie.

Essai d'explication de l'influence des rafles sur la coloration des vins rouges

La diminution de la couleur sous l'influence des rafles, peut être provoquée d'abord par une dilution due au suc vacuolaire, dilution qui provoque un degré alcoolique et une acidité plus faibles. SUDRAUD (1963) indique 13° 3 et 86 méq par litre pour un vin de vendange éraflée et 12° 7 et 78 méq dans le cas d'un vin provenant de la même vendange non éraflée; ces écarts semblent un maximum et, dans une autre expérimentation (RIBÉREAU-GAYON et RIBÉREAU-GAYON, 1954), nous avons observé des variations à peine perceptibles de l'acidité et une diminution du degré alcoolique de l'ordre de 0,2 à 0,3 pour des vins de 11° 5 environ. Comme le fait remarquer SUDRAUD (1963), cette dilution est certainement insuffisante pour expliquer la totalité du phénomène.

La diminution de l'acidité en présence des rafles s'accompagne d'une augmentation de l'alcalinité des cendres due à une dissolution des cations minéraux des rafles; ces deux phénomènes entraînent une augmentation du pH de 0,2 ou 0,3 (RIBÉREAU-GAYON et RIBÉREAU-GAYON, 1954). Or, on sait qu'aux environs de pH 3 une faible augmentation de pH entraîne une diminution appréciable de la couleur, sans disparition des anthocyanes, par suite de leur transformation en dérivés incolores (P. RIBÉREAU-GAYON, 1959); dans une expérimentation en milieu synthétique, la densité optique à 520 nm varie de 1 à 6, lorsque le pH passe de 3,9 à 2,9. Mais ce facteur physico-chimique, qui influe sur l'intensité colorante, ne peut pas expliquer la diminution du taux des anthocyanes en présence de rafles, puisque les dosages sont effectués après acidification et portent par conséquent sur les formes incolores aussi bien que sur les formes colorées; par contre il explique l'absence de parallélisme entre les variations de l'intensité colorante et de la teneur en pigments.

Pour expliquer la diminution des anthocyanes sous l'effet des rafles, FERRÉ (1957) émet l'hypothèse d'une fixation de ces pigments sur les rafles. On pourrait envisager aussi une réaction chimique avec certains constituants des rafles (SUDRAUD, 1963); par exemple une copolymérisation des anthocyanes avec les tanins est possible théoriquement et elle entraînerait une décoloration des pigments rouges. Nous avons montré, à l'aide d'une expérimentation réalisée en milieu synthétique et décrite dans le paragraphe suivant, que la première hypothèse est conforme à la réalité.

Fixation des anthocyanes sur les rafles

L'expérience est réalisée dans un milieu synthétique contenant 12° d'alcool, 5 g par litre d'acide tartrique et dont le pH est amené à 3,0 par addition d'une solution concentrée de soude.

Nous avons effectué dans un premier temps :

1° une macération de pellicules de raisins Cabernet-Sauvignon dans une solution aqueuse d'HCl à 0,5 %;

2° une macération de 13 g de rafles de Cabernet-Sauvignon dans 50 ml de milieu synthétique, pendant 7 jours à 4° C.

L'expérience comprend les conditions suivantes :

I. — 20 ml de milieu synthétique, plus 5 ml de macération de pellicules;

II. — 20 ml de la macération de rafles (correspondant à 5 g de rafles), plus 5 ml de macération de pellicules;

III. — 20 ml de milieu synthétique plus 5 ml de macération de pellicules; on ajoute 5 g de rafles.

Dans tous les cas le pH est ajusté à 3,3. Les différents échantillons sont maintenus à 4° C pour éviter les moisissures; ils ont été analysés 1 jour et 17 jours après le début de l'expérience. De façon à accentuer les phénomènes, la quantité de rafles mise en œuvre est environ 5 fois supérieure à la proportion existant naturellement dans le raisin.

Les résultats, rassemblés dans le tableau IV, montrent bien que la présence des rafles diminue la teneur en anthocyanes et l'intensité colorante, phénomène qui n'est pas observé en présence de l'extrait de rafles, ces organes interviennent donc par un effet d'adsorption et non par l'intermédiaire d'un de leurs constituants chimiques.

TABLEAU IV

Effet des rafles sur les composés phénoliques, en milieu synthétique.

	Teinte	Intensité colorante	Anthocyanes (g/l)	Tanins (g/l)
I - Témoin :				
1er jour	0,46	0,41		
17e jour	0,50	0,43	0,19	0,7
II - + extrait rafle :				
1er jour	0,55	0,62		
17e jour	0,64	0,59	0,17	6,8
III - + rafle				
1er jour	0,98	0,33		
17e jour	1,66	0,20	0,03	4,0

L'addition d'un extrait de rafle (échantillon II) augmente bien entendu considérablement la teneur en tanins, qui se traduit par une augmentation de l'intensité colorante, liée elle-même à l'augmentation de la densité optique à 420 nm; cette augmentation de l' intensité colorante est sans rapport avec la teneur en anthocyanes qui varie peu et même diminue légèrement par rapport au témoin. L'élévation de la densité optique à 420 nm entraîne une variation de la couleur vers le jaune, donc une augmentation de la teinte, augmentation qui s'accroît en fonction du temps, traduisant une modification des tanins.

En présence des rafles (échantillon III), on observe également une augmentation des tanins, mais elle s'accompagne d'une diminution très importante des anthocyanes et finalement l'intensité colorante diminue; simultanément la teinte évolue fortement vers le rouge-orangé. L'augmentation considérable de la teinte (D 420/D 520) est, dans ce cas, liée plus à la disparition des anthocyanes qu'à l'accroissement des tanins.

Conclusions.

En dehors de l'apport d'anthocyanes, les pellicules constituent la source principale de tanin du vin rouge; les pépins ne jouent pas un rôle prépondérant comme nous l'avions supposé il y a une dizaine d'années à l'issue de nos premières études. L'intervention respective, sur la teneur en tanin, des pellicules (35 à 55 %), des pépins (15 à 25 %) et des rafles (20 à 40 %) dépend de nombreux facteurs tels que la nature des cépages, le temps de macération et la température de fermentation ; lorsque la température augmente la proportion de tanins provenant des pellicules augmente. La nature des tanins condensés, c'est-à-dire leur état de polymérisation, n'est pas la même dans les différentes parties de la grappe.

En outre, la présence de rafles diminue l'intensité colorante et la teneur en anthocyanes; il semble que lors des cuvaisons courtes, les rafles diminuent plus l'intensité colorante que le taux des anthocyanes; au cours des cuvaisons longues on observe le phénomène contraire.

Les rafles agissent sur la couleur en diminuant l'acidité, donc une transformation des formes colorées des molécules d'anthocyanes en formes incolores. Egalement, ces organes diminuent la teneur en anthocyanes par adsorption, hypothèse déjà formulée mais qui n'avait jamais été démontrée; par contre cette diminution n'est pas provoquée par une interaction entre les anthocyanes et certains constituants des rafles.

BIBLIOGRAPHIE

DOURMICHIDZÉ S.V., 1955, **Tanins et anthocyanes des raisins et des vins,** Académie des Sciences d'URSS. Moscou.

FERRÉ L., 1957, **Traité d'Œnologie Bourguignonne**, Institut national des Appellations d'Origine, Paris.

MILHÉ J.C., 1969, **Recherches technologiques sur les composés phénoliques des vins rouges,** Thèse Doctorat de 3e cycle, Bordeaux.

RIBÉREAU-GAYON J. et PEYNAUD E., 1958, **Analyse et Contrôle des Vins,** Béranger, Paris.

RIBÉREAU-GAYON J. et RIBÉREAU-GAYON P., 1954, **Chim. Ind., 72,** 922.

RIBÉREAU-GAYON P., 1959, **Recherches sur les anthocyanes des végétaux. Application au genre Vitis.** Librairie Générale de l'enseignement, Paris.

RIBÉREAU-GAYON P., 1964, **Les Composés phénoliques du raisin et du vin,** Institut national de la Recherche agronomique, Paris.

RIBÉREAU-GAYON P., 1968, **Les composés phénoliques des végétaux,** Dunod, Paris,

RIBÉREAU-GAYON P., 1970, **Chim. anal.** (à paraître).

RIBÉREAU-GAYON P. et STONESTREET E., 1965, **Bull. soc. chim.,** 2649.

RIBÉREAU-GAYON P. et STONESTREET E., 1966, **Chim. anal., 48,** 188.

STONESTREET E., 1965, **Contribution à l'étude des tanins et de la matière colorante des vins rouges,** Thèse Doctorat de 3e cycle, Bordeaux.

SUDRAUD P., 1958, **Ann. Technol. agri.** 7, 203.

SUDRAUD P., 1963, **Etude expérimentale de la vinification en rouge,** Thèse Docteur-Ingénieur, Bordeaux.